

УДК 547.4

ХИМИЯ α -НИТРОЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ*С. Л. Иоффе, Л. М. Леонтьева, В. А. Тартаковский*

Рассмотрены методы синтеза α -нитроэлементоорганических соединений, вопросы установления их строения и элементотропии, а также химические превращения.

Библиография — 177 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1658
II. Методы синтеза	1659
III. Установление структуры	1667
IV. Химические свойства	1681

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы мы являемся свидетелями интенсивного развития химии элементоорганических соединений и нитросоединений. Обобщение результатов этих исследований посвящено значительное число монографий и обзорных статей. Однако до сих пор не делалось попыток рассмотреть с единой позиции химию веществ, в которых как нитро-группа, так и атом элемента связаны с одним и тем же атомом основного скелета молекулы — химию α -нитроэлементоорганических соединений (α -НЭОС).

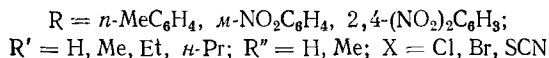
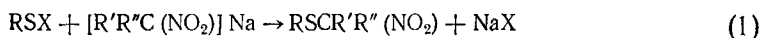
Между тем анализ превращений веществ этого класса несомненно интересен и в теоретическом, и в прикладном плане. Действительно, ряд методов синтеза α -НЭОС представляют собой взаимодействие амбидентного нитроаниона с электрофилом, у которого положительный заряд в основном сосредоточен на атоме элемента. Это может оказаться интересным в плане изучения двойственной реакционной способности. Кроме того, α -НЭОС способны к проявлению элементотропии. Это явление, хорошо известное на примере карбонильных соединений, может быть рассмотрено теперь на новых моделях. С другой стороны, получение α -НЭОС и исследование их свойств позволяет расширить возможности использования как нитро-, так и элементоорганических соединений в органическом синтезе. Имеются указания и о возможности непосредственного использования α -НЭОС в гербицидных и инсектицидных композициях, а также в качестве полупродуктов для синтеза поверхностно-активных, биологически активных, взрывчатых веществ и модификаторов в текстильной промышленности.

В настоящем обзоре обобщены данные по способам синтеза α -НЭОС и рассмотрены главные принципы доказательства их строения и некоторые химические превращения. В нем собрана литература по 1974 год. В обзор не включены данные по α -галогеннитросоединениям, а также некоторые ранние работы, достоверность результатов которых вызывает сомнение.

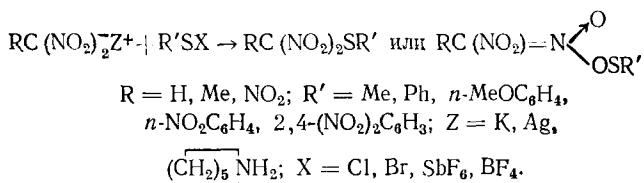
II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

1. Реакция солей нитросоединений
с галогензамещенными элементоорганическими соединениями

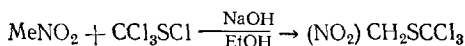
Эта реакция изучена в основном на примерах сульфенирования, силилирования и диэтилборилирования. Соли мононитросоединений реагируют с сульфенилгалогенидами и тиороданидами, образуя α -нитро-сульфиды ^{1, 2}:



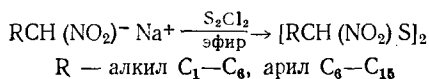
Кроме того образуются также и соответствующие дисульфиды *. Успешно осуществлено сульфенирование анионов полинитросоединений сульфенилгалогенидами и солями сульфения ⁴⁻⁷:



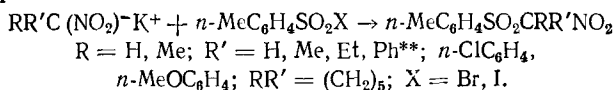
Синтез трихлорметилмеркаптонитрометана ^{8, 9}, очевидно, также является реакцией этого типа:



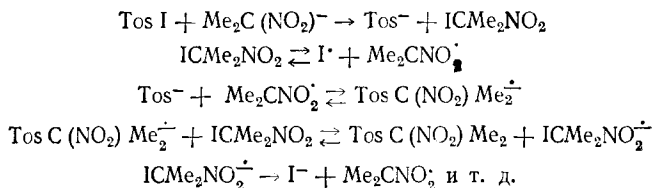
Запатентован способ получения *бис*-(1-нитроалкил)дисульфидов из натриевых солей нитроалканов и однохлористой серы ^{10, 11}:



При взаимодействии солей нитросоединений с хлорангидридами сульфокислот получены нитропроизводные, содержащие окисленную серу. В частности, предлагается удобный способ синтеза α -нитроалкил-*n*-толилсульфонов ¹²:



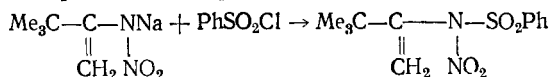
Показано ¹², что эта реакция проходит по анион-радикальному механизму:



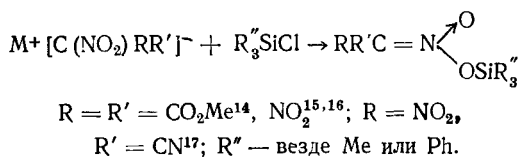
* Подробно реакция (1) рассмотрена на стр. 1682. Полученные в ней $\text{CH}_3\text{CH(NO}_2)\text{SR}'''$ ($R''' = (\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ или $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$) окислялись в соответствующие сульфоны без выделения ³.

** Соль этого нитроалкана вводилась также в реакцию с бензилсульфохлоридом.

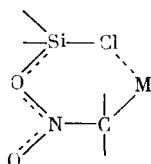
N-Нитросульфамиды можно получить взаимодействием солей нитроаминов с сульфохлоридами, например¹³:



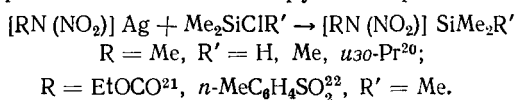
Реакции солей нитросоединений используются и для получения силилнитропроизводных. Однако, в отличие от α -серазамещенных нитросоединений, конечными продуктами в этом случае являются только O-эфиры нитроновых кислот:



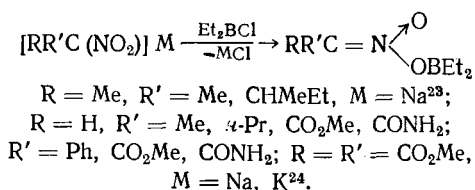
Калиевая соль тринитрометана и натриевая соль диметилнитромалоната не реагируют с триметилхлорсиланом*. На этом основании сделан вывод^{14, 16}, что для силилирования солей нитросоединений триметилхлорсиланом необходимо электрофильное содействие отрыву уходящей группы, возможно, в циклическом переходном комплексе типа



Серебряные соли метилнитроамина, *n*-толуол-N-нитросульфида и O-этил-N-нитроуретана также силилируются триалкилгалогенсиланами:

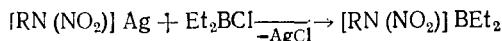


При взаимодействии диэтилборхлорида с солями нитропарафинов и функционально-замещенных нитросоединений в инертных апротонных растворителях выделены или зафиксированы диэтилборные производные соответствующих нитроалканов:

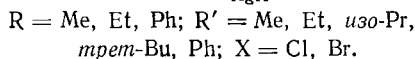
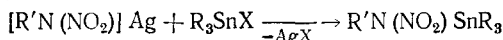


Аналогично, реакцией серебряных солей ряда N-нитроаминов и N-нитроамидов с диэтилборхлоридом получены диэтилборные производные N-нитросоединений^{25, 26}.

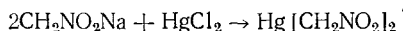
* Имеется сообщение (без каких-либо экспериментальных данных) о том, что при взаимодействии натриевых солей первичных и вторичных нитроалканов «в специфических условиях» образуются α -нитроалкилтриметилсилильные производные¹⁸. Также без экспериментального подтверждения Мансур и Самудио¹⁹ постулируют промежуточное образование триметилсилилового эфира метаннитроновой кислоты при реакции триметилхлорсилана с нитрометаном в пиридине.



Реакция серебряных солей N-нитроаминов с триалкилгалогенидами олова приводит к оловоорганическим производным соответствующих N-нитроаминов²⁷:



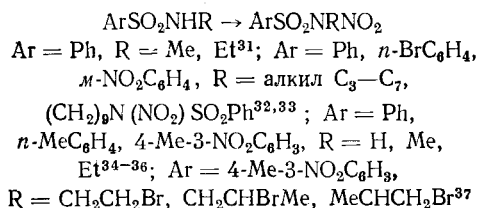
Сулема реагирует с натриевой солью нитрометана, давая ртутную соль нитрометана²⁸⁻³⁰:



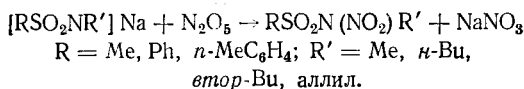
2. Нитрование элементоорганических соединений

Этот метод используется лишь для получения соединений, стабильных к гидролизу и не подвергающихся глубокой окислительной деструкции под действием нитрующих агентов. В литературе описано главным образом нитрование сераорганических соединений, причем применялись как кислотные нитрующие агенты, так и алкилнитраты в присутствии оснований.

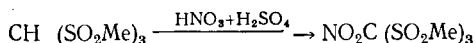
Целый ряд N-нитросульфамидов получен при нитровании арилсульфамидов азотной кислотой или смесью серной и азотной кислот:



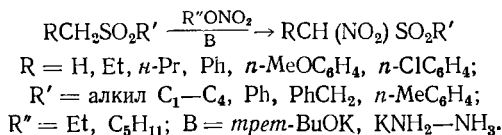
Для нитрования натриевых солей N-алкилсульфамидов использовалась пятиокись азота³⁸:



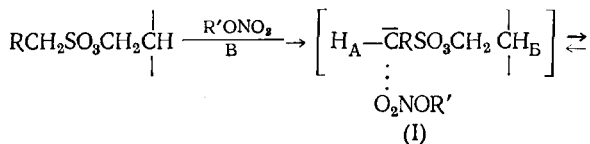
Трис-(Метилсульфонил)метан при обработке смесью азотной и серной кислот дает нитропроизводное с выходом 68%³⁹:

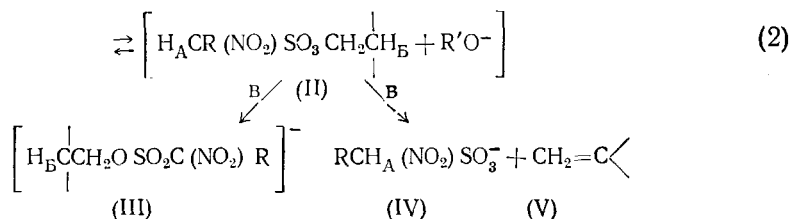


α -Нитросульфоны получают с хорошим выходом нитрованием алкил- и арилсульфонов алкилнитратами в присутствии оснований^{40, 41}:

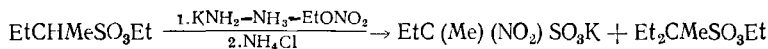


Подробно изучено нитрование сульфонов алкилнитратами в присутствии оснований^{42, 43}, для которого предложена следующая схема:

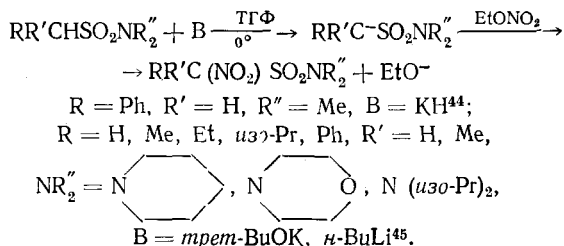




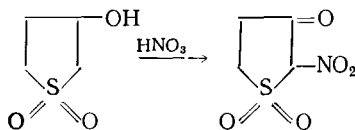
Как видно из схемы, в зависимости от того, какой протон (H_A или H_B) атакуется нуклеофилом B^- , образуется либо нормальный продукт нитрования (III), либо смесь соединений (IV) и (V). Естественно, что состав реакционной смеси определяется структурой радикала $-\text{CH}_2\text{CH}_B$. В соответствии с этим О-неопентилсульфонаты, не содержащие H_B , гладко превращаются в соответствующие нитропроизводные, в то время как при нитровании О-этил- и О-октил-1-бутансульфонатов возникают побочные продукты (калиевая соль 1-нитробутансульфонокислоты и октен-1). При нитровании этил-2-бутансульфоната в полном согласии со схемой (2) вместо ожидаемого этил-2-нитро-2-бутансульфоната с выходом больше 50% была выделена калиевая соль 2-нитро-2-бутансульфонокислоты, а также этил-3-метил-3-пентансульфонат⁴³.



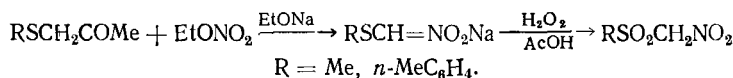
Метод нитрования алкилнитратами применим и для получения N,N-диалкилзамещенных α -нитросульфамидов*:



Иногда процесс нитрования сопровождается частичным окислением или деструкцией исходного сераорганического соединения. Так, при обработке 3-оксисульфонов ациклического или циклического ряда азотной кислотой (при 60–90°) получают соответствующие 2-нитро-3-кетосульфоны, например⁴⁶:

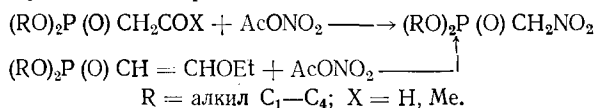


Некоторые β -кетосульфиды при взаимодействии с этилнитратом и последующем окислении превращаются в соответствующие нитрометилсульфоны^{47, 48}:



* В то же время α -нитроалкил-N,N-диалкилсульфамиды не удалось получить нитрованием алкилсульфамидов азотной кислотой или нитрованием винилсульфамидов N_2O_3 ⁴⁴.

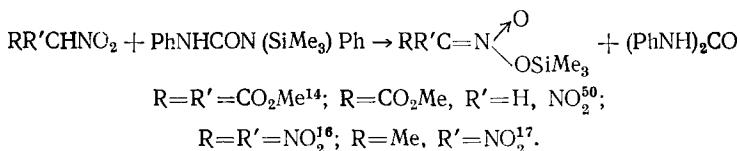
α -Нитроалкилфосфонаты получены при нитровании фосфорилированных альдегидов, кетонов и β -алкоксивинилфосфонатов ацетилнитратом в среде уксусного ангидрида⁴⁹:



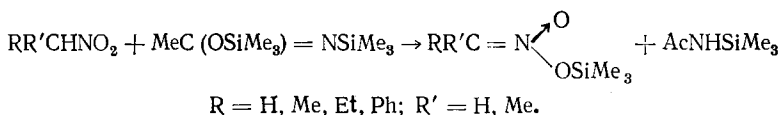
3. Взаимодействие нитросоединений с элементоорганическими производными

Этим способом получены α -НЭОС, включающие целый ряд элементов (Si, Hg, Tl, In, Sn, Pb, В и т. д.).

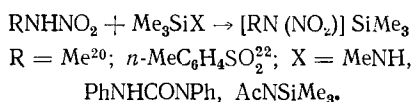
Свободные нитросоединения и нитроамины могут быть просилилированы многими силилирующими агентами. В частности функционально-замещенные нитросоединения и полинитросоединения силилируются в инертных апротонных растворителях N,N'-дифенил-N-триметилсилилмочевинной:



Для силилирования нитропарафинов N,N'-дифенил-N-триметилсилилмочевина оказалась непригодной. В этом случае был использован более сильный донор триметилсилильной группы — N, O-бис-(триметилсилил)ацетамид^{* 17, 52}:



Триметилсилильные производные метилнитрамина и *n*-толуол-N-нитросульфамида образуются при силилировании соответствующих свободных N-нитропроизводных:

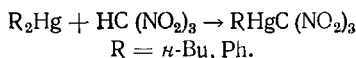


Ловетт⁵³ запатентовал способ синтеза солей легких металлов с тринитрометаном, имеющих общую формулу $MR_n[C(NO_2)_3]_x$ (где M=Li, Be, Mg, B, Al; R — алкил, фенил, аралкил, циклоалкил). Некоторым из них он приписал ковалентную структуру. Эти соединения образуются при взаимодействии алкилов металлов с тринитрометаном или галоген-тринитрометанами. Однако отсутствие экспериментальных данных и доказательств строения полученных соединений заставляют сомневаться в корректности этих результатов.

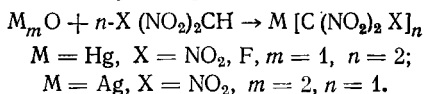
Много внимания было уделено синтезу ртутноорганических нитропроизводных. Арильные и алкильные производные нитрометилртути,

* При силилировании нитрометана N, N'-дифенил-N-триметилсилилмочевинной Клебе⁵¹ выделил бис-триметилсилиловый эфир метазоновой кислоты. Как полагает автор, промежуточным продуктом в этой реакции является триметилсилиловый эфир метанитроновой кислоты.

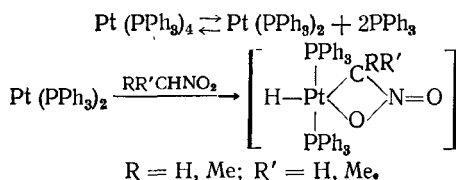
очевидно, крайне нестабильны. Их образование постулируется в работе⁵⁴ при взаимодействии фенилгидроокиси ртути или $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{O}$ с нитрометаном, а также в реакции ртутных диалкилов с продуктом взаимодействия окиси ртути с нитрометаном*. В то же время алкилртутные производные полинитроалканов оказались сравнительно стабильными соединениями^{54, 55}:



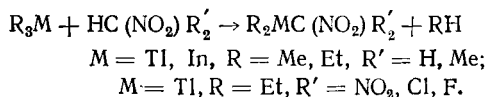
Окиси ртути и серебра являются удобными исходными продуктами в синтезе *бис*-(тринитрометил)ртути⁵⁶⁻⁵⁸, *бис*-(фтординитрометил)ртути⁵⁹ и серебряных производных тринитрометана⁶⁰⁻⁶²:



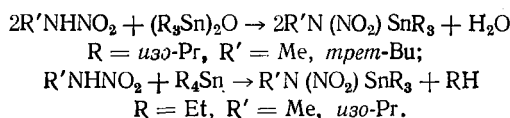
При взаимодействии тетра(трифенилфосфин)платины с нитроалканами предполагается^{63, 64} промежуточное образование α -нитроалкилплатинов:



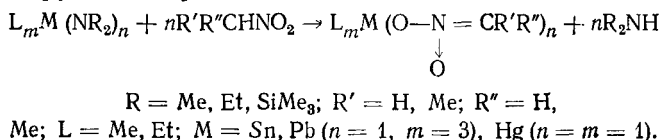
Описано получение α -моонитро-⁶⁵ и α -полинитроалкильных производных таллия^{66, 67}, а также α -моонитроалкильных производных индия⁶⁸:



Реакцией тетраалкилолова или $(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{O}$ с первичными нитроаминами получены с хорошими выходами оловоорганические производные нитраминов²⁷:



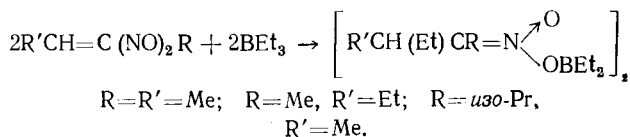
Показано⁶⁹⁻⁷¹, что некоторые элементоорганические производные аминов реагируют с нитросоединениями**:



Триэтилбор реагирует с α -нитроолефинами, давая диэтилборные эфиры алканнитроновых кислот⁷³:

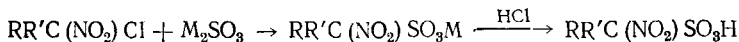
* Описанная Петуховым³⁰ фенил(нитрометил)ртуть в действительности является фульминатом фенилртути⁵⁴: $\text{PhHgOH} + \text{MeNO}_2 \rightarrow [\text{PhHgCH}_2\text{NO}_2] \rightarrow \text{PhHgONC} + \text{H}_2\text{O}$.

** Ранее при реакции (диалкиламино)триалкилолова с нитрометаном были выделены продукты неуставленного строения⁷².



4. Замещение галогена в галогеннитросоединениях

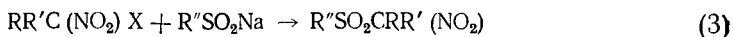
Первый синтез α -НЭОС из галогеннитросоединения был проведен в 1872 г., когда из хлорпикрина и сернистокислого калия была получена нитрометандисульфоновая кислота $NO_2CH(SO_3H)_2$ ⁷⁴. Образование этого продукта, по-видимому, вызвано тем, что один из атомов хлора проявляет свойства «положительного» галогена. Взаимодействие хлорнитросоединений с сернистокислыми натрием или аммонием успешно использовалось и для получения солей других сульфокислот^{44, 75}:



Здесь $M=K, NH_4$; R и $R'=H$, алкилы, циклоалкилы, C_6H_5 , гетероциклические радикалы.

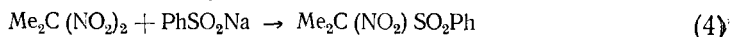
Изучалось взаимодействие хлор- и бромпикринов с меркаптопроизводными тиазола и тиодиазола^{76, 77}, с алифатическими и ароматическими меркаптанами⁷⁸, а также с сульфидами щелочных металлов и гидросульфидом натрия⁷⁹. В этих реакциях предполагалось промежуточное образование производных ортоэфиров тритионитромуравьиной кислоты $(RS)_3CNO_2$ или меркаптопроизводных типа $(HS)_3CNO_2$. Взаимодействие бром- или дибромнитрометана, а также бром- или дибромнитроэтана с арилмеркаптанами в щелочной среде проходит аналогичным образом⁸⁰. Однако промежуточные серусодержащие α -нитропроизводные не выделялись и не были охарактеризованы⁷⁶⁻⁸⁰.

Галогеннитропарафины с успехом использовались для получения α -нитросульфонов^{1, 81-84}:

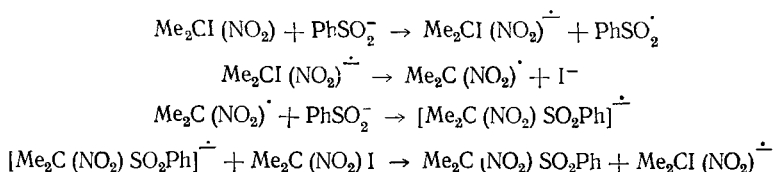


R и $R'=H$, алкилы C_1-C_3 , $(CH_2)_4$, $(CH_2)_5$, $(CH_2)_6$; $R'=Ph$, $n-MeC_6H_4$, $n-BrC_6H_4$, нафтил; $X=Cl, Br, I$.

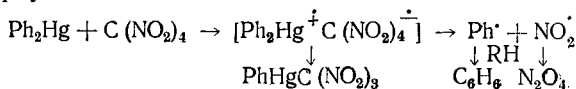
Интересно отметить, что в роли галогена в полинитросоединениях может выступать одна из нитрогрупп⁸⁴:



Корнблум и сотр. показали⁸⁴, что реакции (3) и (4) проходят по анион-радикальной схеме:



В результате одноэлектронного окисления дифенилртути тетра-нитрометаном или галогентринитрометанами в среде растворителей различной полярности (CH_3CN , сульфолан, $CHCl_3$) образуется фенил-тринитрометилртуть⁸⁵:



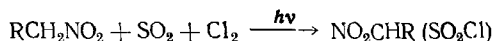
Отмечалось, что трифенилфосфин реагирует с бромнитроалканами с промежуточным образованием бромидов α -нитроалкилфосфония, причем различные авторы по-разному трактуют дальнейшие превращения этих продуктов^{80, 86-89}.

Триалкилфосфиты и диалкилгалогенфосфиты, очевидно, образуют с галогеннитроалканами нестабильные продукты типа $\begin{array}{c} >P-O-N= \\ || \quad \diagup \\ O \quad O \end{array}$ $=CRR'$ ⁹⁰, однако никаких доказательств структуры нестабильных нитропроизводных не приведено^{80, 89-90}.

5. Другие методы синтеза α -НЭОС

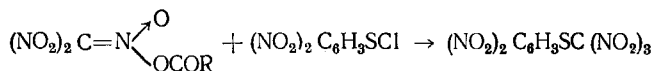
Кроме рассмотренных выше известны и другие реакции, приводящие к образованию α -НЭОС. Так, нитрометан и нитроциклогексан сульфурются комплексами серного ангидрида с дихлорэтаном, пиридином и диоксаном⁹¹. Выход продуктов сульфирования незначителен.

При фотохимическом сульфохлорировании алифатических нитро-соединений C_1-C_{10} получены хлорангидриды α -нитроалкансульфо-кислот⁹²:

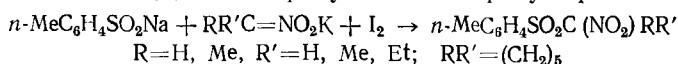


Однако авторы не приводят физических констант выделенных продуктов, а попытки повторить эту реакцию окончились неудачей⁴⁴.

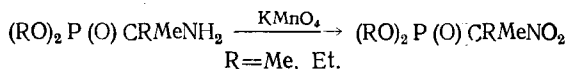
Ациловые эфиры динитрометаннитроновой кислоты при взаимодействии с 2,4-динитросульфенилхлоридом превращаются в 2,4-динитрофенил-тринитрометилсульфид⁹³:



При реакции *n*-толуолсульфината натрия с калиевыми солями нитро-парафинов и йодом в ДМФА образуются α -нитросульфоны⁴²:

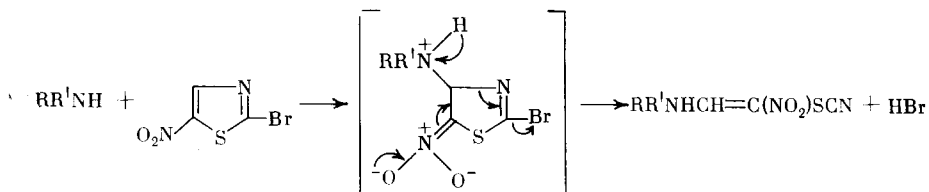


Окисление α -аминоизоалкилфосфонатов оказалось простым методом синтеза α -нитроизоалкилфосфонатов⁴⁹:

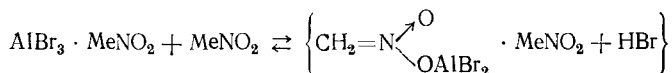


Серебряные соли полинитроалканов получают из других солей этих соединений действием нитрата серебра^{60, 94-97}.

Установлено, что пространственно затрудненные вторичные алифатические амины раскрывают цикл замещенного нитротиазола, давая 1-нитро-2-диалкиламиновинилтиоцианаты⁹⁸:



В некоторых работах постулируется образование нестабильных α -НЭОС. В частности, образование продуктов такого рода предполагается при взаимодействии нитрометана с трехбромистым алюминием⁹⁹:

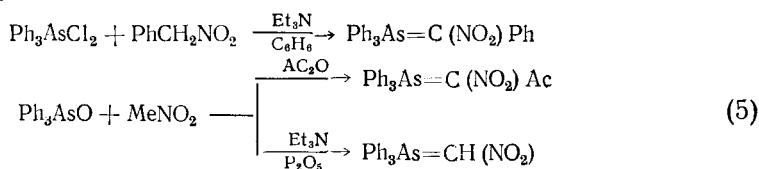


При взаимодействии четыреххлористого олова с нитрометаном в среде первичных аминов предполагают образование смеси продуктов $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{NO}_2)_n\text{Cl}_{4-n}$ ($n=1, 2, 3$)¹⁰⁰.

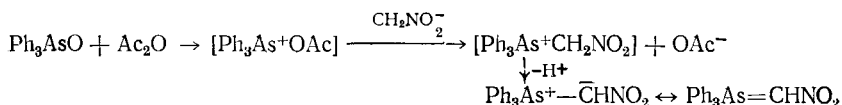
При присоединении некоторых радикалов к аниону ацинитрометана зафиксированы следующие анион-радикалы¹⁰¹: $\text{O}_3\text{SCH}_2\text{NO}_2^-$, $\text{SCH}_2\text{NC}_2^-$, $\text{O}_3\text{PCH}_2\text{NO}_2^-$, $\text{O}_2\text{P}(\text{H})\text{CH}_2\text{NO}_2^-$ и $\text{O}_2\text{AsCH}_2\text{NO}_2^-$.

6. Синтез α -нитроилидов

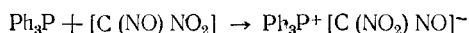
α -Нитроилиды трифенилмышьяка были получены по следующим реакциям^{102, 103}:



Для реакции (5) предлагается следующая схема¹⁰³:



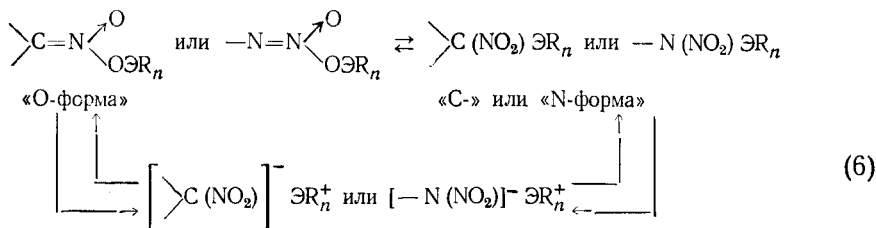
Аналогичные α -нитроилиды фосфора оказались нестабильными соединениями¹⁰². Продукт распада триметилсилилового эфира динитрометаннитроновой кислоты $[\text{C}(\text{NO})\text{NO}_2]$ фиксировался в виде илида с трифенилфосфином¹⁶:



При взаимодействии диметилсульфоксида с динитрометаном в присутствии уксусного ангидрида получен соответствующий α, α -динитроилид серы: $\text{Me}_2\text{S}^+ - \text{C}^- (\text{NO}_2)_2$ ¹⁰⁴.

III. УСТАНОВЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ

В настоящее время элементотропия известна для многих классов органических соединений. Поэтому любое α -НЭОС в принципе может существовать в виде равновесной таутомерной смеси:



Естественно, что присутствие в α -НЭОС той или иной формы и положение равновесия (6) определяется как природой элемента, так и структурой нитрофрагмента. Кроме того, нужно принимать во внимание, что выделенное α -НЭОС может оказаться либо кинетически, либо термодинамически выгодным продуктом. В большинстве случаев, характер выделяемого продукта строго не установлен*.

В свете изложенного химические превращения α -НЭОС или способ их синтеза не являются критерием при установлении их структуры и, в лучшем случае, лишь позволяют зафиксировать одну из форм α -НЭОС. Поэтому только комплексное изучение α -НЭОС физико-химическими методами способно привести к установлению их строения. Подтверждение структуры α -НЭОС проводится сравнением их спектральных характеристик с аналогичными характеристиками модельных соединений. Однако такие аналогии нужно строить весьма осторожно, учитывая, что введение элемента в α -положение к NO_2 -группе само по себе способно в заметной степени исказить свойства модели. Естественно, что выбор способа доказательства структуры α -НЭОС определяется природой элемента, соседствующего с нитрогруппой. Многие литературные данные по этому вопросу кажутся некорректными и требуют критического рассмотрения.

1. Физико-химические методы

В последние годы опубликованы сообщения об исследовании строения α -НЭОС методами УФ-, ИК- и ЯМР спектроскопии. Значительно реже встречаются работы с использованием ЯГР, масс-спектрометрии и ЯКР.

а) Электронные спектры поглощения

Для полинитросоединений и α -функционально-замещенных нитросоединений характерно резкое отличие УФ-спектров анионов, О-производных (алкиловых эфиров соответствующих нитроновых кислот) и истинных нитросоединений^{105, 106}, что можно использовать для определения строения производных от них α -НЭОС. В то же время для мононитропарафинов и N-нитроаминов различия между УФ-спектрами анионов и О-производных в сильной степени нивелируются, и поэтому применение метода УФ-спектроскопии для определения структуры α -НЭОС, полученных на их основе, затруднено.

Хараш и Камерон³ приписали 2-хлорэтил- и *n*-толил-1-нитроэтилсульфонам структуру истинных нитросоединений, показав, что их УФ-спектры в коротковолновой области близки к УФ-спектру нитроэтана. В УФ-спектрах сульфидов общей формулы $\text{RC}(\text{NO}_2)_2\text{SR}'$ ($\text{R}=\text{H}$, Me , NO_2 ; $\text{R}'=\text{H}$, Me , 2,4- $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$, *n*- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, *n*- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$) в области 290—320 нм отсутствует интенсивный максимум поглощения, характерный для алкиловых эфиров замещенных нитрометаннитроновых кислот^{6, 7}. Это обстоятельство позволяет отнести названные выше полинитроалкилсульфиды к С-нитропроизводным. В то время при изменении сульфенилирующего реагента выделены другие продукты, которым по данным УФ-спектров приписана структура О-производных⁷.

Электронные спектры поглощения использовались для исследования триалкилсилильных производных алифатических нитросоединений. Эти продукты можно рассматривать как эфиры нитроновых кислот,

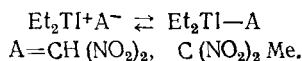
* Продукты сульфенилирования моно- и полинитросоединений являются кинетически выгодными, поскольку их структура зависит от природы сульфенилирующих реагентов, а также от условий процесса^{2, 7}.

поскольку в УФ-спектрах $RR'C=N(O)OSiMe_3$ имеется характерный максимум поглощения ($\lambda_{\max}=240$ нм для R и $R'=H$ или алкил^{17, 52}; $\lambda_{\max}=265-315$ нм для R и $R'=CO_2Me$, NO_2 , CN ^{14-16, 50}, $lg \epsilon=3,7-4,0$), совпадающий с максимумом поглощения в соответствующих эталонных алкиловых эфирах нитроновых кислот¹⁰⁷⁻¹⁰⁹.

В УФ-спектрах диэтилборных производных нитроалканов имеется максимум с $\lambda=228-235$ нм (ϵ 10200—10700)^{23, 73}, что не противоречит предлагаемой для них структуре диалкилборных эфиров нитроновых кислот.

Для ряда α -НЭОС по величине коэффициента молярной экстинкции определялась степень ионизации в растворах. В частности, показано, что в малополярных растворителях бис-(тринитрометил)ртуть построена ковалентно^{110, 111}. Ее комплексы в зависимости от природы лиганда могут быть либо С-производными, либо ионными соединениями^{112, 113}. бис-(Фтординитрометил) ртуть практически не ионизирована в растворителях различной полярности (ДМФА, MeCN, ацетон, спирт)¹¹¹. Полагают^{60, 114, 115}, что в некоторых апротонных растворителях серебряные соли полинитроалканов также построены ковалентно*.

Тринитрометилные производные диэтилталлия полностью ионизированы как в протонных, так и в апротонных растворителях, а для диэтилталлиевых производных — гем-динитроалканов в растворителях с низкой ионизирующей способностью авторы⁶⁷ предполагают существование равновесия между ионной и ковалентной формами:



Известны¹⁰³ УФ-спектры α -нитроилидов трифенилмышьяка. В УФ-спектре $Ph_3As=CH(NO_2)$ имеются три максимума (в скобках даны значения $lg \epsilon$): 223 нм (4,39); 265 нм (3,76); 298 нм (3,81). УФ-спектр $Ph_3As=C(NO_2)COMe$ имеет два максимума: 222 нм (4,40) и 315 нм (4,06).

б) ИК- и КР-спектры α -НЭОС.

Метод ИК- и КР-спектроскопии позволяет устанавливать структуру α -НЭОС не только в растворах, но и в кристаллическом состоянии. По ИК-спектрам производных нитропарафинов можно сделать строгий выбор между структурами истинных нитросоединений и анионов или О-эфиров нитроновых кислот^{109, 117-119}. В истинных нитропарафинах полоса ν_{as} группы NO_2 лежит в области 1530—1560 cm^{-1} , в то время как валентное колебание связи $C=N$ находится в интервале 1585—1620 cm^{-1} **. В КР-спектрах нитропарафинов обычно ν_{as} группы NO_2 проявляется как деполаризованная линия слабой интенсивности, в то время как $\nu_{C=N}$ видна как сильная поляризованная полоса. На этом основании можно сделать вывод, что метод ИК-спектроскопии позволяет отличить С-производные α -НЭОС от эфиров нитроновых кислот или ионных соединений***. В то же время выбор между α -элементоорганическими О-производными нитропарафинов и ионными структурами на основании ИК-спектров затруднен.

* Нильсон¹¹⁶ приводит ряд ссылок на получение ковалентнопостроенных солей тяжелых металлов, однако эти сведения нельзя рассматривать как вполне достоверные.

** Этот вывод нельзя распространять на производные нитрометана¹¹⁷.

*** Можно полагать, что под влиянием электроположительных элементов (В, Si, Sn и т. д.) ν_{as} группы NO_2 будет дополнительно сдвигаться в низкочастотную область, что должно облегчить идентификацию α -НЭОС.

При введении в молекулу нитропарафина в α -положение к NO_2 -группе функциональных электроотрицательных заместителей, в том числе и NO_2 -групп, происходит сдвиг полосы ν_{as} группы NO_2 в область высоких частот^{119, 120}, и в то же время может иметь место низкочастотный сдвиг валентного колебания связи $\text{C}=\text{N}$ в O -алкиловых производных (см. например,¹⁴). В результате области $\nu_{\text{as, NO}_2}$ и $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ перекрываются и уже нельзя по ИК-спектрам сделать четкие разграничения между C - и O -производными таких нитросоединений (в том числе и для α -НЭОС). Можно полагать, что между этими структурами сохранится различие в КР-спектрах, однако этот вопрос пока экспериментально не исследован. С другой стороны, для функционально-замещенных α -НЭОС можно сделать методом ИК-спектроскопии однозначный выбор между ионной и ковалентной структурами, поскольку имеются весьма существенные различия в ИК- и КР-спектрах соответствующих нитросоединений и их солей¹¹⁷.

В ИК-спектрах силиловых эфиров алкилзамещенных нитроновых кислот полоса $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ расположена в области $1617\text{--}1622\text{ см}^{-1}$, что отличается на $40\text{--}60\text{ см}^{-1}$ от ν_{as} группы NO_2 в соответствующих нитроалканах. Полоса $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ интенсивно проявляется и в КР-спектрах продуктов^{17, 52}. При введении в метаннитроновую кислоту электроотрицательных заместителей полоса $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ смещается в коротковолновую область ($1595\text{--}1605\text{ см}^{-1}$) и практически совпадает с $\nu_{\text{as, NO}_2}$ в соответствующих нитросоединениях. Для некоторых силильных производных функционально-замещенных нитросоединений обнаружена интенсивная полоса $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ в КР-спектрах^{14, 15, 17, 50}.

Авторы¹²¹ показали, что ИК- и КР-спектры триалкилметаллнитронов общей формулы $\text{R}_3\text{MON}(\text{O})=\text{CR}'\text{R}''$ ($\text{R}=\text{Me}$, Et , $n\text{-Bu}$, $\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$, Me ; $\text{R}'=\text{H}$, $\text{R}''=\text{Me}$; $\text{M}=\text{Sn}$, Pb) почти тождественны ИК- и КР-спектрам солей соответствующих нитросоединений, и на этом основании отвергли для этих продуктов структуру C -производных. Анализируя спектры веществ, у которых $\text{R}=\text{Me}$, авторы установили, что фрагмент MC_3 имеет симметрию D_{3h} .

В ИК-спектрах диэтилборных эфиров диалкилзамещенных метаннитроновых кислот полоса валентного колебания $\text{C}=\text{N}$ -связи проявляется при $1630\text{--}1645\text{ см}^{-1}$ ^{23, 73}. ИК-спектр диэтилборного производного метилового эфира α -нитропропионовой кислоты свидетельствует о том, что в этом соединении атом бора связан донорно-акцепторной связью с кислородом карбонильной группы²⁴; это приводит к смещению $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ больше чем на 150 см^{-1} в область низких частот. В то же время в диэтилборных производных амидов α -нитрокислот координация бора с карбонильной группой, по-видимому, отсутствует, и атом бора координирован с азотом амидной группы²⁴.

В ИК-спектрах ртутных солей нитрометана¹²², тринитрометана^{110, 123, 124} и многих комплексов ртутной соли тринитрометана¹¹² отсутствуют полосы, характерные для анионов нитросоединений, и всем этим продуктам приписывается структура C -производных. В то же время ИК-спектры кристаллических полинитрометильных производных таллия^{68, 67} и серебра^{60, 114, 115} почти не отличаются от ИК-спектров калиевых солей тех же нитросоединений. Это свидетельствует об ионной структуре указанных продуктов. Однако нужно отметить, что в некоторых растворителях, судя по данным ИК-спектров, серебряные соли полинитроалканов не ионизированы⁶⁰.

В ИК-спектрах α -нитроалкилсульфонов^{40, 43, 84, 125} и α -полинитроалкилсульфидов⁶ присутствуют полосы, характерные для ковалентно построенных истинных нитросоединений. В ИК-спектрах нитроилидов

мышьяка общей формулы $(C_6H_5)_3As=C(NO_2)R$ (где $R=H, COCH_3$) полосы NO_2 и $C=O$ -групп сдвинуты в низкие частоты (ν_{s, NO_2} 1208 cm^{-1} , ν_{as, NO_2} 1395 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ 1595 cm^{-1} ¹⁶³). Имеются также спектральные данные для трихлормеркаптопроизводных арилгидразонов нитроформальдегида⁸ и для тиоцианатов общей формулы $R'RNCH=C(NO_2)SCN$ ($R, R'=n-C_3H_7$, *изо*- C_3H_7 , $C_6H_5CH_2$, $(CH_2)_5$, $(CH_2)_7$ и др.)⁹⁸.

С помощью ИК-спектроскопии для производных алкилнитроаминов можно в принципе сделать выбор между О-, N-формами и ионными соединениями. Известно, что в ИК-спектрах первичных и вторичных N-нитроаминов имеются полосы ν_{s, NO_2} 1310—1340 cm^{-1} и ν_{as, NO_2} 1510—1550 cm^{-1} (для вторичных нитраминов) и 1570—1590 cm^{-1} (для первичных нитраминов)^{117, 126, 127}. В то же время ИК-спектры О-алкильных производных алкилнитроаминов характеризуются двумя интенсивными полосами при 1240—1260 cm^{-1} и 1545—1570 cm^{-1} ¹²⁸. При наличии двух пространственных изомеров коротковолновая полоса расщепляется, причем ее коротковолновое плечо соответствует *цис*-изомеру О-производного¹²⁹. Анионы алкилнитроаминов характеризуются полосой $\nu_{s, N-NO_2}$ в области 1400—1500 cm^{-1} ¹²⁷. Таким образом, очевидно, что ионные структуры производных нитроаминов легко отличить по ИК-спектрам от ковалентных, выбор между О- и N-формами можно сделать по полосе ν_s группы NO_2 . Однако следует учитывать, что положение характерных полос в ИК-спектрах производных нитроаминов существенно зависит от условий снятия спектра*; поэтому следует обращать особое внимание на то, чтобы сопоставлялись ИК-спектры образцов, снятых в близких условиях.

Из общих соображений можно ожидать, что характеристические полосы О-форм и ионных структур α -НЭОС не будут существенно отличаться от соответствующих полос в аналогичных алкильных производных, в то время как введение элемента в N-форму в α -положение к NO_2 -группе может значительно сдвинуть полосы ν_s и ν_{as} группы NO_2 .

В соответствии с этим показано, что О-триалкилсилильные производные метилнитроамина характеризуются интенсивными полосами при 1250—70 и 1550—60 cm^{-1} ^{20, 130}. В то же время в N-триалкилсилильных производных метилнитрамина полоса ν_{as, NO_2} проявляется в области 1500—1510 cm^{-1} , т. е. сдвинута больше чем на 70 cm^{-1} в низкие частоты по сравнению с метилнитроамином**. Можно отметить, что в этих соединениях сдвиг ν_{s, NO_2} в низкочастотную область значительно меньше. Эта полоса проявляется в триалкилсилильных производных метилнитроамина около 1300 cm^{-1} ^{20, 130}. Аналогично в пиридиновом комплексе диэтилборилметилнитроамина полоса ν_{as} группы NO_2 сдвинута в низкие частоты по сравнению с метилнитроамином примерно на 100 cm^{-1} ²⁵.

Для оловоорганических производных алкилнитроаминов общей формулы $R'N(NO_2)SnR_3$ (R — алкил, фенил; R' — алкил) предлагают²⁷ структуру N-производных с атомом олова, координированным с кислородом NO_2 -группы. В ИК-спектрах этих соединений в области 1550 cm^{-1}

отсутствуют полосы колебания $N=N \overset{O}{\parallel} O$ —, равно как и полосы, характерные для солей первичных нитроаминов со щелочными металлами***. Триметилсилильному производному *n*-толуол-N-нитросульфамида при-

* В растворителях ν_{as, NO_2} сдвигается в область высоких частот, а $\nu_{s, N-NO_2}$ солей, напротив, в область низких частот.

** Спектры триалкилсилильных производных метилнитроамина снимались в CH_2Cl_2 .

*** Однако, по данным ИК-спектров, для этих продуктов нельзя полностью исключить ионную структуру.

писана структура О-производного, так как в его ИК-спектре отсутствовала полоса $\nu_{\text{с, NO}_2}$ (1280—1290 см^{-1}), характерная для N-алкилнитросульфамидов, и в то же время имелись полосы, присущие эталонному О-изопропильному производному N-нитро-*п*-толуолсульфамида²².

в) ЯМР-спектроскопия α -НЭОС

При исследовании структуры α -НЭОС в растворах этот метод, по-видимому, наиболее информативен, однако до настоящего времени он применялся недостаточно широко, причем главным образом использовался метод ПМР. Для анализа элементоорганических производных алифатических нитросоединений обычно рассматривают значения химических сдвигов протонов (δ_{H}), связанных с α - и β -углеродными атомами

(по отношению к NO_2 -группе), константы $J_{\text{Э-Н}}$ во фрагменте $\text{Э}-\overset{\text{NO}_2}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{H}$,

а также δ_{H} протонов, связанных с элементом. Основные данные по ПМР-спектроскопии α -НЭОС, производных алифатических нитросоединений, содержатся в табл. 1. Здесь же приводятся соответствующие характеристики модельных нитросоединений. Видно, что сигналы протонов, связанных с α - и β -углеродными атомами в эфирах нитроновых кислот и солях нитропарафинов сдвинуты в слабые поля по сравнению с аналогичными сигналами в соответствующих С-нитропроизводных.

Можно полагать, что введение в С-форме в α -положение к NO_2 -группе элемента с электроотрицательностью меньшей, чем электроотрицательность водорода (Pb, Sn, Hg, Tl, Si, B) приведет к сдвигу сигналов соответствующих протонов в сильные поля¹³¹, в то время как введение таких фрагментов в О-форму или тем более в ионную структуру не должно существенно изменять δ_{H} рассматриваемых протонов по сравнению с модельными соединениями. Вследствие этого должно быть легко по данным ПМР отличить ковалентно-построенные С-производные α -НЭОС от соответствующих О-производных, если они включают Pb, Sn, Hg, Tl, Si или B, что подтверждается данными табл. 1. Соединения №№ 1—24 являются О-производными и поэтому в большинстве из них сигналы протонов при α - и β -углеродных атомах сдвинуты в слабые поля в сравнении с отвечающими им нитросоединениями*. Продукту № 4 авторы⁶⁵ приписывают структуру С-производного, однако, судя по δ_{CH_2} -протонов и некоторым другим признакам, этот продукт безусловно является О-производным.

Введение в α -положение к NO_2 -группе элементсодержащих фрагментов, электроотрицательность которых больше электроотрицательности водорода, должно сдвигать сигналы α - или β -протонов в слабые поля¹³¹. В соответствии с этим сигналы этих протонов в α -нитроалкилсульфонах^{40, 44, 45, 84, 125} и сульфонатах⁴³ значительно сдвинуты в слабые поля относительно сигналов аналогичных протонов в нитросоединениях и почти совпадают по величине δ_{H} с сигналами α - и β -протонов в О-алкильных производных близких нитроновых кислот. В спектрах С-производных α -НЭОС, включающих Tl, Hg и некоторые другие элементы, должна проявляться константа спин-спинового взаимодействия между элементом и α - или β -протонами¹³⁸. Отсутствие такой константы для соединений №№ 2, 4, 6, 11 и 13 (табл. 1) позволяет окончательно исключить для них структуру С-производных.

Изучена⁷¹ зависимость величины δ_{H} $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ от природы элемента, с которым она связана. Оказалось, что δ_{H} $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ в соединениях

* Аномально низкий δ_{CH_2} продукта № 9 отмечают сами авторы работы⁷¹.

ТАБЛИЦА 1

Данные спектров ПМР α -НЭОС

№ п/п	Соединение*	δ , м. д.**		Ссылка	Моделное соединение	δ , м. д.	Ссылка
		CH=N или CH—NO ₂	CH ₂ C=N или CH ₃ C—NO ₂				
1	R ₃ PbON(O)=CH ₂ ; R=Me, Et	5,4—5,5	—	71	CH ₃ NO ₂	4,28	133
2	R ₃ SnON(O)=CH ₂ ; R=Me, Et	5,5—5,6	—	71	[CH ₂ NO ₂] [—] в H ₂ O	5,83	133
3	Me ₃ SiON(O)=CH ₂	5,55	—	52, 132			
4	Et ₂ HgCH ₂ (NO ₂)***	5,35	—	65			
5	R ₃ PbON(O)=CHCH ₃ ; R=Me, Et	5,7	1,7—1,9	71	CH ₃ CH ₂ NO ₂	1,48 (CH ₃); 4,38 (CH ₂)	134
6	R ₃ SnON(O)=CHCH ₃ ; R=Me, Et	5,96	1,83	71	[CH ₃ CHNO ₂] [—]	1,73 (CH ₃); 6,14 (CH)	133
7	Me ₃ SiON(O)=CHCH ₃	6,05	1,84	52, 132	CH ₃ CH=N(O)OCH ₃	1,9 и 1,8 (CH ₃)	
8	Et ₂ BON(O)=CHCH ₃ ****	6,95	2,0	24		5,9 и 6,2 (CH)	135
9	Me ₃ PbON(O)=C(CH ₃) ₂	—	1,35	71	(CH ₃) ₂ CHNO ₂	1,57 (CH ₃); 4,58 (CH)	134
10	Et ₂ PbON(O)=C(CH ₃) ₂	—	1,95	71			
11	R ₃ SnON(O)=C(CH ₃) ₂ ; R=Me, Et	—	1,9	71			
12	Me ₃ SiON(O)=C(CH ₃) ₂	—	1,9	5, 132			
13	EtHgON(O)=C(CH ₃) ₂	—	1,95	71			
14	Et ₂ BON(O)=C(CH ₃) ₂ *****	—	2,1	23			
15	Me ₃ SiON(O)=CHPh	6,74	—	52, 132			
16	Et ₂ BON(O)=C(CH ₃) ₃ Ph	—	2,49	24			
17	Me ₃ SiON(O)=CHBr	6,96	—	132			
18	Me ₃ SiON(O)=CH(CO ₂ Me)	6,33	—	50, 132	CH ₂ (NO ₂)CO ₂ CH ₃	5,35 (CH ₂)	24
19	Et ₂ BON(O)=CH(CO ₂ Me)	6,82	—	24	CH(CH ₃)(NO ₂)CO ₂ CH ₃	1,75 (CH ₃); 5,15 (CH)	24
20	Et ₂ BON(O)=C(CH ₃)(CO ₂ Me)	—	2,1	24	CH(NO ₂)(CH ₃)CONH ₂	1,7 (CH ₃); 5,45 (CH)	24
21	Et ₂ BON(O)=CH(CONH ₂)	6,85	—	24	CH(CO ₂ Me)=N(O)OCH ₃	6,43 и 6,79 (CH)	136
22	Et ₂ BON(O)=C(CONH ₂)CH ₃	—	2,13	24			
23	Me ₃ SiON(O)=CHNO ₂	8,25	—	50, 132	CH ₂ (NO ₂) ₂	6,1	134
24	Me ₃ SiON(O)=C(CH ₃)NO ₂	—	2,55	132	CH ₃ CH(NO ₂)	2,18 (CH ₃); 6,28 (CH)	134
25	Ph ₃ As=CH(NO ₂)	7,6	—	103	CH ₂ =CH(NO ₂)	7,12 (CH)	137

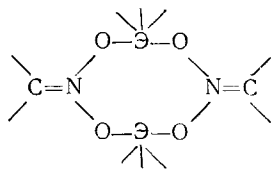
* Раствор в CCl₄ при 20° или 35°.** Здесь и далее во всех ЯМР-спектрах химические сдвиги приведены в шкале δ . Для δ_H , δ_{13C} , δ_{29Si} эталон TMS; для δ_{14N} и δ_{15N} эталон CH₃NO₂; для δ_{11B} эталон Et₂O·BF₃.*** Раствор в ацетонитриле, структура приведена по данным авторов ⁶⁵.**** Раствор в CH₂Cl₂ при —20°, продукт имеет структуру димера.

***** Продукт имеет структуру димера.

№№ 2, 6, и 11 в точности соответствует $\delta_{\text{H}} \text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{—O—}$ и значительно отличается от $\delta_{\text{H}} \text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{—C}$. Однако к таким аналогиям нужно подходить осторожно, так как введение очень электроотрицательных и анизотропных NO_2 -группировок может исказить картину.

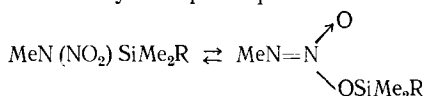
Интересно, что для α -НЭОС, приведенных в табл. 1, не наблюдается неэквивалентность α - и β -протонов относительно фрагмента $\text{C}=\text{N} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O—} \end{smallmatrix}$,

хотя для соответствующих О-алкиловых производных такая неэквивалентность проявляется весьма характерно. Для триалкилсилильных производных усреднение сигналов α - и β -протонов объясняют быстрым обменом R_3Si -группы между двумя атомами кислорода фрагмента $\text{O—N} \rightarrow \text{O}^{132, 139}$, а для триалкилоловянных и свинцовых эфиров нитроновых кислот⁷¹ это вызвано образованием симметричных димерных структур*:



Для диэтилборных производных нитропарафинов усреднение сигналов происходит также из-за возникновения устойчивых димеров^{23, 73}, а в случае диалкилборных эфиров карбметокси- и карбамидометаннитроновых кислот в реакционной смеси присутствует лишь один *цис*-изомер эфира нитроновой кислоты. Это вызвано координацией атома бора по функциональной группировке²⁴. В диэтилборном эфире *бис*-(карбметокси) метаннитроновой кислоты зафиксирован методом ПМР быстрый внутримолекулярный перенос диэтилборного фрагмента от одной карбметоксильной группы к другой и определены некоторые кинетические параметры этого процесса²⁴.

Спектры ПМР α -НЭОС производных N-нитроаминов не позволяют сделать для этих соединений выбор между О- и N-формами, так как области δ_{H} в соответствующих модельных соединениях перекрываются³⁷. Однако с помощью метода ПМР изучены динамические процессы в таких α -НЭОС и установлено, что в триалкилсилильных производных метилнитроамина имеется таутомерное равновесие^{20, 130}:



С повышением температуры и в ряду заместителей R: *трет*-Bu \gg *изо*-Pr $>$ Me $>$ H положение этого равновесия заметно смещается в сторону О-формы.

Гетероядерный магнитный резонанс к настоящему времени использовался главным образом для анализа органосилильных и диэтилборных производных нитросоединений и нитраминов (см. табл. 2). Из табл. 2 следует, что сигналы α - ^{13}C в алифатических моонитросоединениях находятся в более сильных полях, чем сигналы ^{13}C в соответствующих им солях и О-алкильных производных. На основании литературных данных можно полагать, что, как и в спектрах ПМР, замена протона в α -положении к NO_2 -группе на элемент с меньшей электроотрицательностью должна вызвать диамагнитный сдвиг сигнала α - ^{13}C ¹⁴², в то время

* См. стр. 1676 и 1679.

Данные спектров ЯМР ^{13}C α -НЭОС (при 20°)

№ п/п	Соединение	$\delta_{^{13}\text{C}}$, м. д.				Ссылка	Молярное соединение	$\delta_{^{13}\text{C}}$, м. д.		Ссылка
		Me—Si или BEt	α_c	β_c	Прочие сигналы			α_c	β_c	
1	$\text{MeCH}=\text{N}(\text{O})\text{OSiMe}_3$	—0,9	109,8	11,4	—	132	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	69,3	11,5	140
2	$\text{Me}_2\text{C}=\text{N}(\text{O})\text{OSiMe}_3$	—0,2	118,3	18,0	—	132	$[\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)]^-$	115,7	—	139
3	$\text{MeC}(\text{NO}_2)=\text{N}(\text{O})\text{OSiMe}_3$	—0,7	уширен	14,7	—	132	$(\text{CH}_3)_3\text{CHNO}_2$	78,4	20,0	141
4	$(\text{MeO}_2\text{C})_2\text{C}=\text{N}(\text{O})\text{OSiMe}_3^*$	—1,7	114,2	158,8	51,9	132, 139	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)_2$	109	14,1	140
5	$\text{MeO}_2\text{CC}=\text{N}\rightarrow\text{O}$	—	111,7	170,1 158,1	57,4 52,9	24	$(\text{CH}_3\text{OCO})_2\text{CHNO}_2$	88,2	160,7	139
6		8,1	103,0	171,8	56,0	24	$(\text{CH}_3\text{OCO})_2\text{C}=\text{N}(\text{O})\text{OCH}_3$	111,8	158,5 159,5	139
7		8,0	111,5	170,9	55,8 10,2	24	$[(\text{CH}_3\text{OCO})_2\text{C}(\text{NO}_2)]^-$	111,7	164,6	139
8		8,7	105,8	168,9	—	24	$\text{CH}_3\text{OCOCH}_2\text{NO}_2$	74,9	161,4	24
9		8,7	112,4	167,2	10,2	24	$\text{CH}_3\text{OCOCH}(\text{CH}_3)\text{NO}_2$	80,4	164,2	24
10	$(\text{O})_2\text{Hg}[\text{C}(\text{NO}_2)_3]_2$	—	151,8	—	—	112, 113	$\text{CH}_2(\text{NO}_2)\text{CONH}_2$	78,8	168,7	24
11	$\text{MeN}(\text{NO}_2)\text{SiMe}_2\text{R}$	0(—3)	34—35	—	—	130	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CONH}_2$	80,4	164,2	24
12	$\text{MeN}=\text{N}(\text{O})\text{OSiMe}_2\text{R}$	0(—3)	39—40	—	—	130	$\text{HC}(\text{NO}_2)_3$	113,5	—	141
13	$\text{MeN}(\text{NO}_2)\text{BEt}_2^{**}$	8,4	38,2	—	—	25	$[\text{C}(\text{NO}_2)_3]^-$	149	—	140
14	$\text{MeN}=\text{N}(\text{O})\text{OBet}_2^{**}$	7,2	40,0	—	—	25	$\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_3$	128	—	133
15	$\text{MeN}(\text{NO}_2)\text{BEt}_2\cdot\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	6,9 8,7	40,2 36,5	—	125,3 140,4 143,7	25	CH_3NHNO_2	31,7	—	133

* При -80° углерод $\text{C}=\text{O}$ дает два сигнала с разностью значений δ , равной 1,45 м. д., а углерод OCH_3 — два сигнала с разностью 0,73 м. д.** При -60° в CH_2Cl_2 .

как замена алкила в О-производном на элементсодержащий фрагмент не должна существенно отразиться на $\delta_{\alpha-^{13}\text{C}}$. Тогда по сигналу от α -углеродного атома можно различать О- и С-производные α -НЭОС, построенные ковалентно (отличить О-производные от ионных структур оказывается труднее). Из табл. 2 видно, что это справедливо для соединений №№ 1—9. Однако сигнал $\alpha-^{13}\text{C}$ от соединения № 10, которое, судя по данным УФ-спектроскопии, является С-производным^{112, 113}, находится в значительно более слабых полях, чем сигнал $\alpha-^{13}\text{C}$ для тринитрометана или тринитроэтана. Поэтому можно полагать, что для интерпретации структур α -НЭОС, производных полинитросоединений, предлагаемый критерий неприменим.

Следует отметить еще некоторые особенности спектров ЯМР ^{13}C α -НЭОС. Во-первых, на примере соединения № 4 зафиксирована температурная зависимость спектра, свидетельствующая о быстром обмене Me_2Si -группы между двумя атомами кислорода фрагмента $\text{O}-\text{N} \rightarrow \text{O}$. Во-вторых, анализ спектров ЯМР ^{13}C диэтилборных производных нитросоединений показывает, что в соединениях №№ 5—7 атом бора координируется с кислородом карбонильной группы. Это вызывает парамагнитный сдвиг сигнала $^{13}\text{C}=\text{O}$ больше чем на 10 м. д. В соединениях №№ 8 и 9, где бор связан комплексной связью с азотом NH_2 -группы, парамагнитный сдвиг сигнала $^{13}\text{C}=\text{O}$ значительно меньше.

Для силильных и диэтилборных производных метилнитроамина в спектрах ЯМР ^{13}C характерно четкое отличие сигналов $^{13}\text{CH}_3-\text{N}$ для случаев N- и О-производных^{25, 130}. Спектры ЯМР ^{14}N α -НЭОС, производных нитропарафинов и функционально-замещенных нитросоединений, обычно позволяют надежно отличать друг от друга С- и О-продукты, построенные ковалентно. Во-первых, сигналы фрагмента $\text{O}-\text{N} \rightarrow \text{O}$ О-производных значительно уширены по сравнению с сигналами NO_2 -группы в С-продуктах; во-вторых, они заметно сдвинуты в сильные поля. Однако, как показывает сравнение $\delta^{14}\text{N}$ и N^{15} в $\text{Hg}[\text{C}(\text{NO}_2)_3]_2$

(С-продукт) и в $\text{C}(^{15}\text{NO}_2)_2=^{15}\text{N} \begin{array}{c} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OAc} \end{array}$, при накоплении нитрогрупп

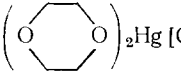
эта разница химических сдвигов нивелируется⁹³. Нужно отметить, что по спектрам ^{14}N без дополнительных исследований в случае α -НЭОС, производных нитропарафинов трудно отличить О-производные от ионных структур.

Как видно из табл. 3, в О- и N-элементоорганических производных метилнитроамина $\delta^{14}\text{N}$ заметно отличаются для NO_2 - и $\text{O}-\text{N} \rightarrow \text{O}$ -групп, причем природа элемента существенно не отражается на величинах δ . Полуширина линии NO_2 -группы значительно меньше таковой для фрагмента $\text{O}-\text{N} \rightarrow \text{O}$. Для анализа лабильных соединений целесообразно использовать ЯМР ^{15}N при низкой температуре. Для триметилсилильного и диэтилборного производных *n*-толуол-N-нитросульфида структура О-продуктов выбрана на том основании, что сигнал ^{14}N фрагмента $\text{O}-\text{N} \rightarrow \text{O}$ в спектрах этих α -НЭОС очень уширен.

Весьма плодотворным при выяснении структуры α -НЭОС может оказаться анализ спектров ЯМР на ядрах входящих в них элементов. К настоящему времени такие исследования проводились с триалкилсилильными и диэтилборными производными нитросоединений и нитроаминов. Сравнение спектров ЯМР ^{29}Si силильных эфиров нитроновых кислот (соединения №№ 2 и 3, табл. 4) со спектрами триалкилсилильных производных соответствующих оксимов подтверждает, что в эфирах нитроновых кислот кремний не является 5-ти координационным.

ТАБЛИЦА 3

Данные спектров ЯМР ^{14}N α -НЭОС

№ п/п	Соединение	$\delta_{^{14}\text{NNO}_2}$ или N(O)O м, д., (полуширина, гц)	Ссылка	Модельное соединение	$\delta_{^{14}\text{NNO}_2}$ или N(O)O м, д. (полуширина, гц)	Ссылка
1	MeCH=N(O)OSiMe_3	-83 ± 5 (270 ± 20)	132	EtNO_2	12 ± 1 (30)	143
2	$\text{Me}_2\text{C=N(O)OSiMe}_3$	$-97 \pm$ (550 ± 30)	132	$[\text{MeCHNO}_2]^-$	$-60,5 \pm 20$	140
3	$(\text{MeOCO})_2\text{C=N(O)OSiMe}_3$	уширен	132	Me_3CHNO_2	24 (38)	143
4	$\text{MeC(NO}_2)_2\text{=N(O)OSiMe}_3$	-12 ± 2 (NO_2) -74 ± 8 (350 ± 50)	132	$[\text{Me}_2\text{CNO}_2]^-$	-79 ± 5	140
5	$\text{Hg [C(NO}_2)_3]_2$	-25 ± 1 (24 ± 2)	112, 113	$[\text{MeOCO}]_2\text{CHNO}_2$	-16 ± 4 (220 ± 15)	139
6	 $_2\text{Hg [C(NO}_2)_3]_2$	$-23,6 \pm 1$ (67 ± 3)	112, 113	$[(\text{MeOCO})_2\text{CNC}_2]^-$	-31 ± 5 (230 ± 20)	139
				$(\text{MeOCO})_2\text{C=N(O)OMe}$	-70 ± 5 (290 ± 20)	139
7	$\text{MeN(NO}_2)_2\text{SiMe}_2\text{R}$	$-25,0$	130	$\text{Me}_2\text{CH(NO}_2)_2$	-11 ± 1 (28)	144
8	$\text{MeN=N(O)OSiMe}_2\text{R}$	$-55,0$	130	$[\text{MeC(NO}_2)_2]^-$	$-22,5 \pm 1$	140
9	$\text{MeN(NO}_2)_2\text{BEt}_2^*$	-20 ± 3	25	$\text{HC(NO}_2)_3$	$-33,5$ (11)	143
10	MeN=N(O)OBEt_2^*	-49 ± 1	25	$\text{CH}_3\text{C(NO}_2)_3$	$-26,0$	133
11	$\text{MeN(NO}_2)_2\text{BEt}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$-21 \pm 1,5$	25	$[\text{C(NO}_2)_3]^-$	-28 ± 1	133
	$\text{MeN(NO}_2)_2\text{BEt}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^*$	$-15,8$	25	$\text{C(}^{15}\text{NO}_2)_2\text{=}^{15}\text{N(O)OAc}$	$-35,6$ и $-31,8$	93
12	$n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N=N(O)OSiMe}_3$	уширен	22	MeNHNO_2	$-23,2 \pm 0,5$	133
13	$n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N=N(O)OBEt}_2$	уширен	22	$[\text{MeN(NO}_2)]^-$	$-26,3 \pm 1,0$	133
				$n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NRNO}_2$	-40 ± 2 (60 ± 10)	22
				R=H, алкил		
				$n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N=N(O)OPr-изо}$	уширен	22

* Данные ЯМР ^{15}N при -50° , за эталон принимали $\text{EtO}_2\text{CNH(}^{15}\text{NO}_2)$ ($\delta = -41$ м. д.)

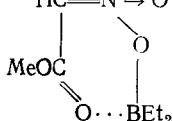
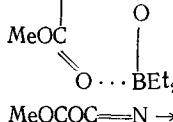
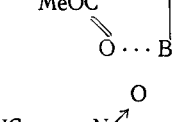
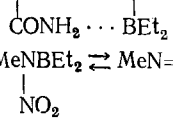
ТАБЛИЦА 4

Данные спектров ЯМР ^{29}Si α -НЭОС 132

№ п/п	Соединение	$\delta_{29\text{Si}}$, м. д.	№ п/п	Соединение	$\delta_{29\text{Si}}$, м. д.
1	$\text{MeCH}=\text{N}(\text{O})\text{OSiMe}_3$	22,6	6	$\text{MeN}=\text{N}(\text{O})\text{OSiMe}_2\text{R}$ ($\text{R}=\text{Me}$, <i>трет</i> -Bu)	28—30
2	$\text{Me}_2\text{C}=\text{N}(\text{O})\text{OSiMe}_3$	21,1		Модельное соединение $\text{Me}_2\text{C}=\text{NOSiMe}_3$	21,2 33,8
3	$(\text{MeOCO})_2\text{C}=\text{N}(\text{O})\text{OSiMe}_3$	32,7			
4	$\text{Me}(\text{NO}_2)\text{C}=\text{N}(\text{O})\text{OSiMe}_3$	32,2			
5	$\text{MeN}(\text{NO}_2)\text{SiMe}_2\text{R}$ ($\text{R}=\text{Me}$, <i>трет</i> -Bu)	13—15			

ТАБЛИЦА 5

Данные спектров ЯМР ^{11}B α -НЭОС

№ п/п	Соединение	$\delta_{11\text{B}}$, м. д.	Ссылка
1	$[\text{Me}_2\text{C}=\text{N}(\text{O})\text{OBet}_2]_2$	12,0	23
2	$[\text{Me}(\text{CHMeEt})\text{C}=\text{N}(\text{O})\text{OBet}_2]_2$	13,6	23
3	$\text{HC}=\text{N} \rightarrow \text{O}$ 	15,8	24
4	$\text{MeC}=\text{N} \rightarrow \text{O}$ 	16,7	24
5	$\text{MeOCOC}=\text{N} \rightarrow \text{O}$ 	15,9	24
6		12,8	24
7	$\text{MeNBet}_2 \rightleftharpoons \text{MeN}=\text{N}(\text{O})\text{OBet}_2^*$	54	25
8	$\text{MeN}(\text{NO}_2)\text{Bet}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	5,0	25
9	$n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{N}(\text{O})\text{OBet}_2^*$	43,0	22

* При -20° .

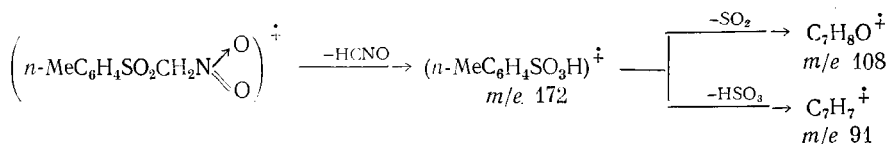
Как видно из табл. 4 (соединения №№ 5 и 6), в случае триалкилсилильных производных нитроаминов области значений δ_{Si} для N- и O-форм резко разграничены.

Спектры ЯМР ^{11}B для ряда α -НЭОС (табл. 5) позволяют установить гибридизацию атома бора в этих соединениях.

В работе ¹⁴⁵ приведены данные спектров ЯМР ^{19}F для ряда комплексов бис(фтординитрометил)ртути.

г) Масс-спектрометрия.

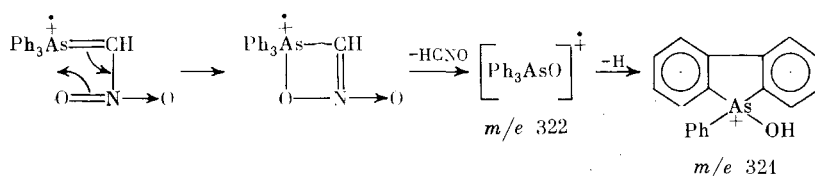
Исследованы масс-спектры α -нитросульфонов общей формулы $n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{RR}'$ ($R=\text{H}$, Me; $R'=\text{H}$, Me, Et, Ph, $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $n\text{-MeOC}_6\text{H}_4$) ^{12, 84}. Если R или $R'=\text{H}$, то в масс-спектре присутствует интенсивный пик m/e 172 ($\text{C}_7\text{H}_8\text{SO}_3^+$). Ниже в качестве примера приведена фрагментация нитрометил-*n*-толилсульфона:



В масс-спектре бензил- α -нитробензилсульфона зафиксирован катион тропиллия ¹².

По мнению Лорберта и Ланге ⁷¹, масс-спектры $R_3\text{Sn}$ -, $R_3\text{Pb}$ - и $R\text{Hg}$ -производных нитропарафинов (R — алкил) подтверждают предложенную для этих соединений структуру эфиров нитроновых кислот, так как в них отсутствуют пики NO_2 и NO . Масс-спектры триалкилсвинцовых, оловянных ⁷¹ и диэтилборных ^{23, 73} производных нитропарафинов указывают на димерную структуру этих продуктов. Последнее обстоятельство позволяет исключить для этих соединений солевые структуры.

α -Нитроилиды мышьяка под электронным ударом претерпевают следующую фрагментацию ¹⁰³:



д) ЯГР- и ЯКР-спектроскопия.

Метод ЯГР позволяет расшифровывать структуру твердых образцов, содержащих олово. Лорберт и сотр. ¹²¹ показали, что триалкилоловянные эфиры алканнитроновых кислот имеют структуру тригональной бипирамиды с пятикоординационным оловом. N-Триалкилоловянные производные алкилнитрамина также включают олово, координированное по NO_2 -группе ²⁷.

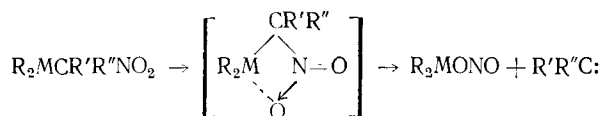
По мнению авторов работ ^{66, 68}, данные ЯКР ^{35}Cl для диэтилталлиевого производного хлорнитрометана и ЯКР ^{115}In диалкилиндиевых производных нитроалканов показывают, что они являются C-производными, в которых имеет место внутримолекулярная координация металла по кислороду нитрогруппы. Однако исследование таллийорганических производных некоторых нитросоединений другими физико-химическими методами не подтверждает этот вывод (см. стр. 1672).

2. Установление структуры α -НЭОС с помощью химических превращений

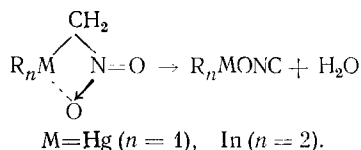
Некоторые химические превращения α -НЭОС могут дать сведения об их строении. В первую очередь нужно упомянуть о реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения, позволившей ранее зафиксировать ряд алкиловых эфиров нитроновых кислот¹⁴⁶. Однако О-ациловые эфиры нитроновых кислот не вступают в эту реакцию⁹³, что не дает возможности рассматривать ее как общую для всех О-производных нитросоединений.

К настоящему времени только триалкилсилиловые эфиры нитроновых кислот вводились в 1,3-диполярное циклоприсоединение с олефинами, поэтому возможность фиксации таким путем О-производных α -НЭОС пока исследована весьма приблизительно. (Подробнее эта реакция рассмотрена в главе IV).

Предполагают^{65, 66, 68}, что для С-производных α -НЭОС, содержащих атомы элементов с вакантными *d*-орбиталями, возможна внутримолекулярная координация, которая приводит к выбросу соответствующего карбена и образованию нитрита.



Однако образование в этом процессе карбенов строго не подтверждено, а с другой стороны, строение исходных нитропроизводных (в особенности диэтилталлиевого производного нитрометана) вызывает большое сомнение. Поэтому выделение нитритов типа R_2MONO не может служить строгим доказательством существования соответствующих α -НЭОС в С-форме. Все сказанное выше относится и к реакции образования фульминатов из элементоорганических производных нитрометана. Авторы^{54, 68} полагают, что эта реакция — характерное превращение С-производных нитросоединений, связанное с внутримолекулярной координацией атома ртути или индия:



В то же время Лорберт и Ланге⁷¹ обнаружили, что метилртутное производное нитрометана, являющееся эфиром нитроновой кислоты, также легко образует фульминат метилртути*.

Полагают², что при реакции солей первичных нитроалканов с 2,4-динитробензолсульфенилхлоридом образуются О-производные, которые затем перегруппировываются в С-продукты или же претерпевают ряд химических превращений. Для отличия α -нитросульфидов от соответствующих О-производных авторы предлагают использовать следующие реакции¹: 1) обработка щелочью с последующим окислением; при этом α -нитросульфиды не претерпевают каких-либо изменений, а соответ-

* В принципе названные выше элементоорганические производные нитросоединений могут существовать в виде таутомерной равновесной смеси, причем одна из форм будет присутствовать в столь незначительном количестве, что не сможет достоверно фиксироваться физико-химическими методами. Однако в равновесной смеси именно эта форма может быть ответственной за превращение в нитрит или фульминат.

ствующие нитроновые эфиры должны были бы распадаться; 2) окисление; при этом α -нитросульфиды переходят в соответствующие сульфоны, а О-производные должны были бы расщепляться по связи S—O*.

Для α -НЭОС, производных N-нитроаминов, химические превращения, позволяющие отличить N-форму от О-производных, неизвестны. В качестве возможных реакций такого рода можно указать на пробу Франшимоны¹⁴⁷, которая успешно применялась как качественный способ нахождения различных нитроаминов. Кроме того известно, что действие 40%-ной серной кислоты на некоторые О-алкильные производные N-нитроаминов приводит к быстрому выделению закиси азота¹⁴⁸. Однако не ясно, насколько эта реакция эффективна и специфична для О-форм α -НЭОС.

Идентифицируя α -НЭОС по химическим превращениям, следует учитывать, что многие α -НЭОС весьма гидролитически нестабильны (см. стр. 1684), и поэтому для их анализа нельзя использовать реагенты с подвижным атомом водорода.

Приведенный выше материал позволяет сделать ряд общих выводов о строении α -НЭОС, производных алифатических нитросоединений и N-нитроаминов. Структура α -НЭОС зависит от природы элемента и нитрофрагмента. Производные ртути, фосфора и серы как правило являются истинными нитросоединениями, в то время как для производных бора и особенно кремния характерно образование эфиров нитроновых кислот. Таллиевые и индиевые производные нитропарафинов вопреки мнению авторов⁶⁵⁻⁶⁸ также являются эфирами нитроновых кислот. Можно отметить, что α -НЭОС, производные от мононитросоединений, в своем огромном большинстве существуют в О-форме. Введение электроотрицательных заместителей к атому углерода, несущему NO₂-группу, увеличивает вклад ионных структур.

Поскольку большинство α -НЭОС вероятнее всего не являются кинетически выгодными продуктами, нельзя связывать их строение с направлением атаки содержащего элемент фрагмента по амбидентному нитроаниону. Сведения о строении элементоорганических производных нитроаминов и нитроамидов недостаточны для сколько-нибудь значительных обобщений, однако и в этих случаях выделяемые соединения являются термодинамически выгодными продуктами.

Интересно отметить, что триалкилсилиловые и диэтилборные производные алкилнитроаминов^{20, 25, 130} являются таутомерной смесью N- и О-форм, в которой присутствуют оба структурных изомера в сравнимых количествах. В то же время пиридиновый комплекс диэтилборного производного метилнитроамина является индивидуальной N-формой²⁵.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Вначале будут рассмотрены свойства, являющиеся общими для большинства α -НЭОС.

1. Термораспад

В целом α -НЭОС менее термостабильны, чем соответствующие им нитросоединения или их соли; как правило, О-производные менее термостабильны, чем их С- или N-аналоги.

а) Термораспад О-производных α -НЭОС.

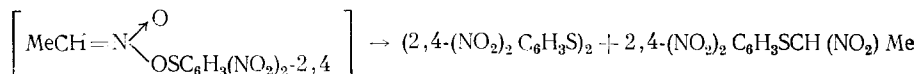
Схемы распада О-форм α -НЭОС отличаются от перегруппировок О-алкиловых эфиров нитроновых кислот¹⁰⁸. Характер распада α -НЭОС и его конечные продукты зависят от природы нитрокомпонента и эле-

* Подробнее о реакциях О- и С-производных см. стр. 1686, 1691.

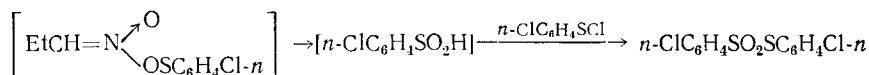
мента. Полагают², что путь распада эфиров нитроновых кислот типа

$\left[\text{RCH}=\text{N} \begin{array}{c} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OSr} \end{array} \right]$ определяется структурой арильного радикала.

Если $\text{Ar} = 2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ или $3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, то О-производные перегруппировываются в нитроалкиларилсульфиды и разлагаются на нитроарилдисульфиды. Например:

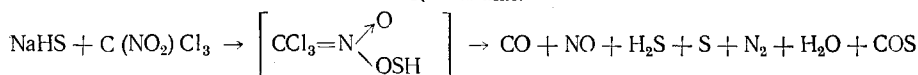
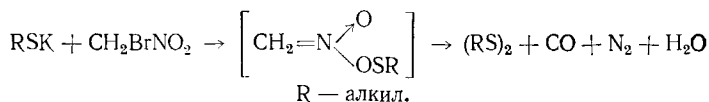


Если же $\text{Ar} = n\text{-хлорфенил}$, то авторы² фиксируют совсем иные продукты распада:

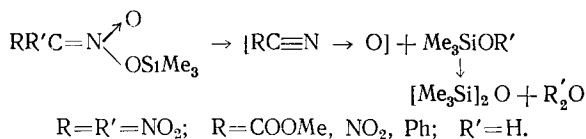


О-тиенилпроизводные полинитроалканов также термически нестабильны⁷.

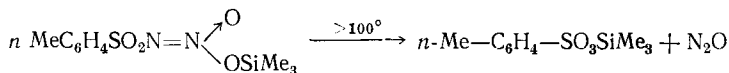
В реакциях калиевых или натриевых солей меркаптанов или гидросульфида натрия с галогеннитрометанами⁷⁶⁻⁸⁰ очевидно образуются неустойчивые О-меркаптопроизводные алканнитроновых кислот, которые, распадаясь, дают смесь продуктов:



Триалкилсилиловые эфиры нитроновых кислот распадаются по другой схеме^{15-17, 50}:

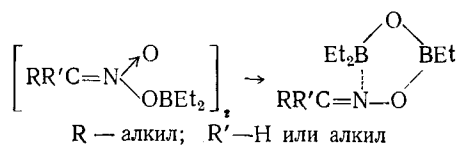


Если $\text{R}'=\text{H}$, то параллельно проходит гидролиз нитроновых эфиров триметилсиланолом. О-триметилсилильное производное *n*-толуол-N-нитросульфида при нагревании разрушается аналогичным образом²²:



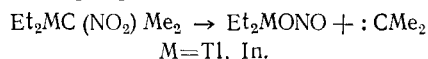
Триалкилсилильные производные метилнитроамин при комнатной температуре нестабильны, но путь их распада не изучен²⁰.

Диэтилборные производные алканнитроновых кислот как в твердом виде, так и в растворах перегруппировываются, образуя новую гетероциклическую систему — 2,5,5-триэтил-4-алкилиден-1,3-диокса-4-аза-2,5-диборапентан^{23, 24}:



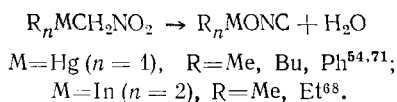
б) *Превращение некоторых α -НЭОС в нитриты или в фульминаты.*

Некоторые α -НЭОС превращаются в соответствующие нитриты^{65, 68}:

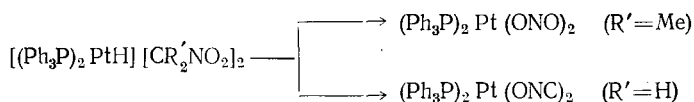


Механизм этой перегруппировки уже обсуждался ранее (см. стр. 1680).

Диэтилталлиевые производные галогеннитроалканов разлагаются с образованием как нитритов, так и диэтилгалогенидов таллия⁶⁶. В частности, $\text{Et}_2\text{TlCH}(\text{NO}_2)\text{Cl}$ и $\text{Et}_2\text{TlCH}(\text{F})\text{NO}_2$ быстро переходят в нитрит диэтилталлия, в то время как $\text{CF}_2(\text{NO}_2)\text{TlEt}_2$ образует фторид диэтилталлия⁶⁶. Сходным образом проходит превращение алкилртутных и диалкилиндиевых производных нитрометана в соответствующие фульминаты*:

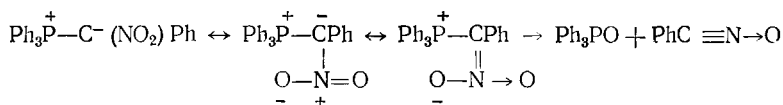


Бек и Шерп^{63, 64} полагают, что в приведенной ниже реакции образуются платиновые производные нитрометана и нитроалканов, которые быстро переходят в соответствующие фульминаты или нитриты:

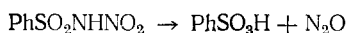
в) *Распад элементоорганических С-производных нитросоединений и N-производных нитроаминов.*

Как правило, соединения, для которых твердо установлена структура С-производных, стабильны при обычных температурах.

Исследованы термические превращения α -нитроилидов фосфора, очень напоминающие реакцию Виттига¹⁰².



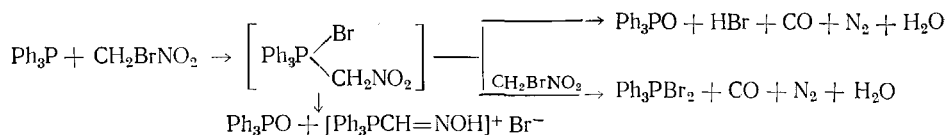
Термический распад элементоорганических N-производных нитроаминов почти не изучался. Известно, что оловоорганические производные нитроаминов стабильны при температурах ниже 150°²⁷. N-Нитрофенилсульфамид при нагревании разлагается с выделением закиси азота³⁴:

г) *Распад гипотетических α -НЭОС.*

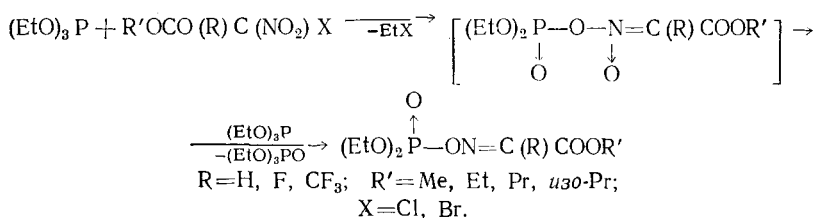
Здесь рассмотрены данные по превращениям α -НЭОС, образование которых постулируется авторами работ при изучении химических превращений нитропродуктов.

* В обзоре по нитроновым кислотам и эфирам¹¹⁶ приводится ссылка на две работы^{149, 150}, где описан распад ртутной соли нитрометана до фульмината ртути; однако недавно было показано¹²², что ртутная соль нитрометана стабильна до 180°.

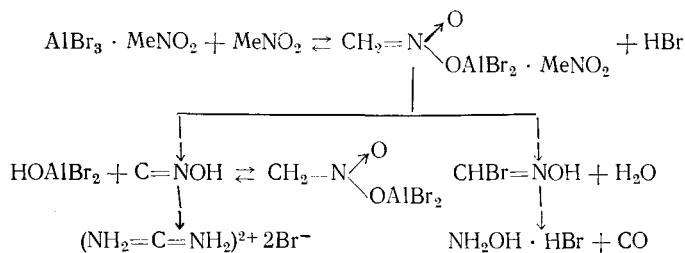
При окислении трифенилфосфина бромнитрометаном предполагается возникновение нестабильного трифенилнитрометилфосфонийбромида^{80, 86—89} *:



Аналогично реагирует с трифенилфосфином и дибромнитрометан⁸⁶. В то же время взаимодействие триалкилфосфитов с α -галогеннитро-соединениями приводит⁹⁰ к нестабильным эфирам нитроновых кислот, быстро окисляющим тралкилфосфит:

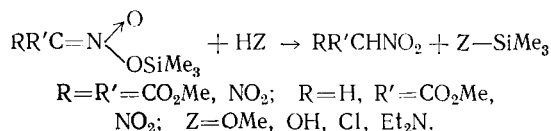


Реакцию нитрометана с бромистым алюминием представляют следующей схемой⁹⁹:



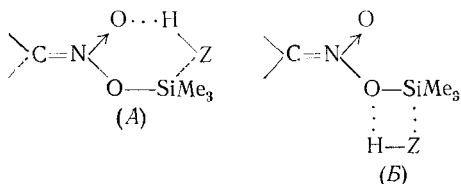
2. Реакция α -НЭОС с соединениями, содержащими подвижный атом водорода

Устойчивость α -НЭОС по отношению к гидролизу или сольволизу определяется природой элемента, структурой нитрофрагмента, а в ряде случаев и той формой, в которой существует α -НЭОС. Из относительно термостабильных α -НЭОС наиболее чувствительны к гидролизу и сольволизу α -кремнийорганические производные нитросоединений, которые легко реагируют с водой, спиртами, кислотами, первичными и вторичными аминами^{14, 16, 17, 50, 52}.

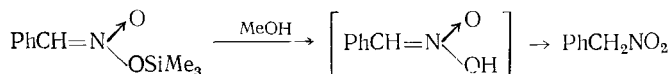


* В реакции α -галогенинитроалканов с трифенилфосфином зафиксировали соответствующие алкилнитрилы, которые, очевидно, получаются при восстановлении окисей нитрилов трифенилфосфином⁸⁷.

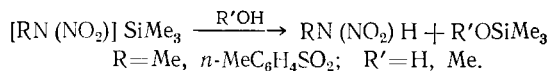
Вероятно, реакция протекает через многоцентровое переходное состояние типа (А) или (Б) ¹⁴:



В соответствии с этим показано, что первичным продуктом метанолиза триметилсилильного эфира фенилметаннитроновой кислоты является аци-форма фенилнитрометана ¹⁷:



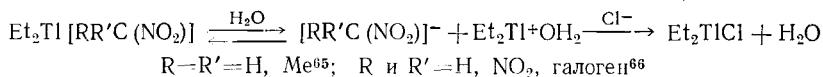
Триметилсилильные производные метилнитроамин ²⁰ и N-нитро-*n*-толуолсульфида ²² также подвержены действию воды и спиртов:



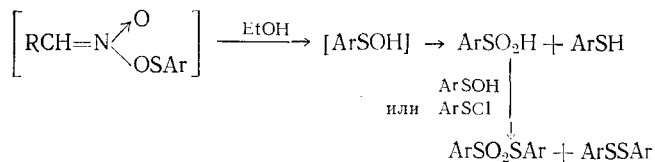
Однако введение в триалкилсилильный фрагмент *трет*-бутильной группы существенно замедляет скорость алкоголиза α -НЭОС этого типа ²⁰.

Диэтилборные производные алканнитроновых кислот ^{23, 24, 73} (в том числе и функционально-замещенные), а также диэтилборные производные метилнитроамин ²⁵ и N-нитро-*n*-толуолсульфида ²² очень легко гидролизуются водой и реагируют со спиртами. Оловоорганические производные алкилнитроаминов вполне устойчивы на воздухе, а при обработке водой разрушаются довольно медленно ²⁷.

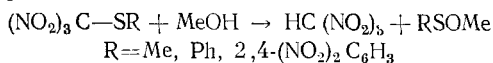
В протонных растворителях легко происходит сольволиз диэтилталлийорганических производных α -нитроалканов, а при добавлении соляной кислоты или ее солей нитроалкильный остаток заменяется на галоген:



О-Алкилтиопроизводные нитросоединений весьма неустойчивы в спиртах ²:



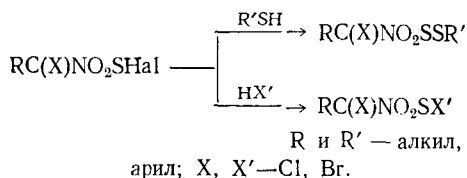
В то же время α -мононитро-¹- и α -динитроалкилсульфиды ^{6, 7} не подвергаются действию протонсодержащих растворителей. Однако в тринитрометилсульфидах, напротив, связь S—C лабильна по отношению к протонным растворителям ⁶:



α -Нитросульфоны и N-нитросульфамиды инертны по отношению к воде и спиртам (см., например, ^{1, 2, 34}).

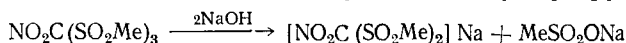
Показано ⁴⁹, что α -нитроалкилфосфонаты общей формулы $(RO)_2P(O)C(R')(Me)(NO_2)$ (где $R, R' = Me, Et$) после обработки кислотой дают соответствующие кислоты $(HO)_2P(O)CR'(Me)NO_2^*$; с диалкоксинитрометилфосфонатами эта реакция проходит сложно и затрагивает нитрогруппу.

Хлорангидриды α -нитрогалогеналкилсульфеновых кислот реагируют с кислотами и тиоспиртами по связи $S-Hal$ ^{11, 151}:

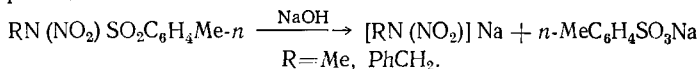


3. Реакция α -НЭОС с нуклеофильными реагентами

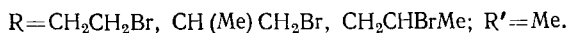
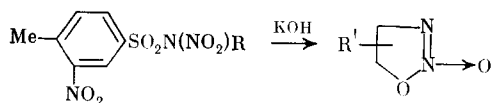
Действие щелочей или алкоголятов щелочных металлов на некоторые α -НЭОС приводит к образованию солей соответствующих нитросоединений ^{17, 24, 73} или нитроаминов ^{20, 22, 25}. В частности реакция щелочей или алкоголятов щелочных металлов с α -сераорганическими производными нитросоединений ^{1, 6, 40, 45, 47, 48, 82} и N-нитросульфамидами ^{34, 35} ведет к образованию солей соответствующих α -НЭОС по нитрогруппе. Если подвижный атом водорода в α -НЭОС этого типа отсутствует, то могут происходить другие превращения. Так, под действием щелочи *трис*-(метилсульфонил)нитрометан теряет одну из метилсульфогрупп ³⁹:



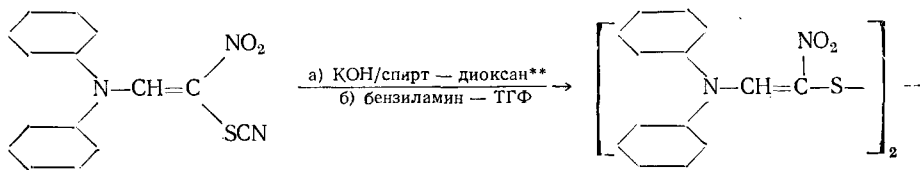
Аналогично происходит отрыв сульфогрупп от N-нитро-N-алкил-*n*-толуол-сульфамидов ³⁵:



При действии щелочи на N-(β -бромалкил)-N-нитро-*m*-нитро-*n*-толуол-сульфамиды также происходит отрыв сульфогруппы и внутримолекулярное алкилирование анионов N-нитроаминов с образованием 2-оксисей 4,5-дигидро-1,2,3-оксадиазолов ³⁷:



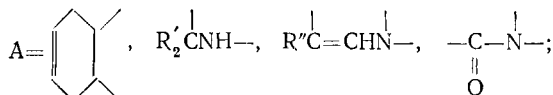
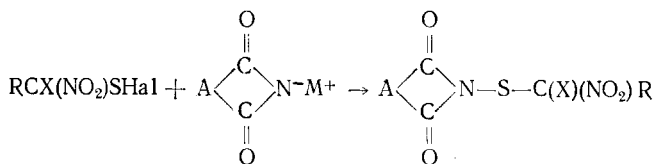
Некоторые α -нитросераорганические соединения под действием щелочей претерпевают более глубокий распад ⁹⁸:



* При действии PCl_5 образуются хлорангидриды нитроалкилфосфоновых кислот.

** При действии спиртового раствора HCl исходный продукт этой реакции дает гидрохлорид дициклогексиламина.

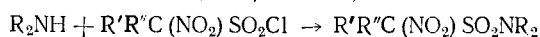
Хлорангидриды α -нитроалкилсульфеновых и α -нитроалкилсульфо-кислот реагируют с нуклеофильными реагентами по связи S—Hal:



Hal и X=Br, Cl; M=Na, K;

R=алкил (C₁—C₆); R'=H, алкил (C₁—C₆);

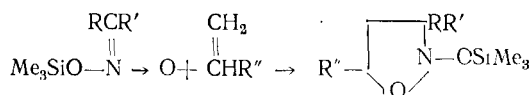
R''=H, алкил¹⁰;



R=H, Me; R' и R''=H, алкил, циклоалкил или гетероцикл, содержащий N, O, S^{44,75}

4. Реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения

Из всех α -НЭОС, существующих в виде О-эфиров нитроновых кислот, в этой реакции изучены лишь силиловые эфиры нитроновых кислот. В качестве модельных соединений использовались стирол и метилакрилат, а в отдельных случаях этилен. Показано, что происходит циклоприсоединение силиловых эфиров нитроновых кислот к выбранным олефинам и образуются с хорошими выходами соответствующие циклоаддукты:



для R''=CO₂Me: R=H, Me, Et, R'=H, Me⁵²;

R=R'=CO₂Me; R=H, CO₂Me, R'=H, NO₂^{14,50};

для R''=Ph: R=H, Me, Et, R'=H, Me⁵²;

R=R'=CO₂Me¹⁴, NO₂^{15,16,152}, R=CO₂Me, H,

R'=H, NO₂⁵⁰;

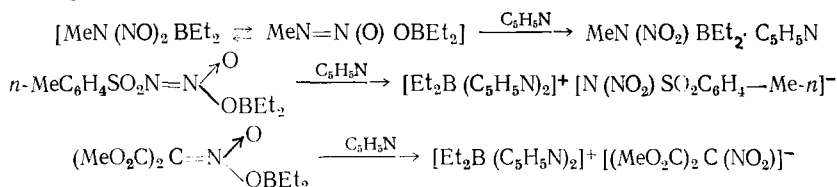
для R''=H: R=CO₂Me, R'=H^{50,153};

R=R'=NO₂¹⁶.

Эта реакция обладает строгой структурной направленностью; в большинстве случаев соблюдается также строгая пространственная направленность процесса. Силиловые эфиры нитроновых кислот несколько менее реакционноспособны, чем их алкильные аналоги, однако вследствие повышенной термостабильности они позволяют существенно расширить возможность использования нитросоединений в синтезе гетероциклических структур по реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения. Отметим, что силиловые эфиры динитрометаннитроновой кислоты (NO₂)₂C=NOOSi(CH₃)_n(C₆H₅)_{3-n} (n=0, 1, 3) реагируют с метилакрилатом по схеме прямого силилирования, а не 1,3-циклоприсоединения^{15,16}.

5. Комплексы α -НЭОС

бис(Тринитрометил)ртуть¹¹² и *бис*(фтординитрометил)ртуть¹⁴⁵ легко образуют комплексы с целым рядом органических лигандов (эфиры, диоксан, диметилсульфоксид и т. д.). При действии пиридина на диэтилборные производные нитросоединений и N-нитроаминов выделены как нейтральные комплексы²⁵, так и борониевые соли^{22, 24, 26}, например:



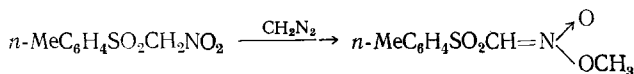
Ниже будут рассмотрены превращения, характерные лишь для отдельных типов α -НЭОС. Естественно, что наиболее подробно изучены самые стабильные α -НЭОС, к которым относятся сераорганические и ртутьорганические производные моно- и полинитросоединений.

6. Реакции α -сераорганических производных нитросоединений

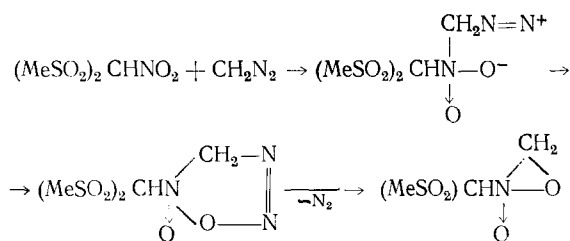
Для α -нитроалкил- или α -нитроаминопроизводных сераорганических соединений описаны многие реакции, широко известные в химии алифатических нитросоединений.

а) Алкилирование.

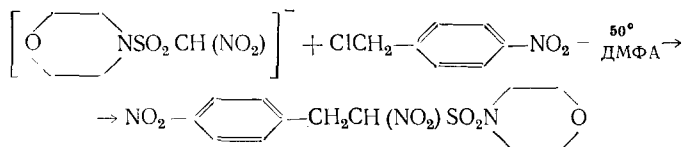
Направление алкилирования зависит от природы нитрокомпонента α -НЭОС, алкилирующего реагента и от растворителя. Так, *n*-толуолсульфонитрометан алкилируется диазометаном в эфире по кислороду нитрогруппы⁴⁷:



Алкилирование *бис*(метилсульфонил)нитрометана диазометаном проходит совсем по иной схеме¹⁵⁴:

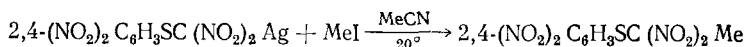


Анионы α -нитроалкилсульфамидов не реагируют с хлористым бензилом, однако с *n*-нитробензилхлоридом они дают продукты С-алкилирования⁴⁵:

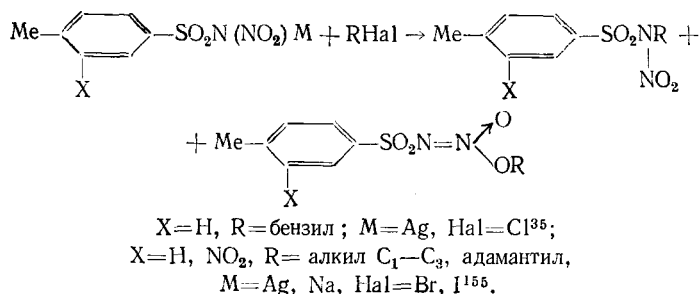


По мнению авторов, реакция проходит по анион-радикальной схеме.

В результате алкилирования солей α -динитроалкилсульфидов йодистым метилом образуются продукты С-замещения⁶:



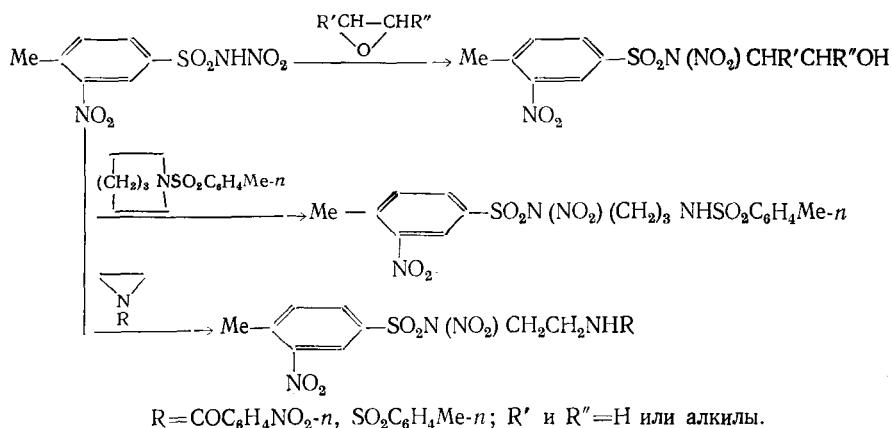
Алкилирование солей N-нитро-арилсульфамидов галондными алкилами приводит к смеси продуктов N- и O-алкилирования:



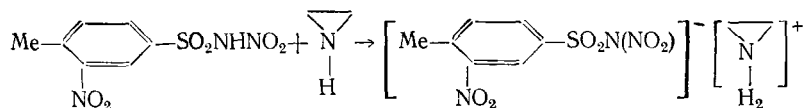
Накопление алкильных групп в алкилирующем реагенте увеличивает долю O-продукта, а количество продукта N-алкилирования увеличивается в ряду растворителей: гексан < эфир < этилацетат < диглим < ацетонитрил < диметилформамид < ацетон < метанол.

Серебряные и калиевые соли N-нитро-*m*-нитро-*n*-толуолсульфамида с йодистым метилом дают лишь продукт N-алкилирования^{35, 156}. Диазо-метан, адамантилдiazокетон и тетрафторборат триэтилоксония также алкилируют нитросульфамиды по атому аминного азота¹⁵⁵.

N-Нитро-*m*-нитро-*n*-толуолсульфамид реагирует с окисями олефинов, этилениминами и триметиленимином, содержащими у атома азота электроотрицательные заместители, с образованием N, β -оксиалкил- и N- β -амидоалкил-N-нитросульфамидов^{* 157}:

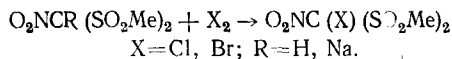


* Реакция N-нитро-*m*-нитро-*n*-толуолсульфамида с азиридином приводит лишь к образованию этилениминовой соли¹⁵⁷:

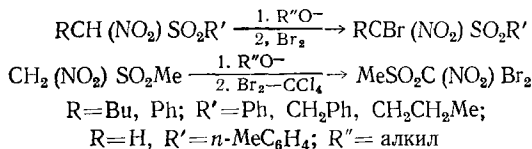


б) Галогенирование.

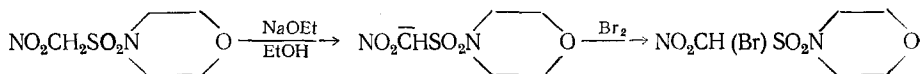
Нитропроизводные сульфонов, сульфамидов, сульфидов, имеющие рядом с NO_2 -группой подвижный атом водорода, легко галогенируются в присутствии оснований или без них. В частности, бис(метилсульфонил)метан или его натриевая соль реагируют в водном растворе с бромом и хлором ³⁹:



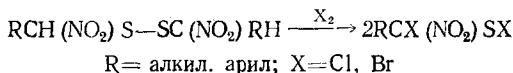
При бромировании α -нитросульфонов можно выделить соответствующие моно-^{40, 82} или дибромпроизводные ⁴⁰:



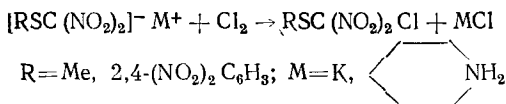
Описано бромирование первичных α -нитросульфамидов ⁴⁵:



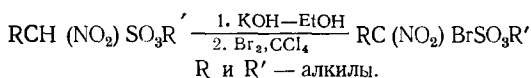
бис(1-Нитроалкил)дисульфиды под действием галогенов превращаются в 1-галоген-1-нитроалкилсульфенилгалогениды ^{10, 11}:



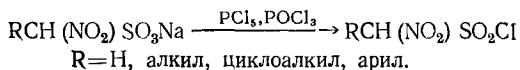
Соли динитрометилсульфидов дают хлорпроизводные с выходом 70—95% ⁶:



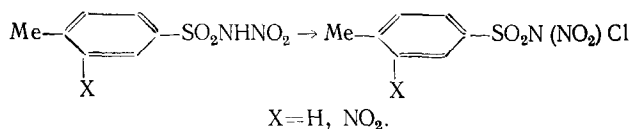
1-Алкил-1-нитроалкилсульфонаты идентифицированы превращением их в соответствующие бромзамещенные продукты ⁴³:



Введение нитрогруппы в некоторых случаях затрудняет галогенирование сульфопроизводных. Так, получение хлорангидридов α -нитросульфокислот из их солей требует более жестких условий, чем синтез хлорангидридов незамещенных сульфокислот ^{44, 75}:

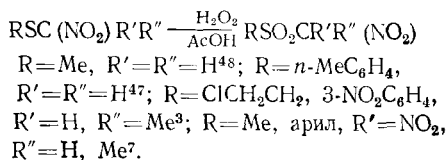


N-Хлорнитроамиды арилсульфокислот получают реакцией трет-бутилгипохлорита с N-нитроамидами соответствующих сульфокислот ¹⁵⁸:



в) Окисление и восстановление α -нитросераорганических соединений.

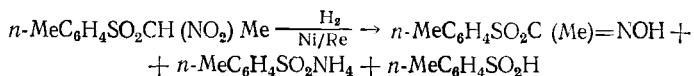
Описано окисление атома серы в α -нитро- и α -динитроалкилсульфидах:



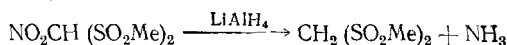
При восстановлении некоторых α -нитросульфидов LiAlH_4 удается выделить соответствующие оксимы³:



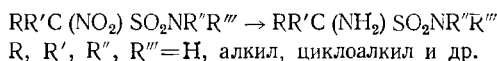
В то же время действие LiAlH_4 на сульфон с близкой структурой сопровождается разрывом связи $\text{C}-\text{S}$ и образованием $\text{n-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{H}$ (выход 80%)³. Восстановление этого же сульфона водородом над никелем Ренея приводит к смеси продуктов³:



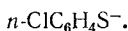
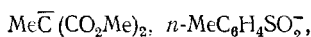
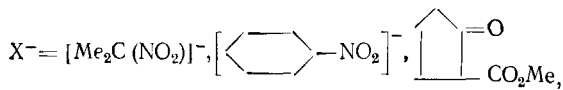
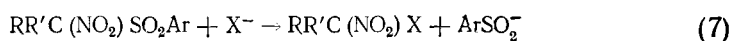
бис(Метилсульфонил)нитрометан восстанавливается LiAlH_4 с выделением аммиака³⁹:



При каталитическом или электролитическом гидрировании некоторых α -нитросераорганических соединений нитрогруппа может восстанавливаться до аминной⁷⁵:

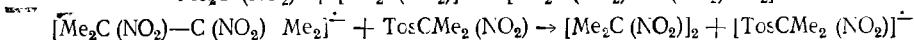
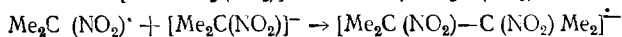
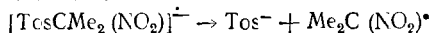
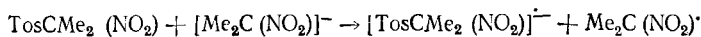
г) Другие реакции сераорганических α -нитропроизводных.

Показано, что α -нитроалкилсульфоны реагируют с рядом анионов с элиминированием сульфогруппы^{125, 159}:



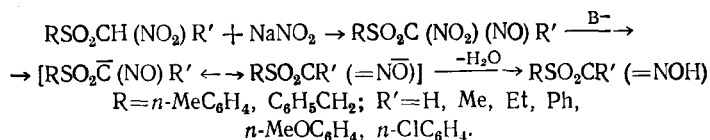
R и R' — алкилы или циклоалкилы

Реакция осуществляется в мягких условиях при комнатной температуре. Это превращение сульфонов проходит по анион-радикальной схеме:

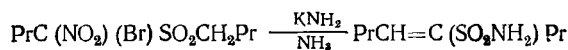


При реакции калиевой соли 2-нитропропана с α -нитро- α -йод-алкилсульфонами дополнительно к продуктам, перечисленным в уравнении (7), выделяют калиевые соли α -нитроалкилсульфонов и йод¹²⁵.

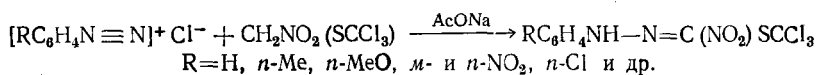
Взаимодействие α -нитроалкилсульфонов с NaNO_2 протекает в мягких условиях по схеме ⁴¹:



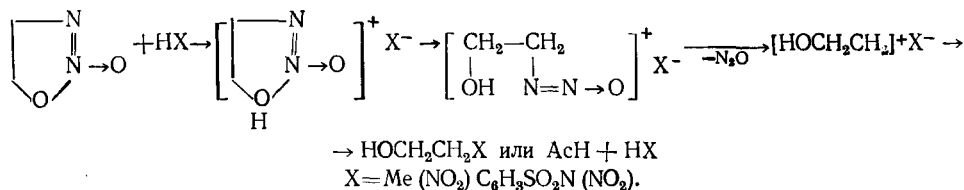
Описано превращение α -нитро- α -бромалкилсульфона под действием амида калия ⁴⁰:



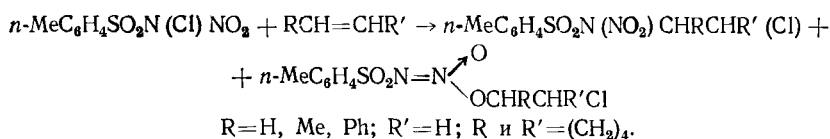
α -Нитросульфоны общей формулы $\text{RSO}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, n\text{-BrC}_6\text{H}_4$) с солями бензолдиазония образуют гидразоны $\text{RSO}_2\text{C}(\text{NO}_2)=\text{NHC}_6\text{H}_5$. Аналогичные гидразоны можно получить и реакцией хлористого арилдиазония с трихлорметилмеркаптонитрометаном ^{8, 9}:



Описана интересная реакция 2-окси-4,5-дигидро-1,2,3-оксадиазола с N-нитро-*m*-нитро-*n*-толуолсульфамидом ³⁷:



Присоединение N-хлорнитросульфоамидов к непредельным соединениям приводит к смеси O- и N-галогеналкилзамещенных продуктов ¹⁵⁹:

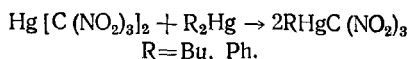


N-Хлорнитроамид-*n*-толуолсульфоокислоты с бутadiеном образует 1,4-N-аддукт — $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{NO}_2)\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}n$, а при его реакции с дифенилацетиленом с небольшим выходом выделяют $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{Cl})=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{NO}_2)\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}n$ ¹⁵⁹.

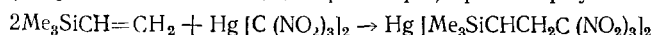
7. Реакции полинитроалкилмеркурпроизводных

Основные химические превращения тринитрометилмеркурпроизводных и бис(фтординитрометил)ртути подробно описаны в обзорной литературе ^{112, 148, 160, 161}, здесь будут внесены лишь некоторые дополнения к имеющемуся материалу.

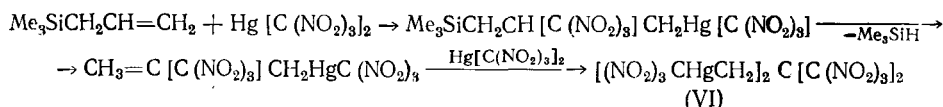
Как показали Кашутина и Охлобыстин ⁵⁴, бутил- или фенил(тринитрометил)ртуть можно получать деалкилированием дибутил- или дифенилртути:



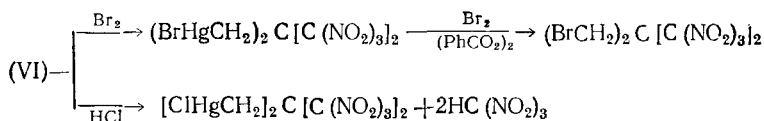
Взаимодействие *бис*(тринитрометил)ртути с триметилвинилсиланом в растворителях различной полярности (H_2O , спирт, бензол, CCl_4) приводит к *бис*(1-триметилсилил-3,3,3-тринитро)пропил ртути¹⁶²



Аналогично протекает реакция с триметилбутен-3-ил силаном¹⁶². Продуктом реакции *бис*(тринитрометил)ртути с триметилаллилсиланом является 1,3-*бис*(тринитрометилмеркур)-2,2-*бис*(тринитрометил)пропан (VI)¹⁶²:

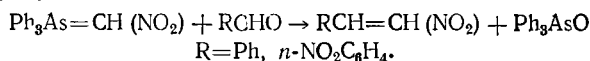


Ниже приводится схема взаимодействия (VI) с галогенами и HCl :



8. Некоторые другие превращения α -НЭОС

Трифениларсенилнитрометилид реагирует с ароматическими альдегидами с образованием соответствующих олефинов: с *n*-нитробензальдегидом образуется *транс*- β , 4-динитростирол, а с бензальдегидом — ω -нитростирол¹⁰³:



За время подготовки обзора к печати появились сообщения о синтезе и свойствах сераорганических производных нитросоединений^{163, 164, 176}, различных нитроилидов^{165–167, 172}, фосфорорганических производных алифатических нитросоединений^{173–175}, а также работы по исследованию механизма силатропных перегруппировок в триалкилсилильных производных нитроаминов^{168–170} и *N*-нитроуретанов¹⁷¹ и по вопросу строения различных элементоорганических производных нитрометана¹⁷⁷.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Kharasch, J. L. Cameron, J. Am. Chem. Soc., 73, 3864 (1951).
2. M. B. Sparke, J. L. Cameron, N. Kharasch, Там же, 75, 4907 (1953).
3. N. Kharasch, J. L. Cameron, Там же, 75, 1077 (1953).
4. H. Hagaman, Пат. США 3045052 (1962); С. А., 58, 8977 (1963).
5. В. И. Ерашко, А. В. Султанов, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1226.
6. В. И. Ерашко, А. В. Султанов, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, Там же, 1973, 350.
7. А. В. Султанов, В. И. Ерашко, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, V Всесоюз. совещ. по химии нитросоединений, Тезисы д., М., 1974, стр. 4.
8. Л. С. Пупко, А. И. Дыченко, П. С. Пелькис, Укр. хим. ж., 33, 499 (1967).
9. А. Д. Грабенко, Л. С. Пупко, Р. Г. Дубенко, А. И. Дыченко, М. Н. Дыченко, «Пути синтеза и изыскания противоопухолевых препаратов» Рига, 1970, вып. 3, стр. 223.
10. G. K. Kohn, J. G. E. Fenyes, Англ. пат. 1094250 (1967); С. А., 68, 105227 (1968).
11. G. K. Kohn, Berkeley, J. G. E. Fenyes, Пат. США 3479413 (1969); С. А., 72, 12093 (1970).
12. J. J. Zeilstra, J. B. F. N. Engberts, Rec. trav. chim., 93, 11 (1974).
13. R. Scholl, Ann., 338, 35 (1904).
14. С. Л. Иоффе, М. В. Кашутина, В. М. Шиткин, А. З. Янкевич, А. А. Левин, В. А. Тартаковский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1341.

15. С. Л. Иоффе, Л. М. Макаренкова, В. М. Шиткин, М. В. Кашутина, В. А. Тартаковский, Там же, 1973, 203.
16. С. Л. Иоффе, М. В. Кашутина, В. М. Шиткин, А. А. Левин, В. А. Тартаковский, Ж. орг. химии, 9, 896 (1973).
17. М. В. Кашутина, Канд. дисс., ИОХ АН СССР, М., 1974.
18. Z. Nowak, T. Urbanski, Междунар. симпозиум по нитросоединениям, Сб. рефератов, Варшава, 1963, стр. 96.
19. J. Manzur, W. Zamudio, J. Organometall. Chem., 44, 107 (1972).
20. С. Л. Иоффе, Л. М. Макаренкова, В. А. Тартаковский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 463.
21. С. Л. Иоффе, Л. М. Макаренкова, А. С. Шашков, А. Л. Блюменфельд, В. А. Тартаковский, V Всесоюзн. совещ. по химии нитросоединений, Тезисы, М., 1974, стр. 55.
22. С. Л. Иоффе, Л. М. Леонтьева, Л. М. Макаренкова, В. Ф. Пятёриков, В. А. Тартаковский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 1146.
23. О. П. Шитов, С. Л. Иоффе, Л. М. Леонтьева, В. А. Тартаковский, Ж. общ. химии, 43, 1266 (1973).
24. О. П. Шитов, Л. М. Леонтьева, С. Л. Иоффе, Б. Н. Хасанов, В. М. Новиков, А. У. Степанянц, В. А. Тартаковский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 2782.
25. С. Л. Иоффе, Л. М. Леонтьева, А. Л. Блюменфельд, О. П. Шитов, В. А. Тартаковский, Там же, 1974, 1659.
26. С. Л. Иоффе, Л. М. Леонтьева, О. П. Шитов, Б. Н. Хасанов, В. А. Тартаковский, V Всесоюзн. совещ. по химии нитросоединений, Тезисы, М., 1974, стр. 49.
27. L. J. Winters, D. T. Hill, Inorg. Chem., 4, 1433 (1965).
28. V. Meyer, Ann., 171, 31 (1874).
29. L. Jones, J. Am. Chem. Soc., 20, 1 (1898).
30. Г. Г. Петухов, Сб. статей по общей химии, 2, 989 (1953).
31. P. Romburgh, Rec. trav. chim., 3, 14 (1884).
32. В. Солонина, ЖРФХО, 29, 407 (1897).
33. В. Солонина, Там же, 31, 643 (1899).
34. R. R. Mathews, J. Phys. Chem., 24, 108 (1920).
35. M. J. Gillibrand, A. H. Lamberton, J. Chem. Soc., 1949, 1883.
36. K. Jaeger, Versl. Acad. Amsterdam, 29, 159 (1920).
37. О. А. Лукьянов, А. А. Онищенко, В. П. Горелик, В. А. Тартаковский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1294.
38. О. А. Лукьянов, В. П. Горелик, В. А. Тартаковский, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, ОХН, 1971, 1804.
39. H. J. Backer, Rec. trav. chim., 68, 827 (1949).
40. W. E. Truce, T. C. Klinger, I. E. Paar, H. Feuer, D. Wu, J. Org. Chem., 34, 3104 (1969).
41. J. J. Zeilstra, J. B. F. N. Engberts, Synthesis, 1974, 49.
42. H. Feuer, M. Auerbach, J. Org. Chem., 35, 2551 (1970).
43. M. Auerbach, Diss. Abstr., B31, 4566 (1971) С. А., 75, 63031 (1971).
44. B. Loev, F. Dowalo, I. Fried, M. Goodman, Tetrahedron, Letters, 1968, 817.
45. W. E. Truce, L. W. Christensen, Tetrahedron, 25, 181 (1969).
46. И. Г. Турынич, Т. Э. Безменова, П. И. Пархоменко, Авт. свид. СССР, № 303318 (1971); РЖХим., 1972, 4Н223.
47. F. Arndt, J. Rose, J. Chem. Soc., 147, 1 (1935).
48. S. Hünig, O. Voës, Lieb. Ann., 579, 23 (1953).
49. К. А. Петров, В. А. Чаузов, Н. Н. Богданов, И. В. Пастухова, Ж. общ. химии, 1974, 1649.
50. М. В. Кашутина, С. Л. Иоффе, В. М. Шиткин, Н. О. Черская, В. А. Корневский, В. А. Тартаковский, Там же, 43, 1715 (1973).
51. J. F. Klebe, J. Am. Chem. Soc., 86, 3399 (1964).
52. М. В. Кашутина, С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский, ДАН СССР, 218, 109 (1974).
53. J. R. Lovett, Пат. США 3562309 (1971); С. А., 74, 142042 (1971).
54. М. В. Кашутина, О. Ю. Охлобыстин, J. Organometall. Chem., 9, 5 (1967).
55. В. И. Брегадзе, М. В. Кашутина, Л. В. Охлобыстина, О. Ю. Охлобыстин, III Всесоюзн. совещ. по химии нитросоединений, М., 1968, стр. 28.
56. H. Ley, H. Kissel, Ber., 32, 1365 (1899).
57. H. Ley, Там же, 38, 975 (1905).
58. С. С. Новиков, Т. И. Годовикова, В. А. Тартаковский, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 505.
59. Л. В. Охлобыстина, Г. Я. Легин, А. А. Файнзильтберг, Там же, 1969, 708.
60. В. И. Словецкий, А. И. Иванов, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильтберг, С. С. Новиков, Ж. орг. химии, 2, 1445 (1966).
61. A. Hantzsch, A. Rinkenberger, Ber., 32, 628 (1899).
62. A. Hantzsch, K. Caldwell, Там же, 39, 2472 (1906).
63. W. Beck, K. Schorpp, F. Kern. Angew. Chem., 83, 43 (1971).

64. K. Schorpp, W. Beck, Chem. Ber., 107, 1371 (1974).
65. М. В. Капшутина, О. Ю. Охлобыстин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1650.
66. В. И. Брегадзе, Т. И. Иванова, Л. А. Лейтес, Л. В. Охлобыстина, Там же, 1971, 1505.
67. Л. В. Охлобыстина, Т. И. Черкасова, В. И. Словецкий, Там же, 1973, 2467.
68. L. M. Golubinskaya, V. I. Bregadze, E. V. Bryuchova, V. I. Svergun, G. K. Semin, O. Yu. Okhlobystin, J. Organometall. Chem., 40, 275 (1972).
69. J. Lorberth, Там же, 16, 235 (1969).
70. J. Lorberth, G. Lange, V Междунар. конгресс по металлоорганической химии, М., 1971, стр. 353.
71. J. Lorberth, G. Lange, J. Organometall. Chem., 54, 165 (1973).
72. K. Jones, M. F. Lappert, Там же, 3, 295 (1965).
73. О. П. Шитов, С. Л. Иоффе, Л. М. Леонтьева, В. А. Тартаковский, Ж. общ. химии, 43, 1127 (1973).
74. B. Rathke, Ann., 161, 153 (1872).
75. B. Loev, Пат. США 3480636 (1969); С. А., 72, 42793 (1970).
76. P. C. Ray, P. C. Guha, R. K. Das, J. Chem. Soc., 115, 1308 (1919).
77. P. C. Ray, R. K. Das, J. Chem. Soc., 21, 323 (1922).
78. В. В. Некрасов, Н. Н. Мельников, ЖРФХО, 61, 2049 (1929).
79. А. Е. Кретов, Н. Н. Мельников, Ж. общ. химии, 2, 202 (1932).
80. Н. Н. Мельников, Там же, 7, 1546 (1937).
81. D. T. Gibson, J. Chem. Soc., 1938, 986.
82. R. L. Shriner, S. O. Greenlee, J. Org. Chem., 4, 242 (1939).
83. J. Troger, E. Nottle, J. Pract. Chem., 101, 136 (1921).
84. N. Kornblum, M. Kestner, S. Boyd, L. Cattran, J. Am. Chem. Soc., 95, 3356 (1973).
85. С. А. Шевелев, Р. В. Колесников, А. А. Файнзильберг, И. П. Белецкая, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2824.
86. S. Trippett, D. M. Walker, J. Chem. Soc., 1959, 3874.
87. S. Trippett, D. M. Walker, Там же, 1960, 2976.
88. A. I. Speziale, L. R. Smith, J. Am. Chem. Soc., 84, 1868 (1962).
89. S. Trippett, B. J. Walker, H. Hoffmann, J. Chem. Soc. (1965), 7140.
90. И. В. Мартынов, Ю. Л. Кругляк, Н. Ф. Привезенцева, Химия и применение фосфорорганических соединений, М., «Наука», 1972, стр. 273.
91. А. П. Терентьев, Л. А. Яновская, А. М. Берлин, Е. А. Борисов, Вестн. Моск. ун-та, сер. физ.-мат., естеств. наук, 8, 117 (1953).
92. J. Dazzi, Пат США 2718495 (1955); С. А., 50, 7122 (1956).
93. В. И. Ерашко, Б. Г. Санков, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 344.
94. P. Duden, Ber., 26, 3003 (1893).
95. E. Ter Meer, Ann., 181, 1 (1876).
96. L. Zeldin, H. Shechter, J. Am. Chem. Soc., 79, 4708 (1957).
97. C. Parker, W. Emmons, H. Rolwicz, K. McCallum, Tetrahedron, 17, 79 (1962).
98. A. O. Ivespää, Helv. Chim. Acta, 51, 1723 (1968).
99. K. Mach, J. Zelinka, Coll. Czech. Chem. Commun., 38, 328 (1973).
100. И. Г. Литвяк, Т. Н. Сумарокова, Ж. общ. химии, 34, 3677 (1964).
101. G. P. Laroff, R. W. Fessenden, J. Magn. Resonance, 9, 434 (1973).
102. L. Horner, H. Oediger, Chem. Ber., 91, 437 (1958).
103. I. Gosney, D. Lloyd, Tetrahedron, 29, 1697 (1973).
104. A. Hochrainer, Monatsch. Chem., 97, 823 (1966).
105. С. С. Новиков, Г. А. Швехгеймер, В. В. Севостьянова, В. А. Шляпочников, Химия алифатических и алициклических нитросоединений, «Химия», 1974, стр. 382.
106. В. И. Словецкий, Докт. дисс., ИОХ АН СССР, М., 1970.
107. И. Е. Членов, В. И. Худак, В. А. Тартаковский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 579.
108. В. А. Тартаковский, С. Л. Иоффе, С. С. Новиков, Ж. орг. химии, 3, 628 (1967).
109. А. И. Иванов, И. Е. Членов, В. А. Тартаковский, В. И. Словецкий, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1965, 1491.
110. В. И. Словецкий, В. А. Тартаковский, С. С. Новиков, Там же, 1962, 1400.
111. В. И. Словецкий, А. Ф. Баскакова, Л. В. Охлобыстина, В. М. Хуторецкий, А. А. Файнзильберг, Там же, 1971, 1954.
112. Т. Н. Ившина, Канд. дисс., ИОХ АН СССР, М., 1971.
113. Т. Н. Ившина, В. М. Шиткин, С. Л. Иоффе, Э. Т. Липпман, М. Я. Мяги, Ж. структ. химии, 13, 933 (1972).
114. A. Hantzsch, K. Voigt, Ber., 45, 85 (1912).
115. И. Н. Шохор, И. В. Целинский, А. Г. Гальковская, В. В. Мельников, Ж. орг. химии, 3, 489 (1967).
116. А. Г. Нильсен, в кн. Химия нитро- и нитрозогрупп, ч. 1, М., «Мир», 1972, стр. 352.
117. См.¹⁰⁵, стр. 337.

118. И. Е. Членов, В. И. Худак, В. А. Тартаковский, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2266.
119. И. Е. Членов, Н. С. Морозова, В. А. Тартаковский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 216.
120. Ч. Н. П. Рао, в кн. Химия нитро- и нитрозогрупп, ч. 1, М., «Мир», 1972, стр. 61.
121. J. Lorberth, J. Pebler, G. Lange, J. Organometall. Chem., 54, 177 (1973).
122. В. И. Ерашко, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, Изв. АН СССР, ОХН, 1967, 2708.
123. M. Brooks, N. Jonatan, J. Chem. Soc. (A), 1968, 2266.
124. Г. И. Оленева, Т. Н. Ившина, В. А. Шляпочников, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2822.
125. J. J. Zeilstra, J. B. F. N. Engberts, Rec. trav. chim., 92, 954 (1973).
126. В. Г. Авакян, Канд. дисс., ИХХС АН СССР, М., 1971.
127. С. Н. Шведова, В. Г. Авакян, Н. О. Черская, Т. Н. Арестова, В. А. Шляпочников, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1298.
128. А. Н. Lamerton, G. Newton, J. Chem. Soc., 1961, 1797.
129. В. Г. Авакян, В. А. Шляпочников, О. А. Лукьянов, В. А. Тартаковский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 590.
130. М. Я. Мяги, Э. Т. Липпмаа, С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский, А. С. Шашков, Б. Н. Хасанов, Л. М. Макаренкова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1431.
131. Д. Эмсли, Д. Финей, Л. Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, «Мир», т. 2, 1969, стр. 14.
132. С. Л. Иоффе, В. М. Шиткин, Б. Н. Хасанов, М. В. Кашутина, В. А. Тартаковский, М. Я. Мяги, Э. Т. Липпмаа, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2146.
133. См.¹⁰⁵, стр. 384.
134. W. Hoffman, L. Stefaniak, T. Urbanski, M. Witanowski, J. Am. Chem. Soc., 86, 554 (1964).
135. N. Kornblum, R. A. Brown, Там же, 86, 2681 (1964).
136. R. Gree, R. Carrie, Tetrahedron Letters, 1971, 4117.
137. R. R. Fraser, Canad. J. Chem., 38, 2226 (1960).
138. См.¹³¹, стр. 395, 402.
139. Э. Т. Липпмаа, М. Я. Мяги, М. В. Кашутина, С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 188.
140. Э. Т. Липпмаа, М. Я. Мяги, Я. О. Паст, С. А. Шевелев, В. И. Ерашко, А. А. Файнзильберг, Там же, 1971, 1006.
141. М. Я. Мяги, В. И. Ерашко, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, Изв. АН Эстон. ССР, химия, геохимия, 20, 297 (1971).
142. См.¹³¹, стр. 309, 310.
143. M. Witanovski, T. Urbanski, L. Stefaniak, J. Am. Chem. Soc., 86, 2569 (1964).
144. M. Vitanovski, L. Stefaniak, J. Chem. Soc., B, 1967, 1061.
145. Л. В. Охлобыстина, Т. И. Иванова, Ю. М. Голуб, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2533.
146. В. А. Тартаковский, Докт. дисс., ИОХ АН СССР, М., 1966.
147. A. P. N. Franchimont, Rec. trav. chim., 16, 226 (1897).
148. P. Bruck, A. H. Lamberton, J. Chem. Soc., 1955, 3997.
149. V. Meyer, A. Rilliet, Ber., 5, 1030 (1872).
150. J. V. Nef, Ann., 280, 264 (1894).
151. Пат. США 6612600 (1965); С. А., 67, 53675 (1967).
152. С. Л. Иоффе, Л. М. Макаренкова, М. В. Кашутина, В. А. Тартаковский, Н. Н. Рождественская, Л. И. Коваленко, Г. В. Исагулянц, Ж. орг. химии, 9, 905 (1973).
153. М. В. Кашутина, С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский, Авт. свид. СССР № 430105 (1974); Бюлл. изобр., 1974, № 20, 71.
154. H. J. Backer, Rec. trav. chim., 69, 610 (1950).
155. Н. И. Шлыкова, О. А. Лукьянов, В. А. Тартаковский, V Всесоюзн. совещ. по химии нитросоединений, Тезисы, 1974, стр. 47.
156. O. Hinsberg, Ber., 25, 1095 (1892).
157. А. А. Онищенко, О. С. Решетова, О. А. Лукьянов, В. А. Тартаковский, V Всесоюзн. совещ. по химии нитросоединений, Тезисы, М., 1974, стр. 52.
158. О. А. Лукьянов, И. К. Козлова, В. А. Тартаковский, Там же, стр. 53.
159. N. Kornblum, S. Boyd, N. Opo, J. Am. Chem. Soc., 96, 2580 (1974).
160. Л. А. Каплан, в кн. Химия нитро- и нитрозогрупп, 2, «Мир», М., 1973, стр. 238.
161. См.¹⁰⁵, стр. 318.
162. Г. А. Швехеймер, Н. И. Собцова, А. Бараньски, Rozn. Chem., 47, 1243 (1973).
163. В. И. Ерашко, А. В. Султанов, С. А. Шевелев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 1669.
164. А. В. Султанов, В. И. Ерашко, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, Там же, 1975, 2750.
165. О. П. Шитов, В. Н. Кондратьев, А. П. Селезнев, В. А. Тартаковский, Там же, 1976, 479.

166. С. А. Шевелев, В. В. Семенов, А. А. Файнзильберг, Там же, 1976, 711.
167. С. А. Шевелев, В. В. Семенов, А. А. Файнзильберг, Там же, 1976, 2032.
168. С. Л. Иоффе, А. Л. Блюменфельд, А. С. Шашков, Л. М. Макаренкова, В. А. Тартаковский, Там же, 1976, 2320.
169. С. Л. Иоффе, Л. М. Макаренкова, А. Л. Блюменфельд, И. А. Маслина, В. А. Тартаковский, Там же, 1976, 2326.
170. А. Л. Блюменфельд, А. С. Шашков, С. Л. Иоффе, О. Б. Белкина, Л. М. Макаренкова, В. А. Тартаковский, Там же, 1976, 2543.
171. С. Л. Иоффе, А. С. Шашков, А. Л. Блюменфельд, Л. М. Леонтьева, Л. М. Макаренкова, О. Б. Белкина, В. А. Тартаковский, Там же, 1976, 2547.
172. С. А. Шевелев, В. В. Семенов, А. А. Файнзильберг, Там же, 1977, 139.
173. Р. Д. Гареев, Е. Е. Борисова, И. М. Шермергорн, Ж. общ. химии, 45, 944, 945 (1975).
174. К. А. Петров, В. А. Чаузов, И. В. Пастухова, Н. Н. Богданов, Там же, 46, 1246, 1250, 1495 (1976).
175. Е. Е. Борисова, Р. Д. Гареев, Т. А. Гусева, Л. М. Козлов, И. М. Шермергорн, ДАН СССР, 226, 1330 (1976).
176. J. J. Zeilstra, J. B. N. Engberts, J. Am. Chem. Soc., 97, 7091 (1975).
177. L. A. Leites, A. P. Kurbakova, L. M. Golubinskaja, V. I. Bregadze, J. Organomet. Chem., 122, 1 (1976).

Институт органической химии
АН СССР, Москва