

УДК 547.4

ХИМИЯ  $\alpha$ -НИТРОЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ*С. Л. Иоффе, Л. М. Леонтьева, В. А. Тартаковский*

Рассмотрены методы синтеза  $\alpha$ -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. Обобщению 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 нитрогруппа, так и атом элемента связаны с одним и тем же атомом основного скелета молекулы — химию  $\alpha$ -нитроэлементоорганических соединений ( $\alpha$ -НЭОС).

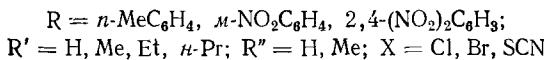
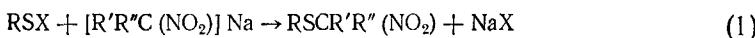
Между тем анализ превращений веществ этого класса несомненно интересен и в теоретическом, и в прикладном плане. Действительно, ряд методов синтеза  $\alpha$ -НЭОС представляют собой взаимодействие амбидентного нитроаниона с электрофилом, у которого положительный заряд в основном сосредоточен на атоме элемента. Это может оказаться интересным в плане изучения двойственной реакционной способности. Кроме того,  $\alpha$ -НЭОС способны к проявлению элементотропии. Это явление, хорошо известное на примере карбонильных соединений, может быть рассмотрено теперь на новых моделях. С другой стороны, получение  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -галогеннитросоединениям, а также некоторые ранние работы, достоверность результатов которых вызывает сомнение.

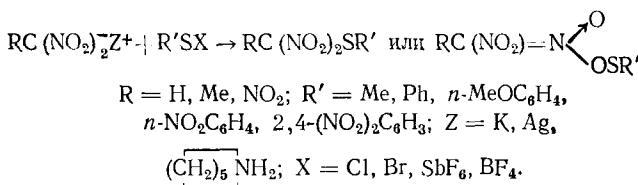
## II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

### 1. Реакция солей нитросоединений с галогензамещенными элементоорганическими соединениями

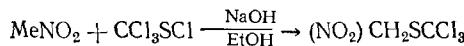
Эта реакция изучена в основном на примерах сульфенирования, силилирования и диэтилборилирования. Соли мононитросоединений реагируют с сульфенилгалогенидами и тиороданидами, образуя  $\alpha$ -нитросульфиды<sup>1, 2</sup>:



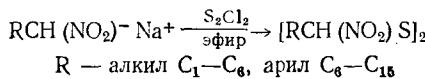
Кроме того образуются также и соответствующие дисульфиды<sup>3</sup>. Успешно осуществлено сульфенирование анионов полинитросоединений сульфенилгалогенидами и солями сульфения<sup>4-7</sup>:



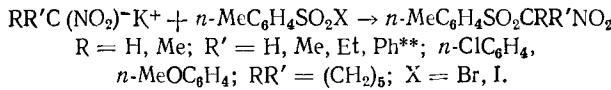
Синтез трихлорметилмеркаптонитрометана<sup>8, 9</sup>, очевидно, также является реакцией этого типа:



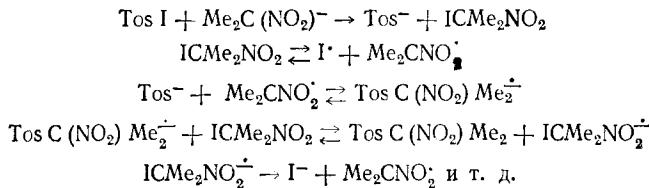
Запатентован способ получения бис-(1-нитроалкил)дисульфидов из натриевых солей нитроалканов и однохлористой серы<sup>10, 11</sup>:



При взаимодействии солей нитросоединений с хлорангидридами сульфокислот получены нитропроизводные, содержащие окисленную серу. В частности, предлагается удобный способ синтеза  $\alpha$ -нитроалкил-*n*-толилсульфонов<sup>12</sup>:



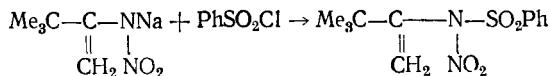
Показано<sup>12</sup>, что эта реакция проходит по анион-радикальному механизму:



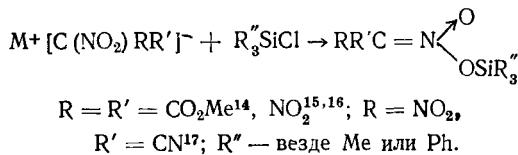
\* Подробно реакция (1) рассмотрена на стр. 1682. Полученные в ней  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{SR}''$  ( $\text{R}'' = (\text{CH}_2)_2\text{Cl}$  или  $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ) окислялись в соответствующие сульфоны без выделения<sup>3</sup>.

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

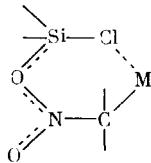
N-Нитросульфамиды можно получить взаимодействием солей нитроаминов с сульфохлоридами, например<sup>13</sup>:



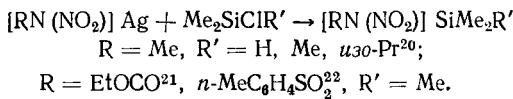
Реакции солей нитро соединений используются и для получения силилнитропроизводных. Однако, в отличие от  $\alpha$ -серазамещенных нитро соединений, конечными продуктами в этом случае являются только O-эфиры нитроновых кислот:



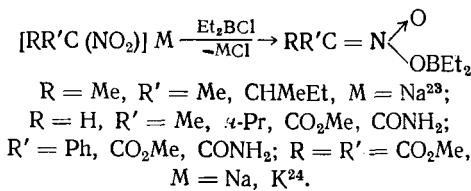
Калиевая соль тринитрометана и натриевая соль диметилнитромалоната не реагируют с trimethylchlorosilаном \*. На этом основании сделан вывод<sup>14, 16</sup>, что для силилирования солей нитро соединений trimethylchlorosilаном необходимо электрофильное содействие отрыву уходящей группы, возможно, в циклическом переходном комплексе типа



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

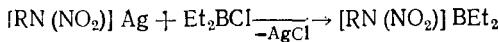


При взаимодействии диэтилборхлорида с солями нитропарафинов и функционально-замещенных нитро соединений в инертных аprotонных растворителях выделены или зафиксированы диэтилборные производные соответствующих нитроалканов:

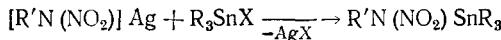


Аналогично, реакцией серебряных солей ряда N-нитроаминов и N-нитроамидов с диэтилборхлоридом получены диэтилборные производные N-нитро соединений<sup>25, 26</sup>.

\* Имеется сообщение (без каких-либо экспериментальных данных) о том, что при взаимодействии натриевых солей первичных и вторичных нитроалканов «в специфических условиях» образуются  $\alpha$ -нитроалкилtrimethylsilyльные производные<sup>18</sup>. Также без экспериментального подтверждения Манцур и Самудио<sup>19</sup> постулируют промежуточное образование trimethylsilyлового эфира метанитроновой кислоты при реакции trimethylchlorosilана с нитрометаном в пиридине.



Реакция серебряных солей N-нитроаминов с триалкилгалогенидами олова приводит к оловоорганическим производным соответствующих N-нитроаминов<sup>27</sup>:



$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}; \text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{изо-Pr}$ ,  
*трем*-Bu, Ph; X = Cl, Br.

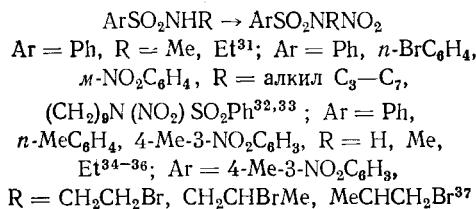
Сулема реагирует с натриевой солью нитрометана, давая ртутную соль нитрометана<sup>28-30</sup>:



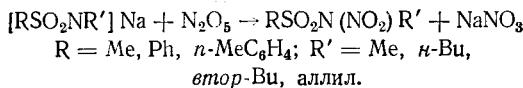
## 2. Нитрование элементоорганических соединений

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.

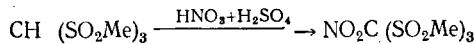
Целый ряд N-нитросульфамидов получен при нитровании арилсульфамидов азотной кислотой или смесью серной и азотной кислот:



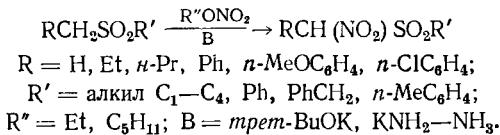
Для нитрования натриевых солей N-алкилсульфамидов использовалась пятиокись азота<sup>38</sup>:



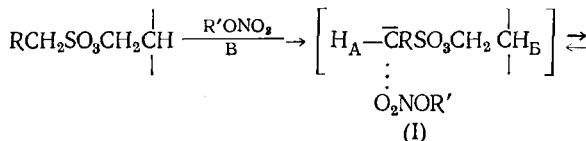
*Трис-(Метилсульфонил)метан* при обработке смесью азотной и серной кислот дает нитропроизводное с выходом 68%<sup>39</sup>:

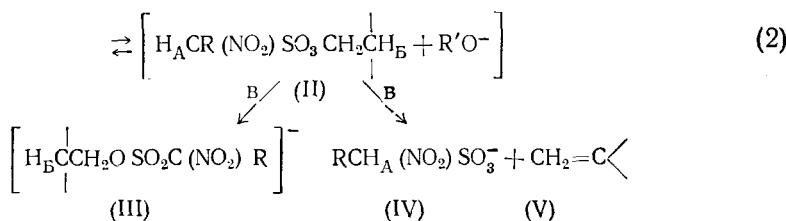


$\alpha$ -Нитросульфоны получают с хорошим выходом нитрованием алкил- и арилсульфонов алкилнитратами в присутствии оснований<sup>40, 41</sup>:

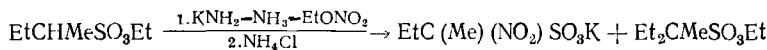


Подробно изучено нитрование сульфонатов алкилнитратами в присутствии оснований<sup>42, 43</sup>, для которого предложена следующая схема:

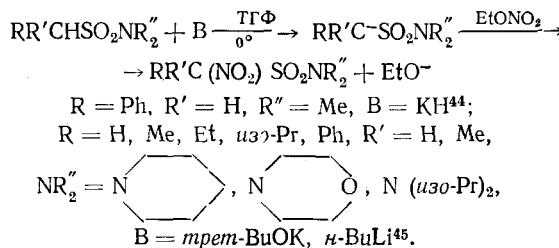




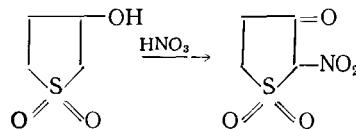
Как видно из схемы, в зависимости от того, какой протон ( $H_A$  или  $H_B$ ) атакуется нуклеофилом  $B^-$ , образуется либо нормальный продукт нитрования (III), либо смесь соединений (IV) и (V). Естественно, что состав реакционной смеси определяется структурой радикала  $-CH_2 CH_B$ . В соответствии с этим  $O$ -неолентилсульфонаты, не содержащие  $H_B$ , гладко превращаются в соответствующие нитро производные, в то время как при нитровании  $O$ -этил- и  $O$ -октил-1-бутансульфонатов возникают побочные продукты (калиевая соль 1-нитробутансульфокислоты 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-бутансульфокислоты, а также этил-3-метил-3-пентансульфонат<sup>43</sup>:



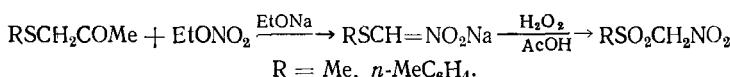
Метод нитрования алкилнитратами применим и для получения  $N,N$ -диалкилзамещенных  $\alpha$ -нитросульфамидов \*:



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, например<sup>46</sup>:

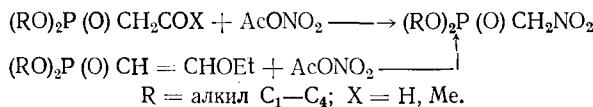


Некоторые  $\beta$ -кетосульфины при взаимодействии с этилнитратом и последующем окислении превращаются в соответствующие нитрометилсульфоны<sup>47, 48</sup>:



\* В то же время  $\alpha$ -нитроалкил- $N,N$ -диалкилсульфамиды не удалось получить нитрованием алкилсульфамидов азотной кислотой или нитрованием винилсульфамидов  $N_2O_3$ <sup>44</sup>.

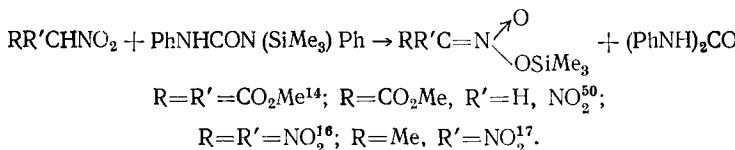
$\alpha$ -Нитроалкилфосфонаты получены при нитровании фосфорилированных альдегидов, кетонов и  $\beta$ -алоксивинилфосфонатов ацетилнитратом в среде уксусного ангидрида<sup>49</sup>:



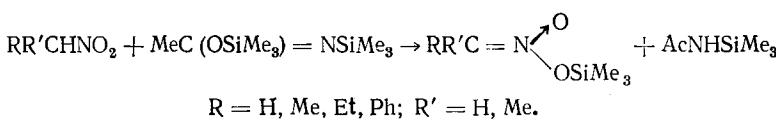
### 3. Взаимодействие нитросоединений с элементоорганическими производными

Этим способом получены  $\alpha$ -НЭОС, включающие целый ряд элементов (Si, Hg, Tl, In, Sn, Pb, B и т. д.).

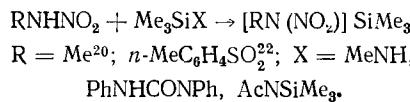
Свободные нитросоединения и нитроамины могут быть просилированы многими силилирующими агентами. В частности функционально-замещенные нитросоединения и полинитросоединения силирируются в инертных аprotонных растворителях N,N'-дифенил-N-триметилсилилмочевиной:



Для силирирования нитропарафинов N,N'-дифенил-N-триметилсилилмочевина оказалась непригодной. В этом случае был использован более сильный донор триметилсилильной группы — N, O-бис-(триметилсилил) ацетамид \*<sup>17, 52</sup>:



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

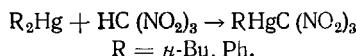


Ловетт<sup>53</sup> запатентовал способ синтеза солей легких металлов с три-нитрометаном, имеющих общую формулу  $\text{MR}_n[\text{C}(\text{NO}_2)_3]_x$  (где M=Li, Be, Mg, B, Al; R — алкил, фенил, аралкил, циклоалкил). Некоторым из них он приписал ковалентную структуру. Эти соединения образуются при взаимодействии алкилов металлов с тринитрометаном или галоген-тринитрометанами. Однако отсутствие экспериментальных данных и доказательств строения полученных соединений заставляют сомневаться в корректности этих результатов.

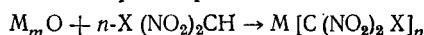
Много внимания было удалено синтезу ртутьоорганических нитро-производных. Арильные и алкильные производные нитрометилртути,

\* При силирировании нитрометана N, N'-дифенил-N-триметилсилилмочевиной Клебе<sup>51</sup> выделил бис-триметилсилиловый эфир метазоновой кислоты. Как полагает автор, промежуточным продуктом в этой реакции является триметилсилиловый эфир метан-нитроновой кислоты.

очевидно, крайне нестабильны. Их образование постулируется в работе<sup>54</sup> 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<sup>54, 55</sup>:



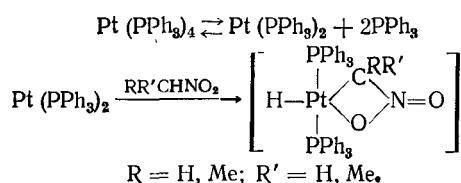
Окиси ртути и серебра являются удобными исходными продуктами в синтезе бис-(тринитрометил)ртути<sup>56-58</sup>, бис-(фтординитрометил)ртути<sup>59</sup> и серебряных производных тринитрометана<sup>60-62</sup>:



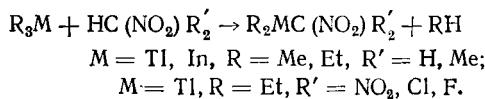
$\text{M} = \text{Hg, X} = \text{NO}_2, \text{F}, m = 1, n = 2;$

$\text{M} = \text{Ag, X} = \text{NO}_2, m = 2, n = 1.$

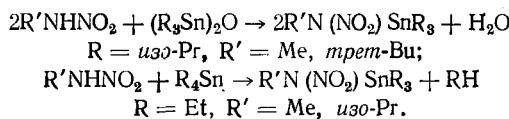
При взаимодействии тетра(трифенилфосфин)платины с нитроалканами предполагается<sup>63, 64</sup> промежуточное образование  $\alpha$ -нитроалкилплатинатов:



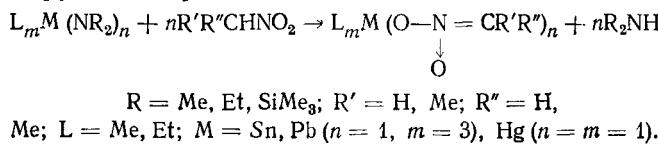
Описано получение  $\alpha$ -мононитро-<sup>65</sup> и  $\alpha$ -полинитроалкильных производных таллия<sup>66, 67</sup>, а также  $\alpha$ -мононитроалкильных производных индия<sup>68</sup>:



Реакцией тетраалкилолова или  $(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{O}$  с первичными нитроаминами получены с хорошими выходами оловоорганические производные нитраминов<sup>27</sup>:



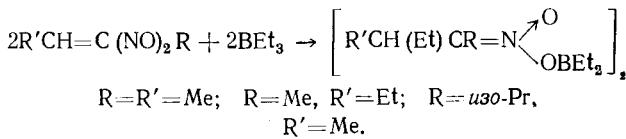
Показано<sup>69-71</sup>, что некоторые элементоорганические производные аминов реагируют с нитросоединениями \*\*:



Триэтилбор реагирует с  $\alpha$ -нитроолефинами, давая диэтилборные эфиры алканитроновых кислот<sup>73</sup>:

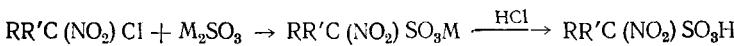
\* Описанная Петуховым<sup>30</sup> фенил(нитрометил)ртуть в действительности является фульминатом фенилртути<sup>54</sup>:  $\text{PhHgOH} + \text{MeNO}_2 \rightarrow [\text{PhHgCH}_2\text{NO}_2] \rightarrow \text{PhHgONC} + \text{H}_2\text{O}$ .

\*\* Ранее при реакции (диалкиламино)триалкилолова с нитрометаном были выделены продукты неустановленного строения<sup>72</sup>.



#### 4. Замещение галогена в галогенитросоединениях

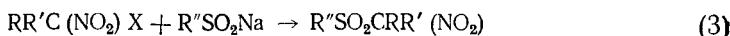
Первый синтез  $\alpha$ -НЭОС из галогенитросоединения был проведен в 1872 г., когда из хлорпикрина и сернистокислого калия была получена нитрометандисульфоновая кислота  $NO_2CH(SO_3H)_2$ <sup>74</sup>. Образование этого продукта, по-видимому, вызвано тем, что один из атомов хлора проявляет свойства «положительного» галогена. Взаимодействие хлорнитро соединений с сернистокислыми натрием или аммонием успешно использовалось и для получения солей других сульфокислот<sup>74, 75</sup>:



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

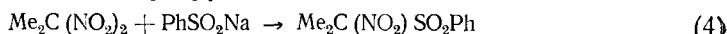
Изучалось взаимодействие хлор- и бромпикринов с меркаптопроизводными тиазола и тиодиазола<sup>76, 77</sup>, с алифатическими и ароматическими меркаптанами<sup>78</sup>, а также с сульфидами щелочных металлов и гидросульфидом натрия<sup>79</sup>. В этих реакциях предполагалось промежуточное образование производных ортоэфиров тритионитромуравьиной кислоты  $(RS)_3CNO_2$  или меркаптопроизводных типа  $(HS)_3CNO_2$ . Взаимодействие бром- или дигромнитрометана, а также бром- или дигромнитроэтана с арилмеркаптанами в щелочной среде проходит аналогичным образом<sup>80</sup>. Однако промежуточные серусодержащие  $\alpha$ -нитропроизводные не выделялись и не были охарактеризованы<sup>76-80</sup>.

Галогенитропарафины с успехом использовались для получения  $\alpha$ -нитросульфонов<sup>1, 81-84</sup>:

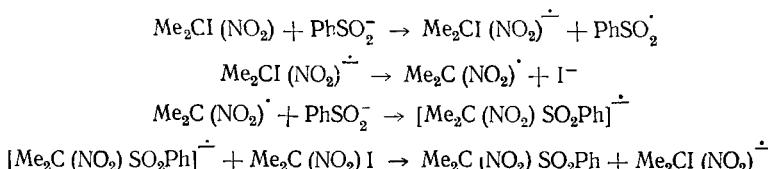


$R$  и  $R'=H$ , алкилы  $C_1-C_3$ ,  $(CH_2)_4$ ,  $(CH_2)_5$ ,  
 $(CH_2)_6$ ;  $R''=Ph, n-MeC_6H_4, n-BrC_6H_4$ ,  
нафтил;  $X=Cl, Br, I$ .

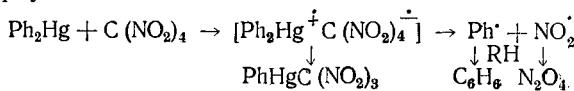
Интересно отметить, что в роли галогена в полинитросоединениях может выступать одна из нитрогрупп<sup>84</sup>:



Корнблюм и сотр. показали<sup>84</sup>, что реакции (3) и (4) проходят по анион-радикальной схеме:



В результате одноэлектронного окисления дифенилртути тетранитрометаном или галогентринитрометанами в среде растворителей различной полярности ( $CH_3CN$ , сульфолан,  $CHCl_3$ ) образуется фенилтринитрометилртуть<sup>85</sup>:



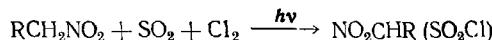
Отмечалось, что трифенилfosфин реагирует с бромнитроалканами с промежуточным образованием бромидов  $\alpha$ -нитроалкилфосфония, причем различные авторы по-разному трактуют дальнейшие превращения этих продуктов<sup>80, 86-89</sup>.

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

### 5. Другие методы синтеза $\alpha$ -НЭОС

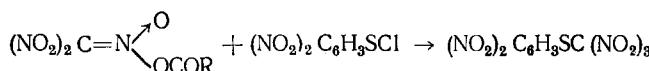
Кроме рассмотренных выше известны и другие реакции, приводящие к образованию  $\alpha$ -НЭОС. Так, нитрометан и нитроциклогексан сульфируются комплексами серного ангидрида с дихлорэтаном, пиридином и диоксаном<sup>91</sup>. Выход продуктов сульфирования незначителен.

При фотохимическом сульфохлорировании алифатических нитросоединений  $C_1-C_{10}$  получены хлорангидриды  $\alpha$ -нитроалкансульфокислот<sup>92</sup>:

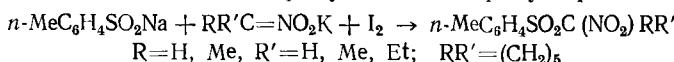


Однако авторы не приводят физических констант выделенных продуктов, а попытки повторить эту реакцию окончились неудачей<sup>44</sup>.

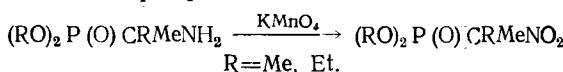
Ациловые эфиры динитрометаннитроновой кислоты при взаимодействии с 2,4-динитросульфенилхлоридом превращаются в 2,4-динитрофенилтринитрометилсульфид<sup>93</sup>:



При реакции *n*-толуолсульфината натрия с калиевыми солями нитропарафинов и йодом в ДМФА образуются  $\alpha$ -нитросульfonyны<sup>12</sup>:

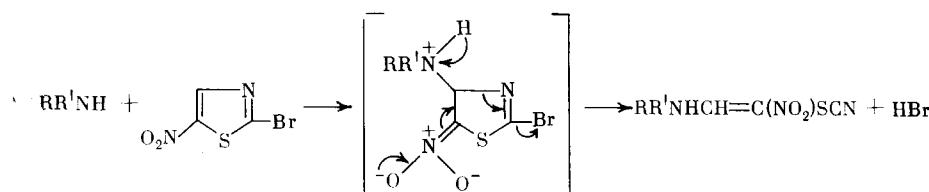


Окисление  $\alpha$ -аминоизоалкилфосфонатов оказалось простым методом синтеза  $\alpha$ -нитризоалкилфосфонатов<sup>49</sup>:

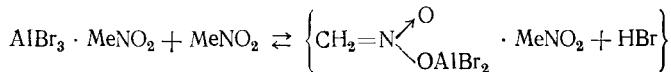


Серебряные соли полинитроалканов получают из других солей этих соединений действием нитрата серебра<sup>60, 94-97</sup>.

Установлено, что пространственно затрудненные вторичные алифатические амины раскрывают цикл замещенного нитротиазола, давая 1-нитро-2-диалкиламиновинилтиоцианаты<sup>98</sup>:



В некоторых работах постулируется образование нестабильных  $\alpha$ -НЭОС. В частности, образование продуктов такого рода предполагается при взаимодействии нитрометана с трехбромистым алюминием<sup>99</sup>:

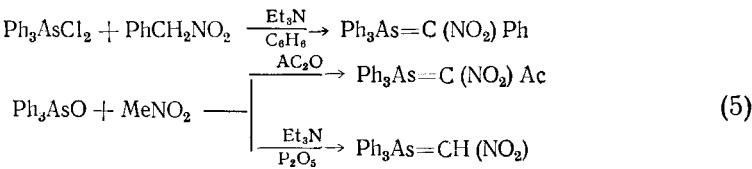


При взаимодействии четыреххлористого олова с нитрометаном в среде первичных аминов предполагают образование смеси продуктов  $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{NO}_2)_n\text{Cl}_{4-n}$  ( $n=1, 2, 3$ ) <sup>100</sup>.

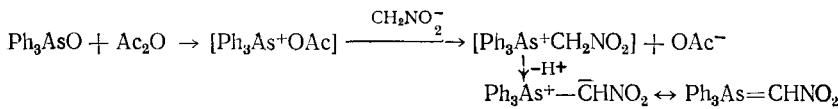
При присоединении некоторых радикалов к аниону ацинитрометана зафиксированы следующие анион-радикалы<sup>101</sup>:  $\text{O}_3\text{SCH}_2\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SCH}_2\text{NC}_2^-$ ,  $\text{O}_3\text{PCH}_2\text{NO}_2^-$ ,  $\text{O}_2\text{P}(\text{H})\text{CH}_2\text{NO}_2^-$  и  $\text{O}_2\text{AsCH}_2\text{NO}_2^-$ .

## 6. Синтез $\alpha$ -нитроилидов

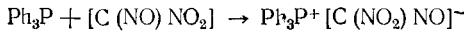
$\alpha$ -Нитроилиды трифенилмышьяка были получены по следующим реакциям<sup>102, 103</sup>:



Для реакции (5) предлагается следующая схема<sup>103</sup>:



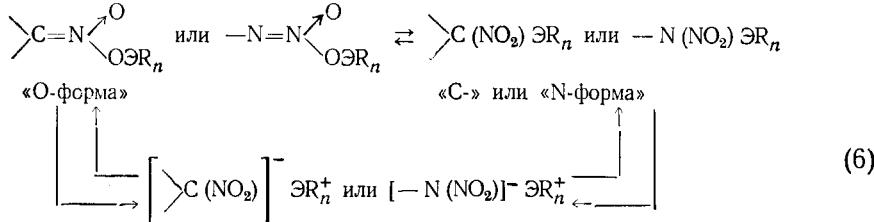
Аналогичные  $\alpha$ -нитроилиды фосфора оказались нестабильными соединениями<sup>102</sup>. Продукт распада триметилсилилового эфира динитрометаннитроновой кислоты  $[\text{C}(\text{NO})\text{NO}_2]$  фиксировался в виде илида с трифенилфосфином<sup>16</sup>:



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

### **III. УСТАНОВЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ**

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



Естественно, что присутствие в  $\alpha$ -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  $\alpha$ -НЭОС может оказаться либо кинетически, либо термодинамически выгодным продуктом. В большинстве случаев, характер выделяемого продукта строго не установлен\*.

В свете изложенного химические превращения  $\alpha$ -НЭОС или способ их синтеза не являются критерием при установлении их структуры и, в лучшем случае, лишь позволяют зафиксировать одну из форм  $\alpha$ -НЭОС. Поэтому только комплексное изучение  $\alpha$ -НЭОС физико-химическими методами способно привести к установлению их строения. Подтверждение структуры  $\alpha$ -НЭОС проводится сравнением их спектральных характеристик с аналогичными характеристиками модельных соединений. Однако такие аналогии нужно строить весьма осторожно, учитывая, что введение элемента в  $\alpha$ -положение к  $\text{NO}_2$ -группе само по себе способно в заметной степени исказить свойства модели. Естественно, что выбор способа доказательства структуры  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -функционально-замещенных нитро соединений характерно резкое отличие УФ-спектров анионов, О-производных (алкиловых эфиров соответствующих нитроновых кислот) и истинных нитросоединений<sup>105, 106</sup>, что можно использовать для определения строения производных от них  $\alpha$ -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  $\alpha$ -НЭОС, полученных на их основе, затруднено.

Хараш и Камерон<sup>3</sup> 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  $\text{RC}(\text{NO}_2)_2\text{SR}'$  ( $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{NO}_2$ ;  $\text{R}'=\text{H}$ ,  $\text{Me}$ ,  $2,4-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ,  $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ) в области 290—320 нм отсутствует интенсивный максимум поглощения, характерный для алкиловых эфиров замещенных нитрометаннитроновых кислот<sup>6, 7</sup>. 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-производных<sup>7</sup>.

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

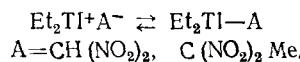
\* Продукты сульфенилирования моно- и полинитросоединений являются кинетически выгодными, поскольку их структура зависит от природы сульфенилирующих реагентов, а также от условий процесса<sup>2, 7</sup>.

поскольку в УФ-спектрах  $RR'C=N(O)OSiMe_3$ , имеется характерный максимум поглощения ( $\lambda_{max}=240\text{ нм}$  для R и  $R'=H$  или алкил<sup>17, 52</sup>;  $\lambda_{max}=265-315\text{ нм}$  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 кислот<sup>107-109</sup>.

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

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

Тринитрометильные производные диэтилтальция полностью ионизированы как в протонных, так и в аprotонных растворителях, а для диэтилтальлиевых производных — гем-динитроалканов в растворителях с низкой ионизирующей способностью авторы<sup>67</sup> предполагают существование равновесия между ионной и ковалентной формами:



Известны<sup>103</sup> УФ-спектры  $\alpha$ -нитроилидов трифенилмыしゃка. 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 $\alpha$ -НЭОС.

Метод ИК- и КР-спектроскопии позволяет устанавливать структуру  $\alpha$ -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<sup>109, 117-119</sup>. В истинных нитропарафинах полоса  $\nu_{as}$  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  $\nu_{as}$  группы  $NO_2$  проявляется как деполяризованная 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  $\alpha$ -НЭОС от эфиров нитроновых кислот или ионных соединений\*\*\*. В то же время выбор между  $\alpha$ -элементоорганическими О-производными нитропарафинов и ионными структурами на основании ИК-спектров затруднен.

\* Нильсон<sup>116</sup> приводит ряд ссылок на получение ковалентнопостроенных солей тяжелых металлов, однако эти сведения нельзя рассматривать как вполне достоверные.

\*\* Этот вывод нельзя распространять на производные нитрометана<sup>117</sup>.

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

При введении в молекулу нитропарафина в  $\alpha$ -положение к  $\text{NO}_2$ -группе функциональных электроотрицательных заместителей, в том числе и  $\text{NO}_2$ -групп, происходит сдвиг полосы  $\nu_{as}$  группы  $\text{NO}_2$  в область высоких частот<sup>119, 120</sup>, и в то же время может иметь место низкочастотный сдвиг валентного колебания связи  $\text{C}=\text{N}$  в О-алкиловых производных (см. например,<sup>14</sup>). В результате области  $\nu_{as}$ ,  $\nu_{\text{NO}_2}$  и  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  перекрываются и уже нельзя по ИК-спектрам сделать четкие разграничения между С- и О-производными таких нитросоединений (в том числе и для  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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 солей<sup>117</sup>.

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

Авторы<sup>121</sup> показали, что ИК- и КР-спектры триалкилметаллилнитронатов общей формулы  $R_3MON(O)=CR'R''$  ( $R=Me$ , Et,  $n$ -Bu,  $R'=R''=H$ , Me;  $R'=H$ ,  $R''=Me$ ; M=Sn, Pb) почти тождественны ИК- и КР-спектрам солей соответствующих нитросоединений, и на этом основании отвергли для этих продуктов структуру С-производных. Анализируя спектры веществ, у которых  $R=Me$ , 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  $1630-1645 \text{ см}^{-1}$ <sup>23, 73</sup>. ИК-спектр диэтилборного производного метилового эфира  $\alpha$ -нитропропионовой кислоты свидетельствует о том, что в этом соединении атом бора связан донорно-акцепторной связью с кислородом карбонильной группы<sup>24</sup>; это приводит к смещению  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  больше чем на  $150 \text{ см}^{-1}$  в область низких частот. В то же время в диэтилборных производных амидов  $\alpha$ -нитрокислот координация бора с карбонильной группой, по-видимому, отсутствует, и атом бора закоординирован с азотом амидной группы<sup>24</sup>.

В ИК-спектрах ртутных солей нитрометана<sup>122</sup>, тринитрометана<sup>110, 123, 124</sup> и многих комплексов ртутной соли тринитрометана<sup>112</sup> отсутствуют полосы, характерные для анионов нитросоединений, и всем этим продуктам приписывается структура С-производных. В то же время ИК-спектры кристаллических полинитрометильных производных таллия<sup>66, 67</sup> и серебра<sup>60, 114, 115</sup> 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 ионизированы<sup>60</sup>.

В ИК-спектрах  $\alpha$ -нитроалкилсульфонов<sup>40, 43, 84, 125</sup> и  $\alpha$ -полинитроалкилсульфидов<sup>6</sup> присутствуют полосы, характерные для ковалентно построенных истинных нитросоединений. В ИК-спектрах нитроилдов

мышьяка общей формулы  $(C_6H_5)_3As=C(NO_2)R$  (где R=H, COCH<sub>3</sub>) полосы NO<sub>2</sub> и C=O-групп сдвинуты в низкие частоты ( $\nu_{as, NO_2} 1208 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{as, NO_2} 1395 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O} 1595 \text{ см}^{-1}$ <sup>163</sup>). Имеются также спектральные данные для трихлормеркаптопроизводных арилгидразонов нитроформальдегида<sup>8</sup> и для тиоцианатов общей формулы R'RNCH=C(NO<sub>2</sub>)SCN (R,R'=n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub> и др.)<sup>98</sup>.

С помощью ИК-спектроскопии для производных алкилнитроаминов можно в принципе сделать выбор между O-, N-формами и ионными соединениями. Известно, что в ИК-спектрах первичных и вторичных N-нитроаминов имеются полосы  $\nu_{as, NO_2} 1310—1340 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{as, NO_2} 1510—1550 \text{ см}^{-1}$  (для вторичных нитраминов) и  $1570—1590 \text{ см}^{-1}$  (для первичных нитраминов)<sup>117, 126, 127</sup>. В то же время ИК-спектры O-алкильных производных алкилнитроаминов характеризуются двумя интенсивными полосами при  $1240—1260 \text{ см}^{-1}$  и  $1545—1570 \text{ см}^{-1}$ <sup>128</sup>. При наличии двух пространственных изомеров коротковолновая полоса расщепляется, причем ее коротковолновое плечо соответствует цис-изомеру O-производного<sup>129</sup>. Анионы алкилнитроаминов характеризуются полосой  $\nu_{as, N-NO_2}$  в области  $1400—1500 \text{ см}^{-1}$ <sup>127</sup>. Таким образом, очевидно, что ионные структуры производных нитроаминов легко отличить по ИК-спектрам от ковалентных, выбор между O- и N-формами можно сделать по полосе  $\nu_s$  группы NO<sub>2</sub>. 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 O-форм и ионных структур  $\alpha$ -НЭОС не будут существенно отличаться от соответствующих полос в аналогичных алкильных производных, в то время как введение элемента в N-форму в  $\alpha$ -положение к NO<sub>2</sub>-группе может значительно сдвинуть полосы  $\nu_s$  и  $\nu_{as}$  группы NO<sub>2</sub>.

В соответствии с этим показано, что O-триалкилсилильные производные метилнитроамина характеризуются интенсивными полосами при  $1250—70$  и  $1550—60 \text{ см}^{-1}$ <sup>20, 130</sup>. В то же время в N-триалкилсилильных производных метилнитрамина полоса  $\nu_{as, NO_2}$  проявляется в области  $1500—1510 \text{ см}^{-1}$ , т. е. сдвинута больше чем на  $70 \text{ см}^{-1}$  в низкие частоты по сравнению с метилнитроамином\*\*. Можно отметить, что в этих соединениях сдвиг  $\nu_{as, NO_2}$  в низкочастотную область значительно меньше. Эта полоса проявляется в триалкилсилильных производных метилнитроамина около  $1300 \text{ см}^{-1}$ <sup>20, 130</sup>. Аналогично в пиридиновом комплексе диэтилборилметилнитроамина полоса  $\nu_{as}$  группы NO<sub>2</sub> сдвинута в низкие частоты по сравнению с метилнитроамином примерно на  $100 \text{ см}^{-1}$ <sup>25</sup>.

Для оловоорганических производных алкилнитроаминов общей формулы R'N(NO<sub>2</sub>)SnR<sub>3</sub> (R—алкил, фенил; R'—алкил) предлагают<sup>27</sup> структуру N-производных с атомом олова, координированным с кислородом NO<sub>2</sub>-группы. В ИК-спектрах этих соединений в области  $1550 \text{ см}^{-1}$

O  
↑  
 $N=N-O-$

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

\* В растворителях  $\nu_{as, NO_2}$  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  $\nu_{s, NO_2}$  ( $1280-1290 \text{ см}^{-1}$ ), характерная для N-алкилнитросульфамидов, и в то же время имелись полосы, присущие эталонному О-изопропильному производному N-нитро-*n*-толуолсульфамида<sup>22</sup>.

### в) ЯМР-спектроскопия $\alpha$ -НЭОС

При исследовании структуры  $\alpha$ -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 ( $\delta_H$ ), связанных с  $\alpha$ - и  $\beta$ -углеродными атомами

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

а также  $\delta_D$  протонов, связанных с элементом. Основные данные по ПМР-спектроскопии  $\alpha$ -НЭОС, производных алифатических нитросоединений, содержатся в табл. 1. Здесь же приводятся соответствующие характеристики модельных нитросоединений. Видно, что сигналы протонов, связанных с  $\alpha$ - и  $\beta$ -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  $\alpha$ -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 поля<sup>131</sup>, в то время как введение таких фрагментов в О-форму или тем более в ионную структуру не должно существенно изменять  $\delta_H$  рассматриваемых протонов по сравнению с модельными соединениями. Вследствие этого должно быть легко по данным ПМР отличить ковалентно-построенные С-производные  $\alpha$ -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  $\alpha$ - и  $\beta$ -углеродных атомах сдвинуты в слабые поля в сравнении с отвечающими им нитросоединениями\*. Продукту № 4 авторы<sup>65</sup> приписывают структуру С-производного, однако, судя по  $\delta_{Sn_2}$ -протонов и некоторым другим признакам, этот продукт безусловно является О-производным.

Введение в  $\alpha$ -положение к  $NO_2$ -группе элементов содержащих фрагментов, электроотрицательность которых больше электроотрицательности водорода, должно сдвигать сигналы  $\alpha$ - или  $\beta$ -протонов в слабые поля<sup>131</sup>. В соответствии с этим сигналы этих протонов в  $\alpha$ -нитроалкилсульфонах<sup>40, 44, 45, 84, 125</sup> и сульфонатах<sup>43</sup> значительно сдвинуты в слабые поля относительно сигналов аналогичных протонов в нитросоединениях и почти совпадают по величине  $\delta_H$  с сигналами  $\alpha$ - и  $\beta$ -протонов в О-алкильных производных близких нитроновых кислот. В спектрах С-производных  $\alpha$ -НЭОС, включающих Tl, Hg и некоторые другие элементы, должна проявляться константа спин-спинового взаимодействия между элементом и  $\alpha$ - или  $\beta$ -протонами<sup>138</sup>. Отсутствие такой константы для соединений №№ 2, 4, 6, 11 и 13 (табл. 1) позволяет окончательно исключить для них структуру С-производных.

Изучена<sup>71</sup> зависимость величины  $\delta_H Sn(CH_3)_3$  от природы элемента, с которым она связана. Оказалось, что  $\delta_H Sn(CH_3)_3$  в соединениях

\* Аномально низкий  $\delta_{Sn_2}$  продукта № 9 отмечают сами авторы работы<sup>71</sup>.

ТАБЛИЦА 1

Данные спектров ПМР  $\alpha$ -НЭОС

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

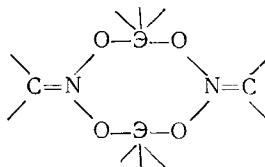
\* Раствор в CCl<sub>4</sub> при 20° или 35°.\*\* Здесь и далее во всех ЯМР-спектрах химические сдвиги приведены в шкале δ. Для δ<sub>H</sub>, δ<sub>13</sub>C, δ<sub>29</sub>Si эталон TMS; для δ<sub>14</sub>N и δ<sub>15</sub>N эталон CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>; для δ<sub>11</sub>B эталон Et<sub>2</sub>O·BF<sub>3</sub>.\*\*\* Раствор в ацетонитриле, структура приведена по данным авторов<sup>65</sup>.\*\*\*\* Раствор в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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  $\text{NO}_2$ -группировок может исказить картину.

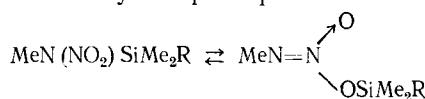
Интересно, что для  $\alpha$ -НЭОС, приведенных в табл. 1, не наблюдается неэквивалентность  $\alpha$ - и  $\beta$ -протонов относительно фрагмента  $\text{C}=\text{N}\begin{array}{c} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}^- \end{array}$ ,

хотя для соответствующих О-алкиловых производных такая неэквивалентность проявляется весьма характерно. Для триалкилсилильных производных усреднение сигналов  $\alpha$ - и  $\beta$ -протонов объясняют быстрым обменом  $\text{R}_3\text{Si}$ -группы между двумя атомами кислорода фрагмента  $\text{O}-\text{N}\rightarrow\text{O}^{132, 139}$ , а для триалкиловянных и свинцовых эфиров нитроновых кислот<sup>11</sup> это вызвано образованием симметричных димерных структур\*:



Для диэтилборных производных нитропарафинов усреднение сигналов происходит также из-за возникновения устойчивых димеров<sup>23, 73</sup>, а в случае диалкилборных эфиров карбометокси- и карбамидометан-нитроновых кислот в реакционной смеси присутствует лишь один цис-изомер эфира нитроновой кислоты. Это вызвано координацией атома бора по функциональной группировке<sup>24</sup>. В диэтилборном эфире бис-(карбометокси) метаннитроновой кислоты зафиксирован методом ПМР быстрый внутримолекулярный перенос диэтилборного фрагмента от одной карбометоксильной группы к другой и определены некоторые кинетические параметры этого процесса<sup>24</sup>.

Спектры ПМР  $\alpha$ -НЭОС производных N-нитроаминов не позволяют сделать для этих соединений выбор между O- и N-формами, так как области  $\delta_{\text{H}}$  в соответствующих модельных соединениях перекрываются<sup>37</sup>. Однако с помощью метода ПМР изучены динамические процессы в таких  $\alpha$ -НЭОС и установлено, что в триалкилсилильных производных метилнитроамина имеется таутомерное равновесие<sup>20, 130</sup>:



С повышением температуры и в ряду заместителей R: *трет*-Bu $\gg$ изо-Pr $>$ Me $>$ H положение этого равновесия заметно смещается в сторону O-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  $\alpha$ - $^{13}\text{C}$  в алифатических мононитросоединениях находятся в более сильных полях, чем сигналы  $^{13}\text{C}$  в соответствующих им солях и О-алкильных производных. На основании литературных данных можно полагать, что, как и в спектрах ПМР, замена протона в  $\alpha$ -положении к  $\text{NO}_2$ -группе на элемент с меньшей электроотрицательностью должна вызвать диамагнитный сдвиг сигнала  $\alpha$ - $^{13}\text{C}$ <sup>142</sup>, в то время

\* См. стр. 1676 и 1679.

ТАБЛИЦА 2

Данные спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$   $\alpha$ -НЭОС (при 20°)

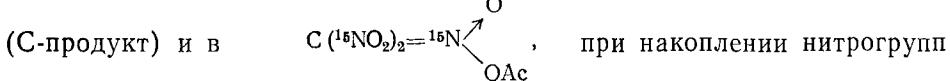
№ п/п	Соединение	$\delta_{^{13}\text{C}}$ , м. д.				Ссылка	35 Мольное соединение	$\delta_{^{13}\text{C}}$ , м. д.		Ссылка
		Me—Si или BEt	$\alpha_c$	$\beta_c$	Прочие сигналы			$\alpha_c$	$\beta_c$	
1	MeCH=N(O)OSiMe <sub>3</sub>	—0,9	109,8	11,4	—	132	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	69,3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

\* При —80° углерод C=O дает два сигнала с разностью значений  $\delta$ , равной 1,45 м. д., а углерод OCH<sub>3</sub> — два сигнала с разностью 0,73 м. д.\*\* При —60° в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

как замена алкила в О-производном на элементсодержащий фрагмент не должна существенно отразиться на  $\delta_{\alpha}$ - $^{13}\text{C}$ . Тогда по сигналу от  $\alpha$ -углеродного атома можно различать О- и С-производные  $\alpha$ -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 три-нитрометана или тринитроэтана. Поэтому можно полагать, что для интерпретации структур  $\alpha$ -НЭОС, производных полинитросоединений, предлагаемый критерий неприменим.

Следует отметить еще некоторые особенности спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$   $\alpha$ -НЭОС. Во-первых, на примере соединения № 4 зафиксирована температурная зависимость спектра, свидетельствующая о быстром обмене  $\text{Me}_3\text{Si}$ -группы между двумя атомами кислорода фрагмента  $\text{O}-\text{N} \rightarrow \text{O}$ . Во-вторых, анализ спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  диэтилборных производных нитро-соединений 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  $\text{NH}_2$ -группы, парамагнитный сдвиг сигнала  $^{13}\text{C}=\text{O}$  значительно меньше.

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



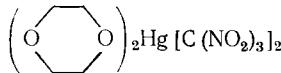
эта разница химических сдвигов нивелируется<sup>93</sup>. Нужно отметить, что по спектрам  $^{14}\text{N}$  без дополнительных исследований в случае  $\alpha$ -НЭОС, производных нитропарафинов трудно отличить O-производные от ионных структур.

Как видно из табл. 3, в O- и N-элементоорганических производных метилнитроамина  $\delta_{\text{N}}$  заметно отличаются для  $\text{NO}_2$ - и  $\text{O}-\text{N} \rightarrow \text{O}$ -групп, причем природа элемента существенно не отражается на величинах  $\delta$ . Полуширина линии  $\text{NO}_2$ -группы значительно меньше таковой для фрагмента  $\text{O}-\text{N} \rightarrow \text{O}$ . Для анализа лабильных соединений целесообразно использовать ЯМР  $^{15}\text{N}$  при низкой температуре. Для триметилсилильного и диэтилборного производных *n*-толуол-N-нитросульфамида структура O-продуктов выбрана на том основании, что сигнал  $^{14}\text{N}$  фрагмента  $\text{O}-\text{N} \rightarrow \text{O}$  в спектрах этих  $\alpha$ -НЭОС очень уширен.

Весьма плодотворным при выяснении структуры  $\alpha$ -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  $^{29}\text{Si}$  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  $^{14}\text{N}$   $\alpha$ -НЭОС

№ п/п	Соединение	$\delta_{^{14}\text{N}}\text{NO}_2$ или N(O)O м, д., (полужирина, гц)	Ссылка	Модельное соединение	$\delta_{^{14}\text{N}}\text{NO}_2$ или N(O)O м, д. (полужирина, гц)	Ссылка
1	$\text{MeCH}=\text{N}(\text{O})\text{OSiMe}_3$	$-83 \pm 5 (270 \pm 20)$	132	$\text{EtNO}_2$	$42 \pm 1 (30)$	143
2	$\text{Me}_2\text{C}=\text{N}(\text{O})\text{OSiMe}_3$	$-97 \pm (550 \pm 30)$	132	$[\text{MeCHNO}_2]^-$	$-60,5 \pm 20$	140
3	$(\text{MeOCO})_2\text{C}=\text{N}(\text{O})\text{OSiMe}_3$	уширен	132	$\text{Me}_2\text{CHNO}_2$	$24 (38)$	143
4	$\text{MeC}(\text{NO}_2)=\text{N}(\text{O})\text{OSiMe}_3$	$-12 \pm 2 (\text{NO}_2)$	132	$[\text{Me}_2\text{CNO}_2]^-$	$-79 \pm 5$	140
5	$\text{Hg} [\text{C}(\text{NO}_2)_3]_2$	$-25 \pm 1 (24 \pm 2)$	112, 113	$[\text{MeOCO}]_2\text{CHNO}_2$	$-46 \pm 4 (220 \pm 15)$	139
6		$-23,6 \pm 1 (67 \pm 3)$	112, 113	$[(\text{MeOCO})_2\text{CNO}_2]^-$ $(\text{MeOCO})_2\text{C}=\text{N}(\text{O})\text{OMe}$ $\text{Me}_2\text{CH}(\text{NO}_2)_2$	$-31 \pm 5 (230 \pm 20)$ $-70 \pm 5 (290 \pm 20)$ $-41 \pm 1 (28)$	139
7	$\text{MeN}(\text{NO}_2)\text{SiMe}_2\text{R}$	$-25,0$	130	$[\text{MeC}(\text{NO}_2)_2]^-$	$-22,5 \pm 1$	140
8	$\text{MeN}=\text{N}(\text{O})\text{OSiMe}_2\text{R}$	$-55,0$	130	$\text{HC}(\text{NO}_2)_3$	$-33,5 (11)$	143
9	$\text{MeN}(\text{NO}_2)\text{BEt}_2$ *	$-20 \pm 3$	25	$\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_3$	$-26,0$	133
10	$\text{MeN}=\text{N}(\text{O})\text{OBET}_2$ *	$-49 \pm 1$	25	$[\text{C}(\text{NO}_2)_3]^-$	$-28 \pm 1$	133
11	$\text{MeN}(\text{NO}_2)\text{BEt}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$-21 \pm 1,5$	25	$\text{C}({}^{15}\text{NO}_2)={}^{15}\text{N}(\text{O})\text{OAc}$	$-35,6$ и $-31,8$	93
	$\text{MeN}(\text{NO}_2)\text{BEt}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ *	$-45,8$	25	$\text{MeNHNO}_2$	$-23,2 \pm 0,5$	133
12	$n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{N}(\text{O})\text{OSiMe}_3$	уширен	22	$[\text{MeN}(\text{NO}_2)]^-$	$-26,3 \pm 1,0$	133
13	$n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{N}(\text{O})\text{OBET}_2$	уширен	22	$n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NRNO}_2$ $\text{R}=\text{H, алкил}$ $n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{N}(\text{O})\text{OPr-}u\sigma$	$-40 \pm 2 (60 \pm 10)$ уширен	22

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

ТАБЛИЦА 4

Данные спектров ЯМР  $^{29}\text{Si}$   $\alpha\text{-НЭОС}^{132}$ 

№ 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>tert</i> -Bu)	28—30
2	$\text{Me}_2\text{C}=\text{N}(\text{O})\text{OSiMe}_3$	21,1		Модельное соединение $\text{Me}_2\text{C}=\text{NOSiMe}_3$	24,2
3	$(\text{MeOCO})_2\text{C}=\text{N}(\text{O})\text{OSiMe}_3$	32,7		$(\text{MeOCO})_2\text{C}=\text{NOSiMe}_3$	33,8
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>tert</i> -Bu)	13—15			

ТАБЛИЦА 5

Данные спектров ЯМР  $^{11}\text{B}$   $\alpha\text{-НЭОС}$ 

№ 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	$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{N} \rightarrow \text{O} \\   \\ \text{MeOC} \\    \\ \text{O} \cdots \text{BET}_2 \end{array}$	15,8	24
4	$\begin{array}{c} \text{MeC}=\text{N} \rightarrow \text{O} \\   \\ \text{MeOC} \\    \\ \text{O} \cdots \text{BET}_2 \end{array}$	16,7	24
5	$\begin{array}{c} \text{MeOCOC}=\text{N} \rightarrow \text{O} \\   \\ \text{MeOC} \\    \\ \text{O} \cdots \text{BET}_2 \end{array}$	15,9	24
6	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{HC}=\text{N} \nearrow \\   \\ \text{CONH}_2 \cdots \text{BET}_2 \end{array}$	12,8	24
7	$\begin{array}{c} \text{MeNBET}_2 \rightleftharpoons \text{MeN}=\text{N}(\text{O})\text{OBET}_2^* \\   \\ \text{NO}_2 \end{array}$	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  $-20^\circ$ .

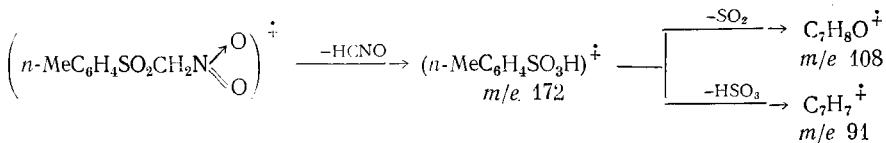
Как видно из табл. 4 (соединения №№ 5 и 6), в случае триалкилсилильных производных нитроаминов области значений  $\delta^{29}\text{Si}$  для N- и O-форм резко разграничены.

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

В работе <sup>145</sup> приведены данные спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  для ряда комплексов бис(фтординитрометил) ртути.

### г) Mass-спектрометрия.

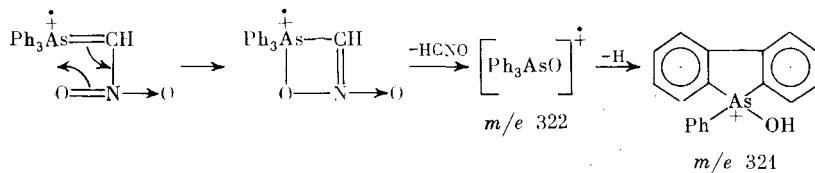
Исследованы масс-спектры  $\alpha$ -нитросульфонов общей формулы  $n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{RR}'$  ( $\text{R}=\text{H}, \text{Me}; \text{R}'=\text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, n\text{-C}_1\text{C}_6\text{H}_4, n\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ) <sup>12, 84</sup>. Если R или R'=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- $\alpha$ -нитробензилсульфона зафиксирован катион тропилия <sup>12</sup>.

По мнению Лорберта и Ланге <sup>71</sup>, масс-спектры  $\text{R}_3\text{Sn}-$ ,  $\text{R}_3\text{Pb}-$  и  $\text{RHg}$ -производных нитропарафинов ( $\text{R}$  — алкил) подтверждают предложенную для этих соединений структуру эфиров нитроновых кислот, так как в них отсутствуют пики  $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}$ . Масс-спектры триалкилсвинцовых, оловянных <sup>71</sup> и диэтилборных <sup>23, 73</sup> производных нитропарафинов указывают на димерную структуру этих продуктов. Последнее обстоятельство позволяет исключить для этих соединений солевые структуры.

$\alpha$ -Нитроиляды мышьяка под электронным ударом претерпевают следующую фрагментацию <sup>103</sup>:



### д) ЯГР- и ЯКР-спектроскопия.

Метод ЯГР позволяет расшифровывать структуру твердых образцов, содержащих олово. Лорберт и сотр. <sup>121</sup> показали, что триалкиловянные эфиры алканитроновых кислот имеют структуру тригональной бипирамиды с пятикоординационным оловом. N-Триалкиловянные производные алкилнитраминов также включают олово, координированное по  $\text{NO}_2$ -группе <sup>27</sup>.

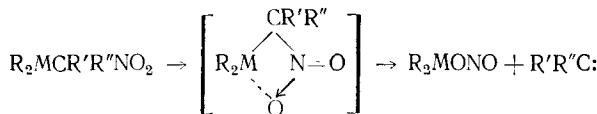
По мнению авторов работ <sup>66, 68</sup>, данные ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  для диэтилталлиевого производного хлорнитрометана и ЯКР  $^{115}\text{In}$  диалкилиндиевых производных нитроалканов показывают, что они являются С-производными, в которых имеет место внутримолекулярная координация металла по кислороду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

## 2. Установление структуры $\alpha$ -НЭОС с помощью химических превращений

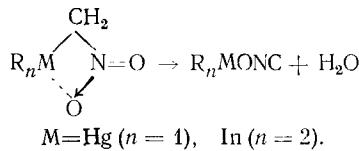
Некоторые химические превращения  $\alpha$ -НЭОС могут дать сведения об их строении. В первую очередь нужно упомянуть о реакции 1,3-ди-полярного циклоприсоединения, позволившей ранее зафиксировать ряд алкиловых эфиров нитроновых кислот<sup>146</sup>. Однако О-ациловые эфиры нитроновых кислот не вступают в эту реакцию<sup>93</sup>, что не дает возможности рассматривать ее как общую для всех О-производных нитросоединений.

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

Предполагают<sup>65, 66, 68</sup>, что для С-производных  $\alpha$ -НЭОС, содержащих атомы элементов с вакантными  $d$ -орбиталью, 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 диэтилтиталиевого производного нитрометана) вызывает большое сомнение. Поэтому выделение нитритов типа  $R_2MONO$  не может служить строгим доказательством существования соответствующих  $\alpha$ -НЭОС в С-форме. Все сказанное выше относится и к реакции образования фульминатов из элементоорганических производных нитрометана. Авторы<sup>54, 68</sup> полагают, что эта реакция — характерное превращение С-производных нитросоединений, связанное с внутримолекулярной координацией атома ртути или индия:



В то же время Лорберт и Ланге<sup>71</sup> обнаружили, что метилртутунное производное нитрометана, являющееся эфиром нитроновой кислоты, также легко образует фульминат метилртути\*.

Полагают<sup>2</sup>, что при реакции солей первичных нитроалканов с 2,4-ди-нитробензолсульфенилхлоридом образуются О-производные, которые затем перегруппировываются в С-продукты или же претерпевают ряд химических превращений. Для отличия  $\alpha$ -нитросульфидов от соответствующих О-производных авторы предлагают использовать следующие реакции<sup>1</sup>: 1) обработка щелочью с последующим окислением; при этом  $\alpha$ -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  $\alpha$ -нитросульфиды переходят в соответствующие сульфоны, а О-производные должны были бы расщепляться по связи S—O\*.

Для  $\alpha$ -НЭОС, производных N-нитроаминов, химические превращения, позволяющие отличить N-форму от O-производных, неизвестны. В качестве возможных реакций такого рода можно указать на пробу Франшиона<sup>147</sup>, 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 азота<sup>148</sup>. Однако не ясно, насколько эта реакция эффективна и специфична для O-форм  $\alpha$ -НЭОС.

Идентифицируя  $\alpha$ -НЭОС по химическим превращениям, следует учитывать, что многие  $\alpha$ -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  $\alpha$ -НЭОС, производных алифатических нитросоединений и N-нитроаминов. Структура  $\alpha$ -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 индивидуальные производные нитропарафинов вопреки мнению авторов<sup>65–68</sup> также являются эфирами нитроновых кислот. Можно отметить, что  $\alpha$ -НЭОС, производные от мононитросоединений, в своем огромном большинстве существуют в O-форме. Введение электротриполарных заместителей к атому углерода, несущему NO<sub>2</sub>-группу, увеличивает вклад ионных структур.

Поскольку большинство  $\alpha$ -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<sup>20, 25, 130</sup> являются таутомерной смесью N- и O-форм, в которой присутствуют оба структурных изомера в сравнимых количествах. В то же время пиридиновый комплекс диэтилборного производного метилнитроамина является индивидуальной N-формой<sup>25</sup>.

#### IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Вначале будут рассмотрены свойства, являющиеся общими для большинства  $\alpha$ -НЭОС.

##### 1. Термораспад

В целом  $\alpha$ -НЭОС менее термостабильны, чем соответствующие им нитросоединения или их соли; как правило, O-производные менее термостабильны, чем их C- или N-аналоги.

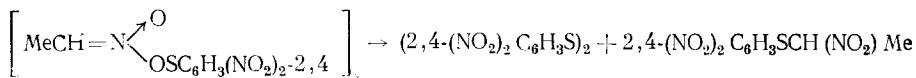
###### a) Термораспад O-производных $\alpha$ -НЭОС.

Схемы распада O-форм  $\alpha$ -НЭОС отличаются от перегруппировок O-алкиловых эфиров нитроновых кислот<sup>108</sup>. Характер распада  $\alpha$ -НЭОС и его конечные продукты зависят от природы нитрокомпонента и эле-

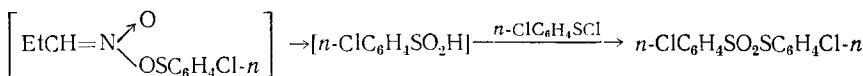
\* Подробнее о реакциях O- и C-производных см. стр. 1686, 1691.

мента. Полагают<sup>2</sup>, что путь распада эфиров нитроновых кислот типа  $\left[ \text{RCH}=\text{N} \begin{array}{c} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OSAr} \end{array} \right]$  определяется структурой арильного радикала.

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

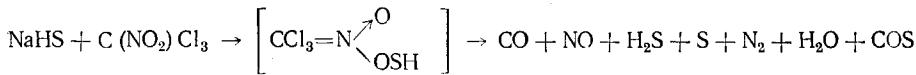
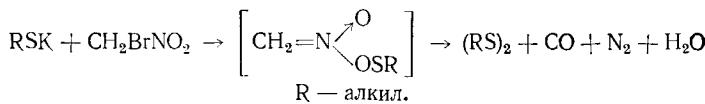


Если же  $\text{Ar}=n\text{-хлорфенил}$ , то авторы<sup>2</sup> фиксируют совсем иные продукты распада:

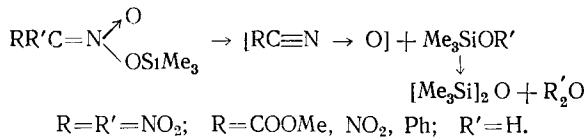


О-тиенилпроизводные полинитроалканов также термически нестабильны<sup>7</sup>.

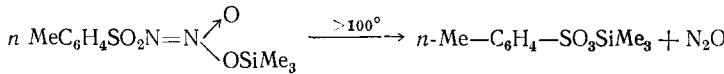
В реакциях калиевых или натриевых солей меркаптанов или гидросульфида натрия с галогенниитрометанами<sup>76-80</sup> очевидно образуются неустойчивые О-меркаптопроизводные алканнитроновых кислот, которые, распадаясь, дают смесь продуктов:



Триалкилсилиловые эфиры нитроновых кислот распадаются по другой схеме<sup>15-17, 50</sup>:

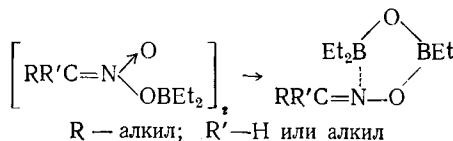


Если  $\text{R}'=\text{H}$ , то параллельно проходит гидролиз нитроновых эфиров триметилсиланолом. О-триметилсилильное производное *n*-толуол-*N*-нитросульфамида при нагревании разрушается аналогичным образом<sup>22</sup>:



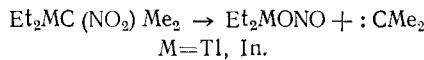
Триалкилсилильные производные метилнитроамина при комнатной температуре нестабильны, но путь их распада не изучен<sup>20</sup>.

Диэтилборные производные алканнитроновых кислот как в твердом виде, так и в растворах перегруппированы, образуя новую гетероциклическую систему — 2,5,5-триэтил-4-алкилиден-1,3-диокса-4-аза-2,5-диборацикlopентан<sup>23, 24</sup>:



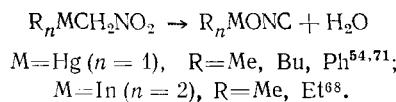
б) *Превращение некоторых  $\alpha$ -НЭОС в нитриты или в фульминаты.*

Некоторые  $\alpha$ -НЭОС превращаются в соответствующие нитриты<sup>65, 68</sup>:

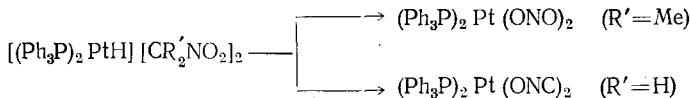


Механизм этой перегруппировки уже обсуждался ранее (см. стр. 1680).

Диэтилталлиевые производные галогеннитроалканов разлагаются с образованием как нитритов, так и диэтилгалогенидов таллия<sup>66</sup>. 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 диэтилталья, в то время как  $\text{CF}_2(\text{NO}_2)\text{TlEt}_2$  образует фторид диэтилталья<sup>66</sup>. Сходным образом проходит превращение алкилртутных и диалкилиндиевых производных нитрометана в соответствующие фульминаты\*:



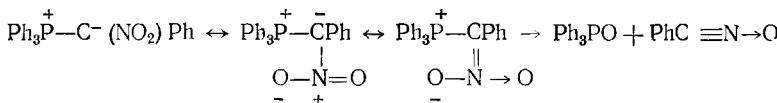
Бек и Шерп<sup>63, 64</sup> полагают, что в приведенной ниже реакции образуются платиновые производные нитрометана и нитроалканов, которые быстро переходят в соответствующие фульминаты или нитриты:



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  $\alpha$ -нитроилидов фосфора, очень напоминающие реакцию Виттига<sup>102</sup>.



Термический распад элементоорганических N-производных нитроаминов почти не изучался. Известно, что оловоорганические производные нитроаминов стабильны при температурах ниже 150°<sup>27</sup>. N-Нитрофенилсульфамид при нагревании разлагается с выделением закиси азота<sup>34</sup>:

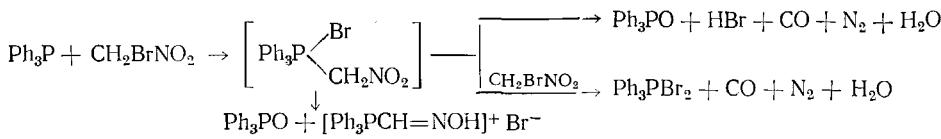


г) *Распад гипотетических  $\alpha$ -НЭОС.*

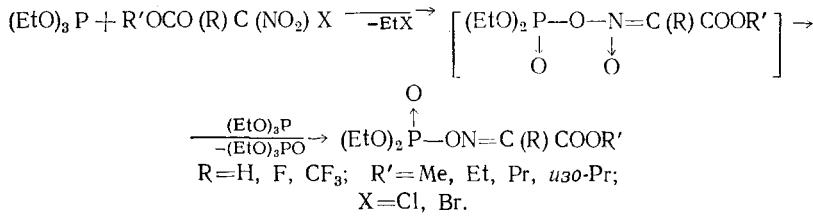
Здесь рассмотрены данные по превращениям  $\alpha$ -НЭОС, образование которых постулируется авторами работ при изучении химических превращений нитропродуктов.

\* В обзоре по нитроновым кислотам и эфирам<sup>116</sup> приводится ссылка на две работы<sup>149, 150</sup>, где описан распад ртутной соли нитрометана до фульмината ртути; однако недавно было показано<sup>122</sup>, что ртутная соль нитрометана стабильна до 180°.

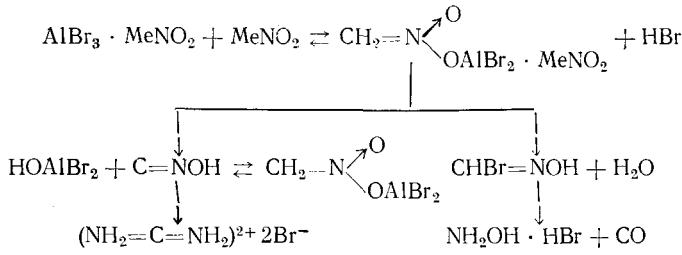
При окислении трифенилfosфина бромнитрометаном предполагается возникновение нестабильного трифенилнитрометилfosфонийбромида<sup>80, 86-89 \*</sup>:



Аналогично реагирует с трифенилfosфином и дибромнитрометан<sup>86</sup>. В то же время взаимодействие триалкилfosфитов с  $\alpha$ -галогеннитро-соединениями приводит<sup>90</sup> к нестабильным эфирам нитроновых кислот, быстро окисляющим трапкилfosфит:

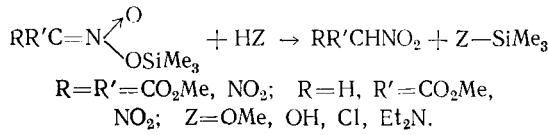


Реакцию нитрометана с бромистым алюминием представляют следующей схемой<sup>99</sup>:



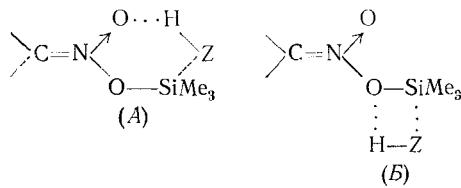
## 2. Реакция $\alpha$ -НЭОС с соединениями, содержащими подвижный атом водорода

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

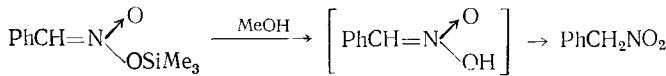


\* В реакции  $\alpha$ -галогенинитроалканов с трифенилfosфином зафиксировали соответствующие алкилнитрилы, которые, очевидно, получаются при восстановлении окисей нитрилов трифенилfosфином<sup>87</sup>.

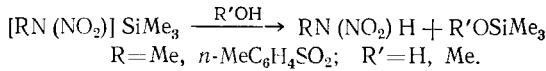
Вероятно, реакция протекает через многоцентровое переходное состояние типа (A) или (B):



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



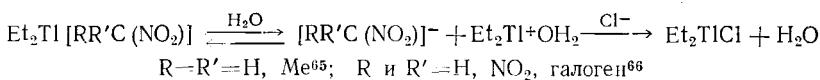
Триметилсилильные производные метилнитроамина<sup>20</sup> и N-нитро-n-толуолсульфамида<sup>22</sup> также подвержены действию воды и спиртов:



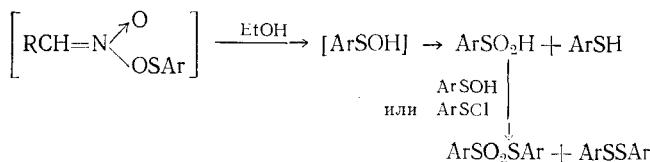
Однако введение в триалкилсилильный фрагмент трет-бутильной группы существенно замедляет скорость алкоголиза  $\alpha$ -НЭОС этого типа<sup>20</sup>.

Диэтилборные производные алканнитроновых кислот<sup>23, 24, 73</sup> (в том числе и функционально-замещенные), а также диэтилборные производные метилнитроамина<sup>25</sup> и N-нитро-n-толуолсульфамида<sup>22</sup> очень легко гидролизуются водой и реагируют со спиртами. Оловоорганические производные алкилнитроаминов вполне устойчивы на воздухе, а при обработке водой разрушаются довольно медленно<sup>27</sup>.

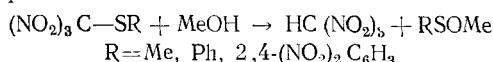
В протонных растворителях легко происходит сольволиз диэтилаллийорганических производных  $\alpha$ -нитроалканов, а при добавлении соляной кислоты или ее солей нитроалкильный остаток заменяется на галоген:



O-Алкилтиопроизводные нитросоединений весьма неустойчивы в спиртах<sup>2</sup>:



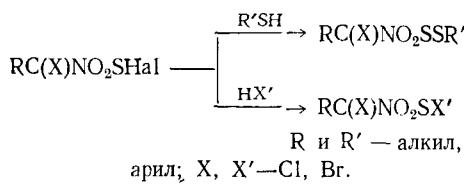
В то же время  $\alpha$ -мононитро<sup>1</sup>- и  $\alpha$ -динитроалкилсульфиды<sup>6, 7</sup> не подвергаются действию протонсодержащих растворителей. Однако в тринитротриметилсульфидах, напротив, связь S—C лабильна по отношению к протонным растворителям<sup>6</sup>:



$\alpha$ -Нитросульфоны и N-нитросульфамиды инертны по отношению к воде и спиртам (см., например,<sup>1, 2, 34</sup>).

Показано<sup>49</sup>, что  $\alpha$ -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  $\alpha$ -нитрогалогеналкилсульфеновых кислот реагируют с кислотами и тиоспиртами по связи S—Hal<sup>11, 151</sup>:

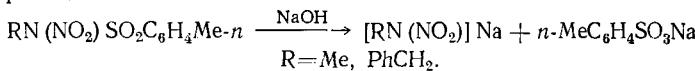


### 3. Реакция $\alpha$ -НЭОС с нуклеофильными реагентами

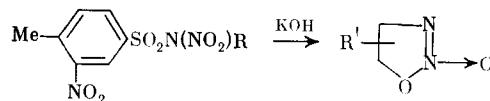
Действие щелочей или алкоголятов щелочных металлов на некоторые  $\alpha$ -НЭОС приводит к образованию солей соответствующих нитро соединений<sup>17, 24, 73</sup> или нитроаминов<sup>20, 22, 25</sup>. В частности реакция щелочей или алкоголятов щелочных металлов с  $\alpha$ -сераорганическими производными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



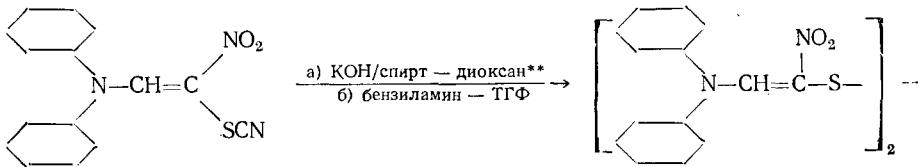
Аналогично происходит отрыв сульфогрупп от N-нитро-N-алкил-n-толуол-сульфамидов<sup>35</sup>:



При действии щелочи на N-( $\beta$ -бромалкил)-N-нитро-m-нитро-n-толуол-сульфамиды также происходит отрыв сульфогруппы и внутримолекулярное алкилирование анионов N-нитроаминов с образованием 2-окисей 4,5-дигидро-1,2,3-оксадиазолов<sup>37</sup>:



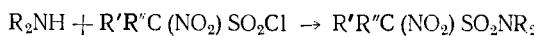
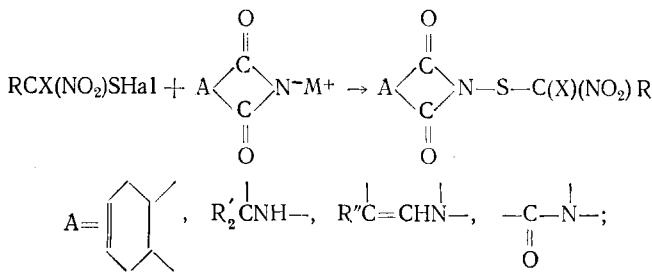
Некоторые  $\alpha$ -нитросераорганические соединения под действием щелочей претерпевают более глубокий распад<sup>98</sup>:



\* При действии  $\text{PCl}_5$  образуются хлорангидриды нитроалкилфосфоновых кислот.

\*\* При действии спиртового раствора  $\text{HCl}$  исходный продукт этой реакции дает гидрохлорид дициклогексиламина.

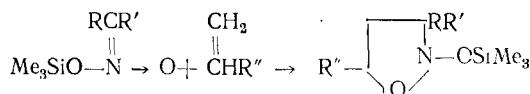
Хлорангидриды  $\alpha$ -нитроалкилсульфеновых и  $\alpha$ -нитроалкилсульфоновых кислот реагируют с нуклеофильными реагентами по связи S—Hal:



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

#### 4. Реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения

Из всех  $\alpha$ -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  $\text{R}''=\text{CO}_2\text{Me}$ :  $\text{R}=\text{H, Me, Et, R}'=\text{H, Me}^{52}$ ;

$\text{R=R}'=\text{CO}_2\text{Me}$ ;  $\text{R}=\text{H, CO}_2\text{Me, R}'=\text{H, NO}_2^{14,50}$ ;

для  $\text{R}''=\text{Ph}$ :  $\text{R}=\text{H, Me, Et, R}'=\text{H, Me}^{52}$ ;

$\text{R=R}'=\text{CO}_2\text{Me}^{14}$ ,  $\text{NO}_2^{15,16,152}$ ,  $\text{R}=\text{CO}_2\text{Me, H, R}'=\text{H, NO}_2^{50}$ ;

$\text{R}'=\text{H, NO}_2^{50}$ ;

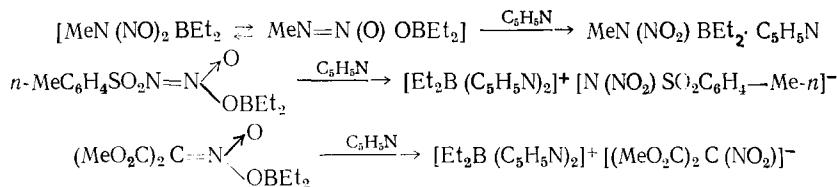
для  $\text{R}''=\text{H}$ :  $\text{R}=\text{CO}_2\text{Me, R}'=\text{H}^{50,153}$ ,

$\text{R=R}'=\text{NO}_2^{16}$ .

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  $(\text{NO}_2)_2\text{C}=\text{NOOSi}(\text{CH}_3)_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}$  ( $n=0, 1, 3$ ) реагируют с метилакрилатом по схеме прямого силилирования, а не 1,3-циклоприсоединения<sup>15, 16</sup>.

### 5. Комплексы $\alpha$ -НЭОС

*бис*(Тринитрометил)ртуть<sup>112</sup> и *бис*(фтординитрометил)ртуть<sup>115</sup> 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 комплексы<sup>25</sup>, так и бороневые соли<sup>22, 24, 26</sup>, например:



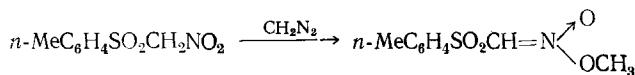
Ниже будут рассмотрены превращения, характерные лишь для отдельных типов  $\alpha$ -НЭОС. Естественно, что наиболее подробно изучены самые стабильные  $\alpha$ -НЭОС, к которым относятся сераорганические и ртутьорганические производные моно- и полинитросоединений.

### 6. Реакции $\alpha$ -сераорганических производных нитросоединений

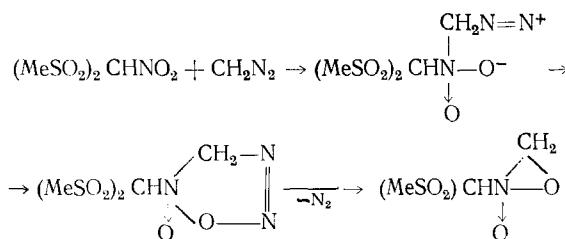
Для  $\alpha$ -нитроалкил- или  $\alpha$ -нитроаминопроизводных сераорганических соединений описаны многие реакции, широко известные в химии алифатических нитросоединений.

#### a) Алкилирование.

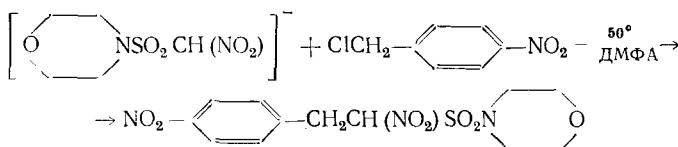
Направление алкилирования зависит от природы нитрокомпонента  $\alpha$ -НЭОС, алкилирующего реагента и от растворителя. Так, *n*-толуолсульфонитрометан алкилируется диазометаном в эфире по кислороду нитрогруппы<sup>47</sup>:



Алкилирование *бис*(метилсульфонил)нитрометана диазометаном проходит совсем по иной схеме<sup>154</sup>:

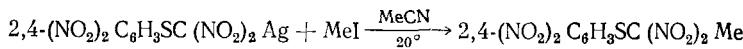


Анионы  $\alpha$ -нитроалкилсульфамидов не реагируют с хлористым бензилом, однако с *n*-нитробензилхлоридом они дают продукты С-алкилирования<sup>45</sup>:

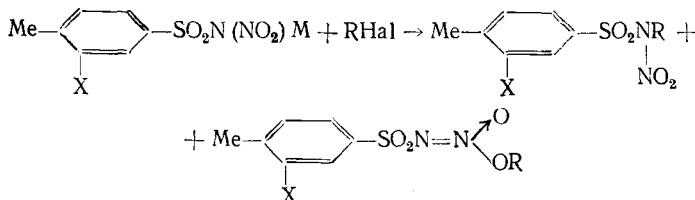


По мнению авторов, реакция проходит по анион-радикальной схеме.

В результате алкилирования солей  $\alpha$ -динитроалкилсульфидов йодистым метилем образуются продукты С-замещения<sup>6</sup>:



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

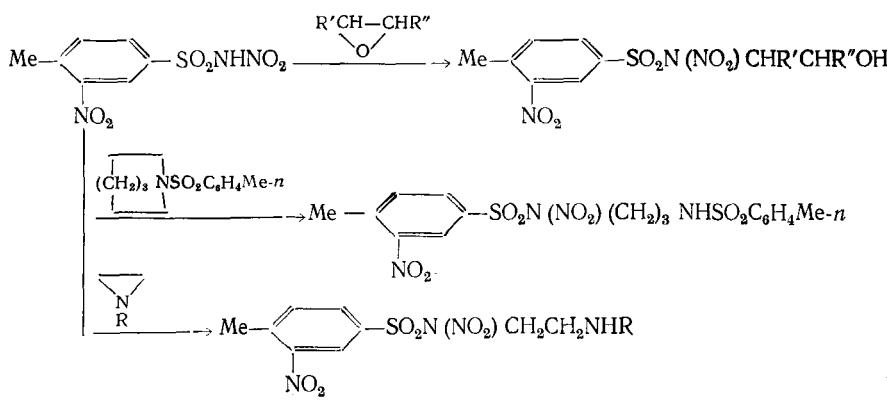


$X=H$ ,  $R=\text{бензил}$ ;  $M=Ag$ ,  $\text{Hal}=Cl^{155}$ ;  
 $X=H$ ,  $NO_2$ ,  $R=\text{алкил } C_1-C_3$ ,  $\text{адамантаниль}$ ,  
 $M=Ag$ ,  $Na$ ,  $\text{Hal}=Br$ ,  $I^{155}$ .

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

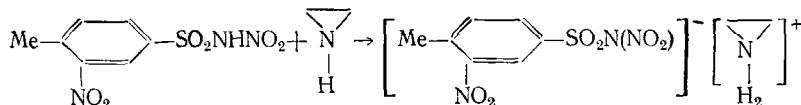
Серебряные и калиевые соли N-нитро-*m*-нитро-*p*-толуолсульфамида с йодистым метилом дают лишь продукт N-алкилирования<sup>35, 156</sup>. Диазометан, адамантидиазокетон и тетрафторборат триэтилоксония также алкилируют нитросульфамиды по атому аминного азота<sup>155</sup>.

*N*-Нитро-*m*-нитро-*n*-толуолсульфамид реагирует с окисями олефинов, этилениминами и триметиленмином, содержащими у атома азота электроотрицательные заместители, с образованием *N*,  $\beta$ -оксиалкил- и *N*- $\beta$ -амидоалкил-*N*-нитросульфамидов\*<sup>157</sup>:



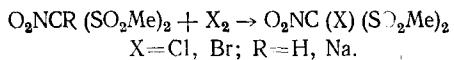
$R = COC_6H_4NO_2-n$ ,  $SO_2C_6H_4Me-n$ ;  $R'$  и  $R'' = H$  или алкилы.

\* Реакция N-нитро-*m*-нитро-*n*-толуолсульфамида с азиридином приводит лишь к образованию этилениминовой соли<sup>157</sup>:

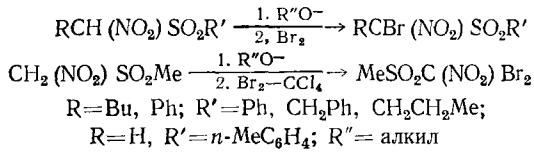


### 6) Галогенирование.

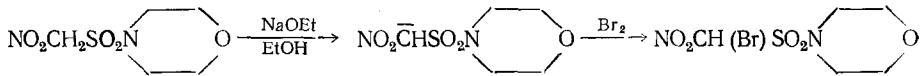
Нитропроизводные сульфонов, сульфамидов, сульфидов, имеющие рядом с  $\text{NO}_2$ -группой подвижный атом водорода, легко галогенируются в присутствии оснований или без них. В частности, *bis*(метилсульfonyл)метан или его натриевая соль реагируют в водном растворе с бромом и хлором<sup>39</sup>:



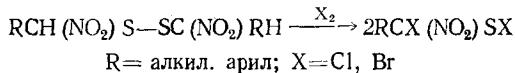
При бромировании  $\alpha$ -нитросульфонов можно выделить соответствующиеmono-<sup>40, 82</sup> или дибромпроизводные<sup>40</sup>:



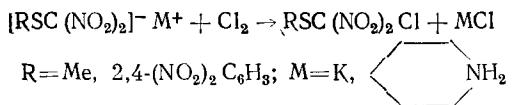
Описано бромирование первичных  $\alpha$ -нитросульфамидов<sup>45</sup>:



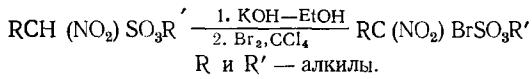
*bis*(1-Нитроалкил)дисульфиды под действием галогенов превращаются в 1-галоген-1-нитроалкилсульфенилгалогениды<sup>10, 11</sup>:



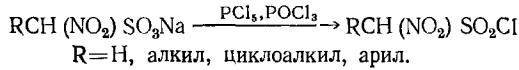
Соли динитрометилсульфидов дают хлорпроизводные с выходом 70—95%<sup>6</sup>:



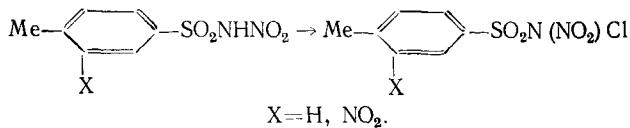
1-Алкил-1-нитроалкилсульфонаты идентифицированы превращением их в соответствующие бромзамещенные продукты<sup>43</sup>:



Введение нитрогруппы в некоторых случаях затрудняет галогенирование сульфопроизводных. Так, получение хлорангидридов  $\alpha$ -нитросульфокислот из их солей требует более жестких условий, чем синтез хлорангидридов незамещенных сульфокислот<sup>44, 75</sup>:

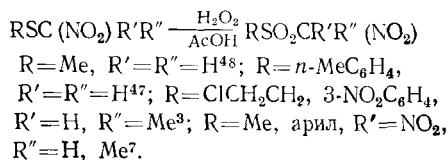


N-Хлорнитроамиды арилсульфокислот получают реакцией *трет*-бутилгипохлорита с N-нитроамидаами соответствующих сульфокислот<sup>158</sup>:

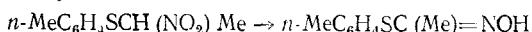


в) *Окисление и восстановление  $\alpha$ -нитросераорганических соединений.*

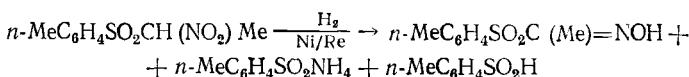
Описано окисление атома серы в  $\alpha$ -нитро- и  $\alpha$ -динитроалкилсульфидах:



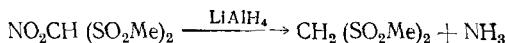
При восстановлении некоторых  $\alpha$ -нитросульфидов  $\text{LiAlH}_4$  удается выделить соответствующие оксимы<sup>3</sup>:



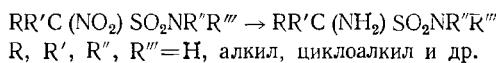
В то же время действие  $\text{LiAlH}_4$  на сульфон с близкой структурой сопровождается разрывом связи C—S и образованием  $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{H}$  (выход 80%)<sup>3</sup>. Восстановление этого же сульфона водородом над никелем Ренея приводит к смеси продуктов<sup>3</sup>:



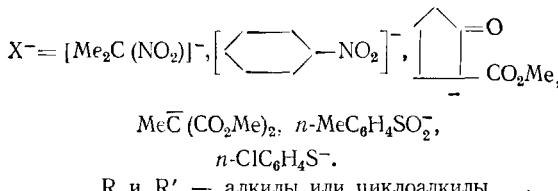
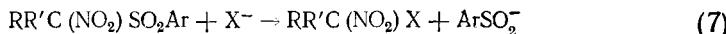
бис(Метилсульфонил)нитрометан восстанавливается  $\text{LiAlH}_4$  с выделением аммиака<sup>39</sup>:



При катализитическом или электролитическом гидрировании некоторых  $\alpha$ -нитросераорганических соединений нитрогруппа может восстанавливаться до аминной<sup>75</sup>:

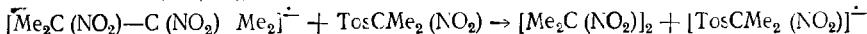
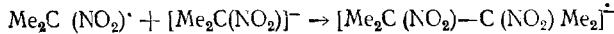
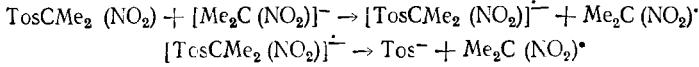
г) *Другие реакции сераорганических  $\alpha$ -нитропроизводных.*

Показано, что  $\alpha$ -нитроалкилсульфоны реагируют с рядом анионов с элиминированием сульфогруппы<sup>125, 159</sup>:



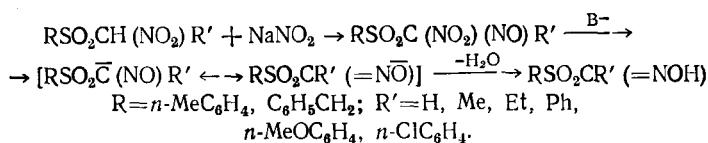
$\text{R}$  и  $\text{R}'$  — алкилы или циклоалкилы

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

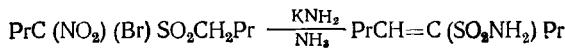


При реакции калиевой соли 2-нитропропана с  $\alpha$ -нитро- $\alpha$ -йод-алкилсульфонами дополнительно к продуктам, перечисленным в уравнении (7), выделяют калиевые соли  $\alpha$ -нитроалкилсульфонов и йод<sup>125</sup>.

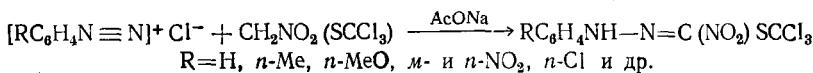
Взаимодействие  $\alpha$ -нитроалкилсульфонов с  $\text{NaNO}_2$  протекает в мягких условиях по схеме<sup>41</sup>:



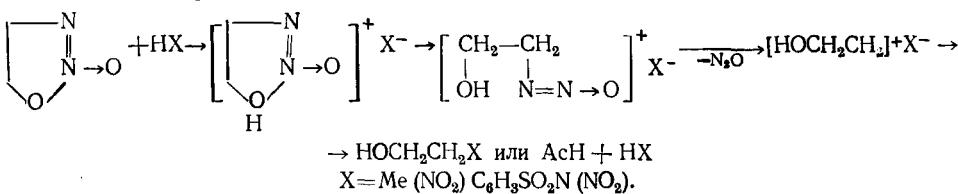
Описано превращение  $\alpha$ -нитро- $\alpha$ -бромалкилсульфона под действием амида калия<sup>40</sup>:



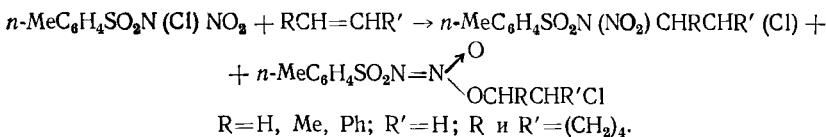
$\alpha$ -Нитросульфоны общей формулы  $\text{RSO}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$  ( $R = \text{C}_6\text{H}_5, n\text{-BrC}_6\text{H}_4$ ) с солями бензодиазония образуют гидразоны  $\text{RSO}_2\text{C}(\text{NO}_2)=\text{NHC}_6\text{H}_5$ . Аналогичные гидразоны можно получить и реакцией хлористого арилдиазония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



Описана интересная реакция 2-окси-4,5-дигидро-1,2,3-оксациазола с N-нитро-*m*-нитро-*n*-толуолсульфамидом<sup>37</sup>:



Присоединение N-хлорнитросульфоамидов к непредельным соединениям приводит к смеси O- и N-галогеналкилзамещенных продуктов<sup>159</sup>:

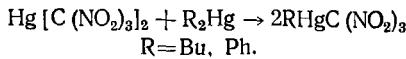


N-Хлорнитроамид-*n*-толуолсульфокислоты с бутадиеном образует 1,4-N-аддукт —  $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{NO}_2)\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-n$ , а при его реакции с дифенилацетиленом с небольшим выходом выделяют  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{Cl})=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{NO}_2)\text{SO}_2\text{C}_6\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

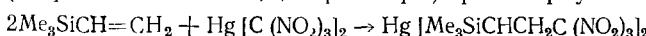
## 7. Реакции полинитроалкилмеркурпроизводных

Основные химические превращения тринитрометилмеркурпроизводных и бис(фтординитрометил)ртути подробно описаны в обзорной литературе<sup>112, 146, 160, 161</sup>, здесь будут внесены лишь некоторые дополнения к имеющемуся материалу.

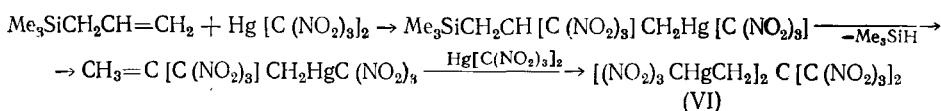
Как показали Кашутина и Охлобыстин<sup>54</sup>, бутил- или фенил(тринитрометил)ртуть можно получатьdealкилированием дибутил- или ди-фенилртути:



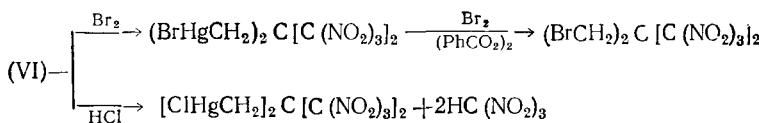
Взаимодействие *бис*(тринитрометил)ртути с триметилвинилсиланом в растворителях различной полярности ( $H_2O$ , спирт, бензол,  $CCl_4$ ) приводит к *бис*(1-триметилсилил-3,3,3-тринитро)пропил ртути<sup>162</sup>



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

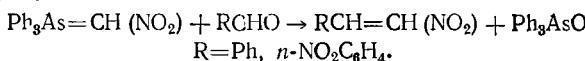


Ниже приводится схема взаимодействия (VI) с галогенами и  $HCl$ :



### 8. Некоторые другие превращения $\alpha$ -НЭОС

Трифениларсенилнитрометилид реагирует с ароматическими альдегидами с образованием соответствующих олефинов: с *n*-нитробензальдегидом образуется *транс*- $\beta$ , 4-динитrostирол, а с бензальдегидом —  $\omega$ -нитростирол<sup>163</sup>:



За время подготовки обзора к печати появились сообщения о синтезе и свойствах сераорганических производных нитросоединений<sup>163, 164, 176</sup>, различных нитроилидов<sup>165–167, 172</sup>, фосфорогорганических производных алифатических нитросоединений<sup>173–175</sup>, а также работы по исследованию механизма силатропных перегруппировок в триалкилсilyльных производных нитроаминов<sup>168–170</sup> и N-нитроуретанов<sup>171</sup> и по вопросу строения различных элементоорганических производных нитрометана<sup>177</sup>.

### 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. Hageman, 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, В Всесоюзн. 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. Кащунина, В. М. Шиткин, А. З. Янкелевич, 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. Пяттериков, 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. Хасапов, 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. Хасапов, 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. Pomburgh, 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) C. A., 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. Турячник, 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. Boes, Lieb. Ann., 579, 23 (1953).
49. К. А. Петров, В. А. Чайзов, 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. Кореневский, 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. M. W. Kashutina, O. Yu. Okhlobystin, 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. Файнзильберг, Там же, 1969, 708.
60. В. И. Словецкий, А. И. Иванов, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, 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. Кашутина, 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. Notle, J. Pract. Chem., 101, 136 (1921).
84. N. Kornblum, M. Kestner, S. Boyd, L. Catran, 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. J. Spezzale, 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. Rolwic, K. McCallum, Tetrahedron, 17, 79 (1962).
98. A. O. Ilvespää, Helv. Chim. Acta, 51, 1723 (1968).
99. K. Mach, J. Želinka, 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. Швехгаймер, 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.<sup>105</sup>, 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. Rao, 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. Олешева, 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., ИНХС 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. A. H. 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. Хасапов, 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. Хасапов, М. В. Кацутина, В. А. Тартаковский, М. Я. Мяги, Э. Т. Липпмаа, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2146.
133. См. <sup>105</sup>, 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. <sup>131</sup>, стр. 395, 402.
139. Э. Т. Липпмаа, М. Я. Мяги, М. В. Кацутина, 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. <sup>131</sup>, стр. 309, 310.
143. M. Witanowski, T. Urbanski, L. Stefaniak, J. Am. Chem. Soc., 86, 2569 (1964).
144. M. Witanowski, L. Stefaniak, J. Chem. Soc., B, 1967, 1061.
145. Л. В. Охlobистина, 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. 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. Кацутина, В. А. Тартаковский, Н. Н. Рождественская, Л. И. Коваленко, Г. В. Исагулянц, Ж. орг. химии, 9, 905 (1973).
153. М. В. Кацутина, 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, В 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, В 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. Ono, 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. <sup>105</sup>, стр. 318.
162. Г. А. Швехеймер, Н. И. Собцова, А. Бараньски, Roczn. 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