

УДК 547.546'284.3

σ-КОМПЛЕКСЫ ЯНОВСКОГО**C. С. Гитис, А. Я. Каминский**

Рассмотрены способы получения, строение и свойства окрашенных продуктов, образующихся при реакции Яновского — взаимодействии ароматических полинитросоединений с ацетоном и другими кетонами в щелочной среде, а также аналогичных комплексов с другими соединениями, имеющими подвижные атомы водорода.

Обсуждены существующие представления о механизме реакции Яновского и дальнейших превращений σ-комплексов.

Библиография — 218 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1970
II. Взаимодействие ароматических нитросоединений с ацетоном в присутствии щелочи	1971
III. Продукты присоединения других соединений с подвижными атомами водорода к ароматическим полинитропроизводным	1985
IV. Кинетика и механизм реакции Яновского	1998

I. ВВЕДЕНИЕ

В 1976 г. исполнилось 90 лет со времени открытия чешским химиком Ярославом Яновским реакции *m*-динитробензола с ацетоном в щелочной среде. Это взаимодействие, сопровождающееся появлением глубокой окраски, получило название цветной реакции Яновского. В дальнейшем она была распространена на различные ароматические полинитропроизводные и кетоны. К настоящему времени многочисленными исследованиями установлено, что в большинстве случаев окраска обусловлена образованием σ-комплексов — продуктов присоединения нуклеофильного агента к субстрату. Строению и свойствам анионных σ-комплексов посвящен ряд обзоров¹⁻⁶, в которых σ-комплексы с ацетоном и другими карбанионами упоминаются лишь изредка. Цель настоящего обзора — восполнить пробел в этой области. σ-Комплексы ароматических полинитросоединений с различными карбанионами вполне справедливо могут быть названы «σ-комплексами Яновского». Авторы вышедших недавно обзоров о комплексах кетонов с полинитросоединениями^{7, 8} рассматривают в основном открытую и исследованную ими реакцию последующей циклизации σ-комплексов Яновского (в данный обзор работы, посвященные строению и свойствам таких бициклических комплексов, не включены).

В 1886 г. Яновский и Эрб^{9, 10} установили, что прибавление спиртового раствора едкого кали к ацетоновому раствору *m*-динитробензола (*m*-ДНБ) вызывает появление фиолетовой окраски. Впоследствии Яновским¹¹, Вильгеродтом¹² и многочисленными исследователями эта чувствительная цветная реакция распространена на большое число кетонов и альдегидов¹³⁻¹⁹, а также различных полинитросоединений^{13, 17, 20-25}. Был выведен ряд эмпирических правил^{14, 23-25} и показано, что к реакции Яновского склонны не только *мета*-, но и *ортопара*-дinitробен-

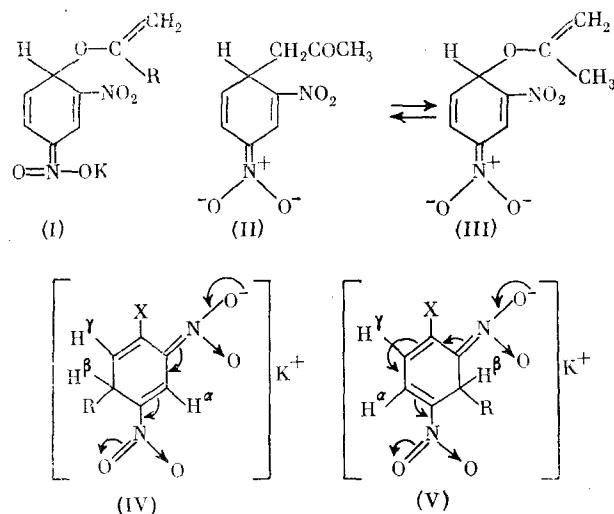
зол²⁶, а также большое число мононитросоединений, содержащих в *мета*-положении к нитрогруппе электроноакцепторный заместитель^{27, 28}.

Для создания щелочной среды, кроме едких щелочей, могут быть использованы и такие слабые основания, как карбонат или иодид натрия²⁹.

II. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ С АЦЕТОНОМ В ПРИСУТСТВИИ ЩЕЛОЧИ

1. σ-Комплексы *M*-динитробензола и его производных

Изучение спектров поглощения^{23, 25, 30-36} растворов окрашенных продуктов реакции Яновского позволило ряду авторов^{23, 25, 30} высказать предположение об их строении. Бернштейн³⁰ представлял, что в процессе реакции происходит присоединение енольной формы кетона к ациформе нитросоединения с образованием продукта (I). Канбак^{23, 25} считал, что в окрашенных продуктах типа (II) или (III) не образуются реальные ковалентные связи C—C или C—O, а связь между *M*-ДНБ и остатком ацетона является связью между диполем и анионом. В дальнейшем выдвигались доводы в пользу как енольной (III)^{21, 22, 26, 36}, так и кетонной (II)^{14, 37, 38} форм.



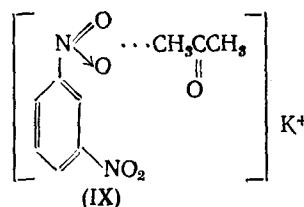
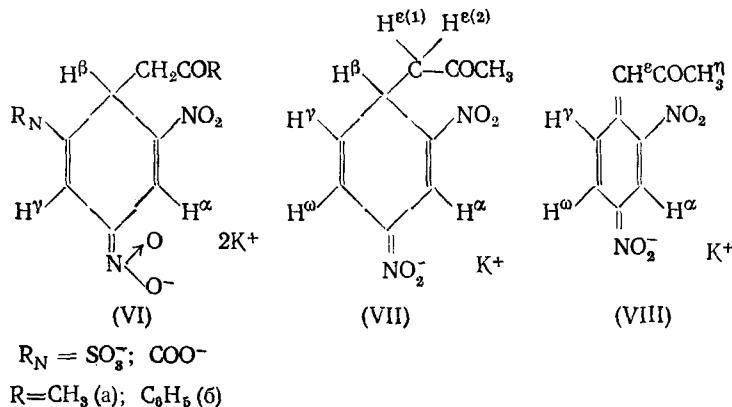
Впервые убедительные доводы относительно образования в реакции Яновского изомерных комплексов (IV) и (V), отличающихся местом присоединения остатка ацетона, были представлены Гитисом с сотр.³⁹⁻⁴¹. Обнаружив отсутствие окраски в случае 2,4-динитромезитиена, авторы исследовали большое число модельных соединений, в которых заместитель (X) препятствует присоединению остатка ацетона (R) к атому углерода, связанному с этим заместителем. При этом во всех случаях, когда в молекуле 1-X-2,4-динитросоединения положения 3 и 5 свободны, образуются оба комплекса (IV) и (V), и в спектрах поглощения наблюдаются два максимума. Если положение 3 занято каким-либо заместителем, то образуется комплекс (IV), и в спектре обнаруживается только более коротковолновый максимум поглощения ($\lambda_{\max} = 550-570 \text{ нм}$). Введение заместителя в положение 5 приводит к образованию лишь комплекса (V), дающего длинноволновый максимум поглощения ($\lambda_{\max} =$

=600—690 нм). Этот продукт менее стабилен, и его не удается обнаружить для некоторых производных *m*-ДНБ, содержащих донорный заместитель X.

Выводы о строении окрашенных комплексов Яновского^{39, 40} подтверждаются исследованиями влияния заместителей на положение обоих максимумов поглощения (табл. 1) с применением корреляционного анализа^{41—43}. К аналогичным выводам о соответствии максимумов поглощения определенным окрашенным продуктам реакции несколько позже пришли Поллит и Саундерс^{43, 44}, которые считают⁴³, что гипсохромный сдвиг обоих максимумов поглощения, вызываемый большинством заместителей, обусловлен выводом нитрогруппы из плоскости кольца. По их мнению⁴⁴, в среде диметилформамида наряду с образованием комплексов Яновского возможна также прямая атака полинитроединения ионом HO^- , и отнесение полос в спектрах поглощения затруднено, особенно для электроотрицательных заместителей.

Таким образом, многие исследователи, используя модельные соединения, вплотную подошли к установлению строения продуктов рассматриваемой реакции с помощью электронных спектров поглощения. Окончательный ответ на ряд вопросов о детальном строении окрашенных комплексов был дан в результате выделения их в свободном виде и изучения с помощью ПМР- и ИК-спектроскопии.

Первоначальные попытки^{14, 15, 36, 38} выделить эти продукты оказались безуспешными — во всех случаях были получены не комплексы Яновского, а продукты их разложения. Первый успешный синтез в этом направлении осуществил Акацука, которому удалось получить темно-фиолетовые продукты присоединения ацетона и ацетофенона к 3,5-динитробензолсульфокислоте⁴⁵ и 3,5-динитробензойной кислоте⁴⁶ в присутствии K_2CO_3 . Продукты реакции были идентифицированы с помощью элементного анализа, хроматографии на бумаге и перевода их в S-бензилтиуриевые соли⁴⁷, что позволило приписать им строение (VI).



Гитис и Каминский⁴⁸ разработали спектрофотометрически контролируемый синтез классических комплексов Яновского из *m*-ДНБ, 1,3,5,-три-

ТАБЛИЦА 1

Электронные спектры σ-комплексов Яновского из производных *m*-ДНБ в ацетоне

X	λ ₁ , нм	lg ε ₁	λ ₂ , нм	lg ε ₂	λ ₁ , нм	lg ε ₁	λ ₂ , нм	lg ε ₂	Ссылки	
Изомерные σ-комплексы 1-Х-2,4-днитробензолов										
	(IV)					(V)				
H	572	4,28	—	—	689, 692	—	—	—	51, 39, 44	
H ^a	555	4,03	—	—	—	—	—	—	55	
H ^b	587	4,29	—	—	—	—	—	—	51, 56	
H ^b	582	3,75	—	—	—	—	—	—	51, 56	
CH ₃	573	4,28	335	4,079	670, 662	—	—	—	60, 39, 65	
CH ₃ ^b	563, 580	4,15	—	—	665	—	—	—	65, 68, 44	
C ₂ H ₅	568, 565	4,19	—	—	670	—	—	—	23, 63	
CH(CH ₃) ₂	567	4,26	—	—	678	—	—	—	63, 65	
C(CH ₃) ₃	564	4,08	—	—	680	—	—	—	63, 65	
CH ₂ COO ⁻	576	3,88	—	—	—	—	—	—	23	
CH ₂ COOCH ₃	579	4,05	—	—	—	—	—	—	23	
OCH ₃	562, 550	4,35	354	4,079	625, 626	4,32	338	4,54	60, 65, 40	
OC ₆ H ₅	561	—	—	—	626	—	—	—	40	
OC ₆ H ₅	571, 561	—	—	—	638	—	—	—	40, 23	
OCF ₃	545	—	—	—	647	—	—	—	40	
F	570, 562	—	—	—	641, 633	—	—	—	44, 40	
CI	545, 561	4,34	376	—	668, 665	—	360	—	23, 82	
Cl	548	—	—	—	666, 660	—	—	—	44, 40	
Br	545, 560	—	—	—	663, 675	—	—	—	40, 23, 44	
I	550	—	—	—	672	—	—	—	40	
CN	548	—	—	—	705	—	—	—	44	
CN ^b	551	—	370	—	—	—	—	—	44	
COOCH ₃ ^b	552	—	358	—	—	—	—	—	44	
COOCH ₃	560, 567	4,42	376	4,009	686, 685	4,25	357	4,62	60, 23, 44	
COOCH ₃ ^r	558	4,45	372	4,065	686	4,26	354	4,61	60	
SC ₂ H ₅	578	4,52	396	4,350	568	4,48	362	4,45	60	
SCN	560	4,36	380	4,190	660	4,21	342	4,27	60	
NH ₂ ^d	522, 525	4,12	385	—	—	—	—	—	40, 65	
NH ₂ ^d	529	—	398	—	—	—	—	—	44	
NHNH ₂	568, 570	3,62	—	—	—	—	—	—	23, 40	
NHCOC ₂ H ₅ ^d	425	4,35	—	—	—	—	—	—	23	

Изомерные σ-комплексы 1-Х-3,5-днитробензолов

	(XI)					(X)				
CH ₃	584, 580	4,52	360	4,24	—	—	—	—	—	60, 44
CH ₃ ^b	588	—	360	—	—	—	—	—	—	44
OCH ₃	590	4,35	360	4,24	—	—	—	—	—	44, 60
OCH ₃ ^b	603	—	360	—	—	—	—	—	—	44
Cl	563	—	—	—	—	—	—	—	—	44
Cl ^b	570	—	365	—	726	—	379	—	—	44
CN	549, 530	4,40	396	—	631	—	—	—	—	44, 58
CF ₃	533	4,40	373	—	639	4,26	373	—	—	60
COO ⁻	568, 563	—	380	—	660	—	—	—	—	44, 23
COO ^{-b}	580	—	406	—	640	—	—	—	—	44
COOCH ₃ ^r	547	4,45	417	4,45	560	—	440	—	—	62
COOCH ₃	561	—	—	—	625	—	406	—	—	44
COOCH ₆ ^b	545, 572	—	414	—	630	—	407	—	—	59, 44
COOC ₂ H ₅	558	4,48	424	4,39	628	4,41	408	4,62	—	60
CONH ₂	563	—	—	—	625	—	406	—	—	44
CONH ₂	580	—	404	—	640	—	403	—	—	44
CON(CH ₃) ₂	553	4,23	385	4,04	650	—	—	—	—	62

ТАБЛИЦА 1 (окончание)

X	$\lambda_1, \text{ нм}$	$\lg \epsilon_1$	$\lambda_2, \text{ нм}$	$\lg \epsilon_2$	$\lambda_1, \text{ нм}$	$\lg \epsilon_1$	$\lambda_2, \text{ нм}$	$\lg \epsilon_2$	Ссылки
Изомерные σ -комpleксы 1-X-3,5-динитробензолов									
(XI) (X)									
CON(C ₂ H ₅) ₂	582	—	399	—	656	—	—	—	44
CON	560	4,11	385	3,78	655	4,00	407	3,90	62
SO ₃ OCH ₃	555	2,88	—	—	—	—	—	—	45—47
SO ₃ OCH ₃	555	3,92	—	—	—	—	—	—	45—47
NH ₂	—	—	—	—	624	—	—	—	44
N(CH ₃) ₂	—	—	—	—	614	—	—	—	44
N(CH ₃) ₂ ^B	—	—	—	—	625	—	377	—	44

а) Этанол; в тетрагидрофуране $\lg \epsilon=4,076$. б) ДМСО. в) ДМФА. г) Катион (*n*-C₄H₉)₄N⁺. д) Показано^{40, 44}, что возникновение окраски в случае этих заместителей обусловлено отщеплением атома водорода аминогруппы и образованием 2,4-динитрофениланилинового иона. е) Двойной максимум. ж) Ацетон+10% метанола.

нитробензола (ТНБ), а затем и из 2,4-динитроанизола⁴⁹. Было установлено^{48, 50}, что они являются σ -комплексами типа (VII), в которых остаток ацетона присоединяется в кетонной форме к атому углерода кольца с образованием ковалентной связи C—C. Это подтверждается присутствием в ИК-спектрах полосы $\nu_{C=O}$ при 1710 cm^{-1} , которая по положению и интенсивности близка к $\nu_{C=O}$ 2,4-динитрофенилацетона. Кроме того, в продуктах кислотного разложения комплекса (VII) наряду с исходным *m*-ДНБ обнаружено небольшое количество 2,4-динитрофенилацетона⁵⁰. Кимура при действии твердого KOH на ацетоновый раствор *m*-ДНБ также выделил⁵¹ комплекс Яновского (VII), строение которого доказано элементным анализом и сравнением со специально полученной калиевой солью 2,4-динитрофенилацетона (VIII).

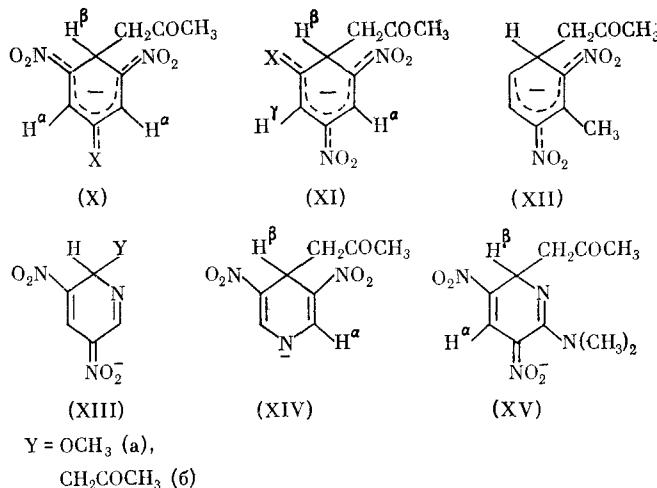
В отличие от общепринятых представлений, Рыжова с сотр.^{52—54} полагают, что полученные ими продукты взаимодействия *m*-, *o*- и *n*-динитробензолов в присутствии KOH с ацетоном, ацетофеноном, циклогексаном и метилэтилкетоном состава 1:1 и 1:2 являются донорно-акцепторными комплексами типа (IX), которые образуются за счет локально-го взаимодействия кетона по нитрогруппе. Однако приведенные этими авторами⁵⁴ доводы в пользу структуры (IX) нельзя считать убедительными; они противоречат всем известным данным о строении комплексов Яновского.

Спектры ПМР σ -комплекса Яновского для *m*-ДНБ впервые были изучены Фостером и Файфом⁵⁵, которые получили этот комплекс при добавлении твердого метилата натрия к раствору *m*-ДНБ в смеси ацетона с ДМСО (1:1). Строение σ -комплекса (VII) подтверждается характерными химическими сдвигами и константами спин-спинового взаимодействия: $\delta=8,32$ (H^a), 4,17 (H^b), 5,38 (H^c) и 6,6 м. д. (H^a); $J_{a, b}=1,9$, $J_{c, a}=10,2$ Гц. Метиленовые протоны $H^{e(1)}$ и $H^{e(2)}$ неэквивалентны за счет асимметричности атома C¹. Поэтому в результате спин-спинового взаимодействия с H^c , $H^{e(1)}$ и $H^{e(2)}$ сигнал от ядра H^b обнаруживается в виде квинтиплета; $J_{b, c}=J_{b, e(1)}=5,0$, $J_{b, e(2)}=10,0$ Гц. Такое отнесение сигналов подтверждается спектром ПМР аналогичного комплекса, полученного из гексадейтероацетона. В исследованных реакционных растворах не наблюдалось каких-либо изомеров типа (V), X=H. σ -Комплекс (VII) выделен в свободном виде⁵⁶ при действии едкого кали на ацетоновый

раствор *m*-ДНБ и последующем осаждении бензолом. В ИК-спектре комплекса наблюдаются полосы поглощения при 1719 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1290 cm^{-1} (симм. NO_2^-) и 1610 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$).

Электрохимическое восстановление σ -комплекса (VII) при потенциале первой обратимой волны восстановления ($\sim 1,0$ В) в ацетоне на фоне $(n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4$ позволило впервые получить ⁵⁷ его дианион-радикал, зарегистрированный методом ЭПР. Большое различие в расщеплениях на ядрах N^{14} подтверждает неэквивалентность нитрогруппы и хиноидную структуру комплекса.

Строение и свойства σ -комплексов ацетона с различными производными м-ДНБ детально изучены с помощью ПМР- и ИК-спектров. Вначале эти комплексы изучались в реакционных растворах, а затем большинство из них было выделено в свободном виде. Так, Форман и Фостер⁵⁸ показали, что действие триэтиламина или метилата натрия на ацетоновые растворы 1-Х-3,5-динитробензолов ($X = COOMe$ и COO^-) приводит к первоначальному образованию σ -комплекса (X), который через несколько суток превращается в равновесную смесь изомеров (X) и (XI) в соотношении 7 : 1.



Это согласуется с результатами, полученными для $X=CF_3$ и CN^{59} . В случае σ -комплексов с другими заместителями обменное взаимодействие со свободными радикалами, образующимися в реакционной смеси, приводит к уширению сигнала, а при использовании диэтиламина 59 этот обмен вообще не позволяет зафиксировать спектр ПМР.

Подобные уширения не имеют места при исследовании спектров ПМР комплексов, выделенных в свободном виде. Благодаря этому Гитису с сотр. удалось изучить большое число σ -комплексов производных *m*-ДНБ, полученных с использованием разработанного ими ранее⁴⁸ спектрофотометрически контролируемого синтеза. В случае серии 1-*X*-3,5-динитробензолов ($X = \text{Me, OMe, COOEt, CF}_3$ ^{60, 61} и ($X = \text{COOMe, CONC}_5\text{H}_{10}, \text{CONMe}_2, \text{CONH}_2$ ⁶²) анализ электронных, ПМР- и ИК-спектров σ -комплексов также подтвердил (табл. 2), что они являются смесью изомеров (X) и (XI) с преобладанием последнего; устойчивость комплексов увеличивается с повышением электроноакцепторных свойств заместителя. Аналогичным образом были получены σ -комплексы ряда 1-Alk-2,4-динитробензолов⁶³⁻⁶⁵ (Alk = Me, Et, изо-Pr, трет-Bu) и ряда 1-*X*-2,4-динитробензолов^{60, 65} ($X = \text{OMe, COOMe, SEt, SCN}$). В последнем случае с помощью ПМР- и

ТАБЛИЦА 2

Спектры ПМР σ -комплексов Яновского из *m*-ДНБ и его производных ($R=CH_2COCH_3$) в диметилсульфоксиде- d_6

X	Изомер	δH^α (дубл.)	δH^β (трипл.)	δH^γ (дубл.)	$J_{\alpha, \beta}$	$J_{\alpha, \gamma}$	$J_{\beta, \gamma}$	Ссылки
Из 1-X-2,4-динитробензолов ^a								
H ^b	(VII) ^b	8,32	4,17	5,38	0,6	—	5,0	55
H	(VII) ^r	8,26	4,17	5,36	—	—	4,5	56, 131
CH ₃	(IV)	8,40	3,93	5,45	—	—	6,6	63, 65
C ₂ H ₅	(IV)	8,44	4,04	5,12	—	—	6,0	63
CH(CH ₃) ₂	(IV)	8,45	4,05	5,20	—	—	6,0	63, 65
C(CH ₃) ₃	(V)	8,39	4,05	5,07	—	—	5,6	63, 65
OCH ₃	(IV)	8,33	4,09	4,46	0,8—1,5	—	5,8	60, 65
	(V)	7,42	5,07	5,07	0,8—1,5	8,5	—	60, 65
F	(IV)	8,31	4,18	4,89	—	—	5,7	66
	(V)	7,47	5,17	4,95	—	8,5	—	66
Cl	(IV)	8,45	4,09	5,75	—	—	6,5	66
	(V)	7,08	5,50	5,43	—	8,0	—	66
Br	(IV)	8,42	4,09	5,75	—	—	6,5	66
	(V)	7,08	5,50	5,43	—	8,0	—	66
I	(IV)	8,38	3,98	6,12	—	—	—	66
	(V)	7,00	5,91	5,65	—	7,7	—	66
COOCH ₃ ^d	(IV)	8,21	4,14	5,50	0,8—1,5	—	5,5	60, 65
	(V)	7,43	5,08	5,06	0,8—1,5	7,6	—	60, 65
SC ₂ H ₅	(IV)	8,36	4,16 (м)	4,91	0,8—1,5	—	5,8	60, 65
	(V)	7,32	5,14	5,25	0,8—1,5	8,3	—	60, 65
SCN	(IV)	8,21	4,25	5,64	0,8—1,5	—	5,8	60, 65
	(V)	7,49	5,08	5,60	0,8—1,5	7,8	—	60, 65
OCH ₃ ^e	(IV)	8,43	4,13	4,52	—	—	—	137
	(V)	7,56	5,01	5,10	—	—	—	137
Из 1-X-3,5-динитробензолов ^ж								
CH ₃	(XI) ^g	8,35	4,14	6,47	0,8	2,0	2,0	60, 61
OCH ₃	(XI) ^g	8,20	4,21	5,83	1,5	1,6	—	60, 61
CN	(XI) ^r	8,05	4,24	7,17	0,8	2,0	—	58
	(X) ^r	7,40	4,91	—	0,8	2,0	—	58
CF ₃	(XI) ^g	8,37	4,54	7,32	1,0	2,0	2,0	60, 61
	(XI) ^r	7,95	4,29	7,00	—	2,0	—	58
	(X) ^g	7,64	5,18	—	0,5	—	0,5	61, 67
	(X) ^r	7,32	4,91	—	—	—	—	58
COOH	(XI) ^r	8,35	4,68	7,58	1,0	2,0	—	59
	(X) ^r	8,23	5,10	—	1,0	—	—	59
COOCH ₃	(XI)	8,27	4,61	7,80	1,0	1,9	—	62
	(XI) ^r	8,31	4,61	7,82	1,0	2,0	—	59
	(X)	8,02	5,06	—	0,8	—	—	62
	(X) ^r	7,87	6,22	—	1,2	—	—	59
COOC ₂ H ₅	(XI) ^{g, h}	8,36	4,65	7,87	1,1	2,0	—	60, 61
	(X) ^{g, h}	8,09	5,09	—	0,8	—	0,8	60, 61
CON(CH ₃) ₂	(XI)	8,29	4,63	6,80	1,0	1,7	—	62
	(X)	7,75	5,09	—	0,7	—	—	62
CON(H ₂) ₂	(XI)	8,25	4,56	6,73	0,8	1,8	—	62
	(X)	7,69	5,07	—	1,0	—	—	62
CN ^k	(XI)	8,18	4,33	7,35	—	2,0	—	59
	(X)	7,55	4,50	—	—	—	—	59
CN ^{l, m}	(XI)	8,29	4,82	7,42	—	1,9	0	111
	(X)	7,55	5,40	7,64	—	—	—	111
COOCH ₃ ^{l, n}	(XI)	8,29	4,82	7,72	1,2	1,8	—	111
	(X)	7,96	5,29	8,04	1,0	1,0	—	111
CONC ₆ H ₁₀ ^o	(XI)	8,26	4,78	6,66	1,0	2,0	—	111

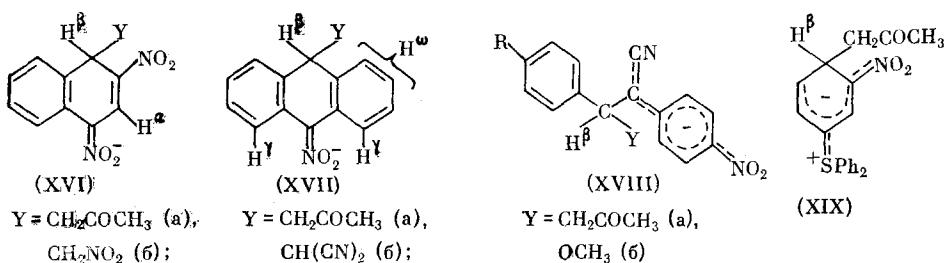
ИК-спектров окончательно доказано установленное ранее по электронным спектрам поглощения^{39, 40} образование двух изомерных комплексов типа (IV) и (V), отличающихся местом присоединения остатка ацетона ($R=CH_2COCH_3$). Более стабильным является комплекс (IV), благодаря наличию в *пара*-положении к регибридизированному атому углерода сильного акцептора — нитрогруппы. Изомер типа (V) при $X=OMe$ крайне неустойчив, а при $X=H$, Alk его вообще невозможно получить в свободном виде. Увеличение акцепторных свойств заместителя повышает стабильность этого комплекса; при $X=COOMe$ он был выделен⁶⁰ в смеси с изомером (IV). Следует отметить, что в случае серусодержащих заместителей ($X=SCN$, SEt) наблюдается обратная закономерность: изомер (V) становится более устойчив, чем (IV).

Недавно удалось выделить в свободном виде⁶⁶ весьма лабильные σ -комплексы 1-Hal-2,4-динитробензолов (Hal=F, Cl, Br, I), которые по данным ПМР-, ИК- и электронных спектров также являются смесью изомеров типа (V) и (IV) с преобладанием последнего (за исключением фторсодержащего комплекса). Синтез серии σ -комплексов из производных *m*-ДНБ позволил обнаружить для них, в дополнение к известным ранее⁴⁰⁻⁴² максимумам поглощения в видимой области, новые максимумы в ближнем ультрафиолете (табл. 1). На основании успешного⁶⁷ хроматографического разделения изомеров (X) и (XI), $X=COOEt$, и разложения перекрывающихся полос на составляющие, более коротковолновый максимум в УФ-области был отнесен к изомерам типа (V) (λ_{max} от 338 до 350 nm для разных заместителей X) и типа (X) ($\lambda_{max}=360-408 \text{ nm}$), а длинноволновый максимум — к (IV) ($\lambda_{max}=354-396 \text{ nm}$) и (XI) ($\lambda_{max}=360-424 \text{ nm}$) (табл. 1). Разложение полос с использованием характеристик выделенных комплексов позволило обнаружить⁶⁸ в реакционных растворах для 2,4-динитроанизола максимум поглощения ($\lambda_{max}=625 \text{ nm}$), соответствующий нестабильному изомеру (V) $X=OMe$, а для 2,6-динитротолуола — продукт превращения σ -комплекса (XII) с максимумом 515 nm .

Из работ⁵⁸⁻⁶⁸ видно, что наличие в молекуле производного *m*-ДНБ электроноакцепторных групп повышает стабильность, а следовательно и выход, образующихся σ -комплексов. При этом оба изомера σ -комплексов из 1- X -3,5-динитробензолов (X) и (XI) значительно стабильнее соответствующих изомеров (V) и (IV), полученных из 1- X -2,4-динитробензолов. Еще более стабильными являются σ -комплексы 3,5-динитропиридина с ацетоном⁶⁹, которые образуются в виде смеси изомеров (XIII β) и (XIV) с преобладанием последнего ($\lambda_{max}=519 \text{ nm}$) при добавлении ацетона к раствору алкоголятного комплекса (XIII α) в ДМСО. В то же время при сольволизе ацетоном метилатного комплекса 2-диметиламино-3,5-динитропиридина образуется⁶⁹ один ацетоновый σ -комплекс, вероятно, имеющий структуру (XV), с характерными сигналами при $\delta=8,14$ и 5,1 м. д. для H^a и H^b соответственно⁶⁹.

^a Для присоединенного остатка ацетона обычно $\delta(CH_2)=3,10-3,20$, $\delta(CH_3)=2,05-2,15 \text{ м. д.}$; $J_{\beta} CH_2 \sim 5,0 \text{ Гц}$. ^b $\delta H^a=6,57 \text{ м. д.}; J_{\alpha}, \omega=1,9 \text{ Гц}, J_{\gamma}, \omega=10,2 \text{ Гц}, J_{\beta}, \omega=1,0 \text{ Гц}$. ^c В смеси ацетон — ДМСО (1:1). ^d В диметилсульфоксиде. ^e Для катионов ($\text{n-C}_4\text{H}_9\text{N}^+$) и K^+ все сигналы одинаковы. ^f Комpleксы с ацетонитрилом ($R=CH_2CN$); $\lambda_{max}(CH_3CN)=590 \text{ nm}$ (IV) и 618 nm (V). ^g Для присоединенного остатка ацетона $\delta(CH_2)=2,37-2,50$, $\delta(CH_3)=2,02-2,14 \text{ м. д.}; J_{\beta}, CH_2=6,9-4,0 \text{ Гц}$; (XI), $J_{\beta}, CH_2=5,6-5,0 \text{ Гц}$ (X). ^h В ацетоне- d_6 . ⁱ Сигналы группы C_2H_6 изомеров: (XI) $\delta(CH_2)=4,13$, $\delta(CH_3)=1,21 \text{ м. д.}$; (X) $\delta(CH_2)=4,11$, $\delta(CH_3)=1,19 \text{ м. д.}$ ^j Комплекс с $C_2H_6COCH_3$, $J_{\beta}, CH_2=4,0 \text{ Гц}$. ^k Комплексы с циклогексаноном. ^l $J_{\beta}, CH_2=1,5 \text{ Гц}$ (XI) и 7,0 Гц (X), $\lambda_{max}=640 \text{ nm}$ (X) и 540 nm (XI). ^m $J_{\beta}, CH_2=6,5-6,0 \text{ Гц}$; $\lambda_{max}=625 \text{ nm}$ (X). ⁿ $J_{\beta}, CH_2=2,0 \text{ Гц}$, $\lambda_{max}=550 \text{ nm}$.

Такого же типа стабилизация за счет электроноакцепторных свойств конденсированных ароматических колец позволила Фостеру с сотр.⁷⁰ достаточно легко получить σ -комплексы 1,3-динитронафталина (XVIa) и 9-нитроантрацена (XVIIa) при действии триэтиламина на их ацетоновые растворы. Строение этих σ -комплексов доказано спектрами ПМР растворов [(XVIa): $\delta H^a = 8,76$, $\delta H^b = 4,81$ м. д., $J_{a, b} \approx 1$ Гц; (XVIIa): $\delta H^b = 4,29$, $\delta H^a = 8,72$, $\delta H^c = 7,16$ м. д.]

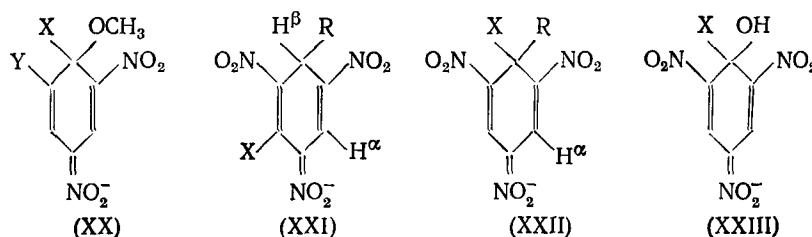


При действии метилата натрия на ацетоновые растворы 4'-замещенных α -циан-4-нитrostильбенов ($R = NO_2$, Me) получены соответствующие σ -комплексы (XVIII)⁷¹. Наблюдающиеся максимумы поглощения ($\lambda_1 = 543$, $\lambda_2 = 576$ нм) соответствуют продуктам присоединения остатка ацетона по двойной связи (XVIIa), которые, по мнению автора, образуются из продуктов присоединения алкоголята (XVIIb). Спектры ПМР реакционных растворов свидетельствуют о наличии одного аддукта типа (XVIII), независимо от *цис*- или *транс*-структур исходного 4-нитrostильбена.

Образование σ -комплексов Яновского для мононитропроизводных бензола удалось зафиксировать Реутову с сотр.⁷², которые при добавлении спиртового раствора KOH к ацетоновому раствору борфторида *m*-нитрофенилдифенилсульфония получили раствор σ -комплекса (XIX) ($\lambda_{max} = 490$ нм; $lg \epsilon \sim 4,25$). Его строение доказано с помощью спектров ПМР ($\delta H^b = 5,80$, $\delta H_{Ar} = 8,0 - 7,4$ м. д.), а также синтезом такого же продукта по реакции исходного субстрата с $CH_3COCH_2 \cdot HgCl$ в присутствии Bu_4NI .

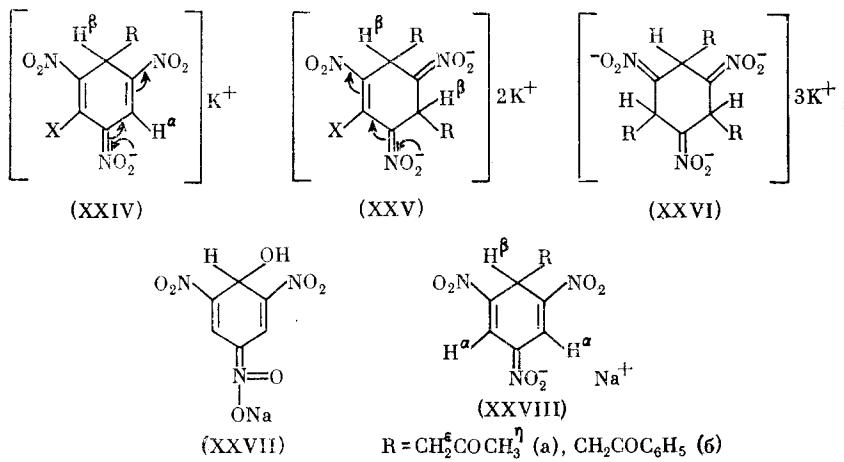
2. σ -Комплексы Яновского для 1,3,5-тринитробензола и его производных

При исследовании строения окрашенных продуктов взаимодействия симм-ТНБ и его производных с ацетоном в щелочной среде многие авторы сопоставляли их спектры поглощения со спектрами σ -комплексов Мейзенгеймера, для которых общепризнанной¹⁻⁶ считалась структура типа (XX) $Y = NO_2$, $X = OMe$.



Так, Кимура⁷⁵ предположил, что полосы, наблюдающиеся для 1-X-2,4,6-тринитробензолов в ацетоно-метанольной смеси в присутствии щелочи ($\lambda_1=450$ и $\lambda_2=520-530$ nm), обусловлены продуктами (XXI) — (XXIII) (R — остаток ацетона). При X=H, Cl, Me, OMe, OEt или NEt_2 , для комплексов характерна структура (XXI), а при X=OPh, COOH, COOEt — структура (XXII). Абе, установив сходство спектров поглощения пикрилхлорида^{74, 75} и тетрила⁷⁶ в воде, метаноле и ацетоне в присутствии щелочи, пришел к заключению⁷⁵⁻⁷⁷, что в обоих случаях окраска принадлежит продукту (XXIII), X=Cl, N(NO_2)Me. Поллит и Саундерс⁴⁴ полагали, что из трех обнаруженных для *симм*-THB полос (462, 570 и 518 nm) две первые соответствуют комплексу 1:1, а третья — побочным продуктам. Спектральное определение состава комплекса 2,4,6-тринитробензойной кислоты (TH) с ацетоном (HA) (1:2) дало основание авторам⁷⁸ приписать ему строение $\text{TH}\cdot\text{A}^-+\text{H}_2\text{A}^+$.

Детальные спектрофотометрические исследования^{39, 79} показали, что для симм-ТНБ из трех предполагаемых³⁹ структур (XXIV), (XXV) и (XXVI) образуется только один продукт типа (XXIV), $X=H$. Он достаточно стабилен и имеет в видимой области два максимума (462 и 568 нм) с соотношением интенсивностей 2 : 1. В то же время при значительном избытке щелочи⁸⁰ появляются дополнительные максимумы в области 430 и 518 нм, соответствующие образованию продукта присоединения гидроксильного иона к молекуле тринитропроизводного (XXIII), $X=H$. В случае использования метилата калия в качестве щелочного агента наряду с (XXI), $X=H$, образуется комплекс типа (XX), $X=H$, $Y=NO_2$.

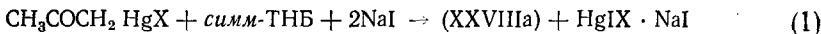


Благодаря большей стабильности σ -комплексов *симм*-ТНБ по сравнению с комплексами *м*-ДНБ работы по их синтезу были более успешными. Так, Джуха⁸¹ при взаимодействии ацетонового раствора *симм*-ТНБ с NaOH выделил красно-коричневый кристаллический продукт. Автор считал, что в данном случае происходит присоединение молекулы NaOH и соединение имеет строение (XXVII). Однако на основании имеющихся в настоящее время данных можно полагать, что в действительности им впервые был выделен σ -комплекс Яновского для *симм*-ТНБ (XXVIIa). Кимура⁸² в результате реакции твердого бикарбоната натрия с ацетоновым раствором *симм*-ТНБ получил σ -комплекс, которому на основании анализа и определения молекулярного веса приписано строение (XXVIIa). Аналогичный комплекс для ацетофенона (XXVIIb) был получен им из спиртового раствора⁵¹. Гитис²⁶, проводя реакцию в

среде индифферентного растворителя, получил продукты присоединения двух и трех молекул натриевого производного ацетона к ди- и тринитро соединениям в виде аморфных коричневых порошков, быстро осмоляющихся на воздухе. В результате обработки ацетоновых растворов *симм*-ТНБ и некоторых его производных концентрированным водным аммиаком и последующего испарения растворителя в вакууме Абе⁷⁵ выделил темно-красные кристаллические вещества и предположил, что они являются продуктами присоединения гидроокиси аммония к полинитро соединениям (XXIII). Стабильный σ -комплекс *симм*-ТНБ с ацетоном выделен в результате спектрофотометрически контролируемого синтеза⁴⁸; показано^{48, 50}, что он имеет структуру (XXVIIIa), в которой остаток ацетона в кетонной форме присоединен к атому углерода кольца.

Фостер и Файф⁸³ установили, что при растворении комплекса *симм*-ТНБ с метилатом (XX, X=H, Y=NO₂) в ацетоне наблюдается замещение метокси-группы сопряженным основанием растворителя с образованием соответствующего комплекса Яновского (XXVIIIa). В его спектре ПМР сигнал протона H^b при 5,18 м. д. расщепляется в триплет ($J=9$ Гц) за счет взаимодействия с соседними метиленовыми протонами; сигнал протонов кольца H^a при 8,47 м. д. представляет собой дублет ($J=1$ Гц). Подобное же замещение происходит при действии метилата натрия на ацетоновый раствор *симм*-ТНБ. Если замещение проводится в среде гексадайтероацетона, для H^b наблюдается широкая неразрешенная полоса при 5,18 м. д., что свидетельствует об образовании σ -комплекса (XXVIII), R=CD₂COCD₃. При добавлении триметил- или триэтиламина к ацетоновому раствору *симм*-ТНБ σ -комплекс (XXVIIIa) выделен в свободном виде⁸⁴. Это позволило провести отнесение в спектрах ПМР сигналов присоединенного остатка ацетона ($\delta H^a=2,65$ м. д., $J=5$ Гц; $\delta H^b=2,15$ м. д.) и катиона H⁺NMe₃ ($\delta=2,85$ м. д.). Положение сигналов в спектре ПМР, а также максимумов поглощения в электронных спектрах ($\lambda_1=557-572$; $\lambda_2=460-465$ нм) и их интенсивность несколько изменяются в зависимости от характера катиона (табл. 3). Подобным же образом взаимодействие *симм*-ТНБ с диэтиламином и другими вторичными аминами⁸⁵ приводит к образованию σ -комплексов типа (XXVIII) с катионом H₂N⁺NR₂. Однако, как показали авторы, в этом случае реакция сопровождается образованием целого ряда побочных и промежуточных продуктов.

Авторы работы⁸⁶ при взаимодействии ртутьорганических производных ацетона (CH₃COCH₂)₂Hg и CH₃COCH₂-HgX с *симм*-ТНБ в присутствии NaI в диметилсульфоксиде зафиксировали методом ПМР образование σ -комплекса (XXVIIIa) с хорошим выходом по схеме:



Полученный комплекс стабилен в растворах длительное время и его спектры ПМР совпадают с описанными в литературе^{83, 84}. Подобным же образом σ -комплекс (XXVIIIa) получен при взаимодействии оловоорганического производственного ацетона CH₃COCH₂Sn(CH₃)₃ с *симм*-ТНБ в DMSO, о чем свидетельствует спектр ПМР⁸⁸.

При исследовании структуры σ -комплексов Яновского из производных *симм*-ТНБ одним из основных дискуссионных вопросов является место присоединения остатка ацетона: к незамещенному атому углерода кольца полинитробензола или к атому углерода, несущему заместитель. Так, Фостер с сотр.⁷⁰ в результате изучения взаимодействия замещенных 1-X-2,4,6-тринитробензолов (X=OEt, OPh, Cl, NMe₂) с ацетоном в присутствии аминов показали, что в отличие от представлений Кимура⁷³, остаток ацетона присоединяется к незамещенному атому углерода кольца с образованием (XXI). По их данным, ацетоновый раствор пикрил-

ТАБЛИЦА 3

Электронные спектры и спектры ПМР комплексов *сам-м*-ТНБ и его производных типа (XXIV)^a

X	Электронные спектры							Спектры ПМР									
	λ_1 , нм	$\lg \epsilon_1$	λ_2 , нм	$\lg \epsilon_2$	λ_3 , нм	$\lg \epsilon_3$	Раствори- тель	Ссылки	δH^α (дубл.)	δH^β (трипл.)	H^α	δH^δ	δH^η	$J_{\alpha, \beta}$	$J_{\beta, \epsilon}$	Раствори- тель	Ссылки
H	572	4,267	464	4,569	—	—	ацетон	95, 92	8,45; 8,35	5,18; 5,08	—	—	—	4,0; 4,0	9,0; 5,5	ацетон- d_6	83
H	560	—	465	—	—	—	ацетон	56	8,40; 8,31	5,20; 5,04	—	2,87; 2,61	2,63; 2,43	—	0,9; 5,5 ^b	ацетон- d_6	70, 111
H	557	4,104	464	4,434	248	4,007	метанол	84, 92	8,36	5,08	—	2,60	—	—	—	ДМСО	83, 86, 88
H	560	4,076	460	4,408	—	—	метанол	84	8,41	5,10	—	—	—	—	—	CH_3CN	83
CH ₃	539	4,134	461	4,337	—	—	ацетон	56, 34 92, 30	8,47	5,20	2,51	2,46	2,43	—	6,0	ацетон- d_6	84, 92
CH ₃	536	—	461	—	242	—	диглиг	92	—	—	—	—	—	—	—	—	—
OCH ₃	534	4,134	444	4,403	—	—	ацетон	92, 89, 90	8,40	5,18	3,94	—	—	4,0	6,0	ацетон- d_6	89
OCH ₃	520	4,086	445	4,335	246	3,882	метанол	92	8,37	5,13	3,85	2,51	2,45	—	6,0	ацетон- d_6	92
OC ₂ H ₅	510	—	445	—	—	—	ацетон	76	8,35	5,30	—	—	—	2,0	6,0	ацетон	70
OC ₆ H ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	8,50	5,20	—	—	—	2,0	6,0	ацетон	70
Cl	518	4,021	446	4,173	—	—	ацетон	92, 73	8,45	5,20	—	—	—	2,0	6,0	ацетон	70
Cl	505	4,100	450	4,230	258	4,072	метанол	92	8,45	5,22	—	2,58	2,41	—	6,5	ацетон- d_6	92
COOCH ₃	560	3,998	456	4,314	—	—	ацетон	92	8,37	5,12	3,60	2,56	2,45	—	6,0	ацетон- d_6	92
COOCH ₃	550	3,987	456	4,297	250	3,975	метанол	92	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SCH ₃	542	3,932	462	4,173	—	—	ацетон	92	8,33	5,34	2,32	2,46	2,14	—	6,5	ацетон	92
COOC ₆ H ₅	555	—	450	—	—	—	ацетон	73	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N(CH ₃) ₂	—	—	425	—	—	—	ацетон	73	8,37	5,35	—	—	—	4,0	7,0	ацетон	70
3,5-(CH ₃) ₂	590	3,77	480	3,919	—	—	ацетон	92	—	5,16	2,30	2,48	2,05	—	5,5	ацетон	92
3,5-(CH ₃) ₂	566	—	464	—	254	—	диглиг	92	—	—	—	—	—	—	—	—	—
O ⁻	420	—	326	—	238	—	вода	100	8,74	4,99	—	2,86	2,25	—	6,0	D ₂ O	100

^a R=CH₂²COCH₃¹¹; ^b Катион $^+ \text{NH}(\text{CH}_3)_3$, $\delta(\text{CH}_3)_3=2,85$ м. д.

хлорида и триэтиламина дает спектр ПМР, соответствующий структуре (XXI), $X=Cl$, а не (XXII), $X=Cl$ (триплет $\delta=5,2$ м. д., $J=6$ Гц).

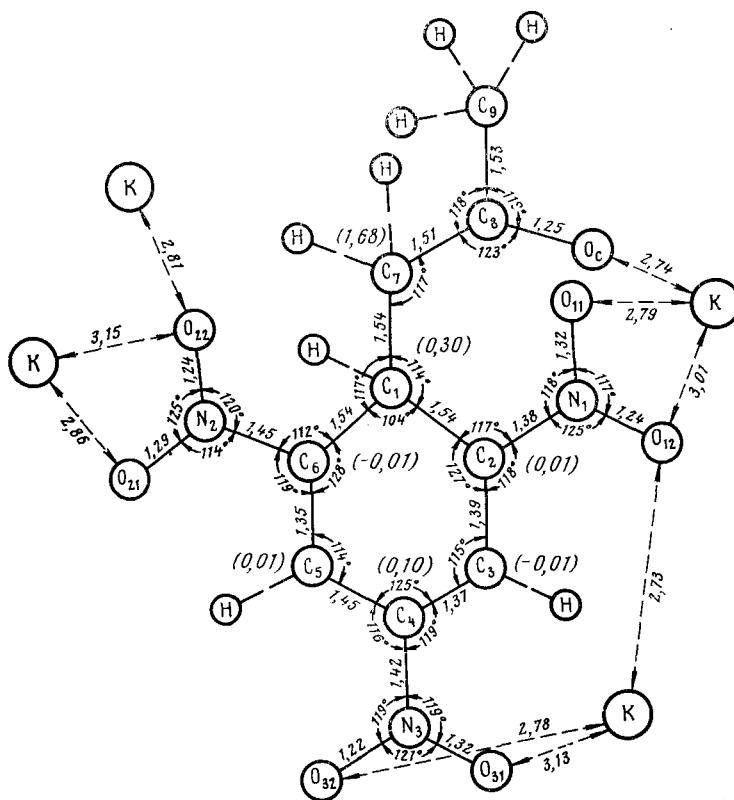
Кимура с сотр.⁸⁹ методом ТСХ выделили продукты, образующиеся при действии метилата натрия на ацетоновые растворы 2,4,6-тринитроанизола и фенилового эфира 2,4,6-тринитрофенола. Строение σ -комплекса (XXI), $X=OCH_3$, доказано с помощью спектров ПМР (табл. 3), а также тем, что при его разложении в кислой среде был получен 3-ацетонил-2,4,6-тринитроанизол. Те же авторы⁹⁰ исследовали аналогичные σ -комплексы пикрилхлорида и 2,4,6-тринитробензол-1-сульфоната натрия. Они считают, что в обоих случаях в результате реакции Яновского образуются σ -комплексы (XXI), $X=Cl$, $NaSO_3$, а при $X=NaSO_3$ также небольшое количество (XXII).

Окончательно вопрос о месте присоединения остатка ацетона к 1-Х-2,4,6-тринитробензолам был решен в серии работ^{91, 92}. Показано⁹⁰, что при действии ацетона на σ -комплекс *симм*-ТНБ с KOH ((XXIII), $X=H$) ион HO^- вытесняется остатком ацетона. Об этом свидетельствуют изменение в электронных спектрах (максимумы при 440 и 520 нм переходят в максимумы при 470 и 574 нм, соответствующие σ -комплексу XXI) и идентификация комплекса (XXI) с помощью ПМР- и ИК-спектров. Были выделены⁹² в свободном виде продукты присоединения ацетона к 1-Х-2,4,6-тринитробензолам ($X=Me$, OMe , $COOH$, $COOMe$, COO^- , Cl , SMo), строение которых как σ -комплексов (XXI) подтверждено элементным анализом, ПМР- и ИК-спектрами (табл. 3). Таким образом, остаток ацетона всегда присоединяется к атому углерода, не связанному с заместителем, независимо от донорной или акцепторной природы последнего. По мнению авторов⁹², основную роль здесь играют пространственные затруднения вхождению в ядро достаточно объемистого заместителя CH_2COCH_3 . Образовавшаяся при этом связь $C—CH_2$ является более прочной, чем связь $C—O$ в комплексах Мейзенгеймера (XX), что препятствует изомеризации σ -комплексов Яновского типа (XXI) в комплексы типа (XXII). Оба эти фактора оказываются более существенными, чем стабилизация σ -комплекса (XX) или (XXII), обусловленная выигрышем энергии за счет ослабления стерических взаимодействий заместителя X с соседними нитрогруппами при его образовании. Даже в случае акцепторного заместителя ($COOMe$) появление дополнительного положительного заряда на атоме углерода $C(1)$ не меняет общих закономерностей присоединения. В результате этого при взаимодействии производных *симм*-ТНБ с ацетоном образование σ -комплексов типа (XXI) становится предпочтительным и кинетически, и термодинамически.

В случае 2,4,6-тринитробензойной кислоты и ее калиевой соли происходит весьма быстрое декарбоксилирование, и удается получить⁹² лишь σ -комплекс *симм*-ТНБ с ацетоном (XXVIIa). При изучении УФ-спектров всех полученных σ -комплексов в метаноле обнаружен третий максимум в диапазоне 240—260 нм, который, по-видимому, соответствует $\pi-\pi^*$ -переносу заряда внутри циклогексадиеновой системы (табл. 3).

Проведенные недавно исследования⁹³ ИК-спектров σ -комплексов полинитроацетинов с ацетоном и алкоголями позволили однозначно отнести наиболее интенсивные полосы в области 1100—1300 см⁻¹ к симметричным валентным колебаниям отрицательно заряженной нитрогруппы ($v^*NO_2^-$). Колебаниям $v^*NO_2^-$ соответствуют, по-видимому, полосы средней интенсивности вблизи 1500 см⁻¹. Выводы об отнесении указанных полос к частотам v^s и v^{as} группы NO_2^- подтверждаются⁹⁴ результатами поляризационных измерений в спектрах КР.

Было также показано⁹⁵, что для σ -комплексов Яновского (как и комплексов Мейзенгеймера (XX)) при пониженных температурах (77° К)



Геометрия молекулы σ -комплекса симм-ТНБ с ацетоном (XXVIIIa).
В скобках — расстояния (в Å) атомов аниона от плоскости $C_2C_3C_5C_6$

наблюдается флуоресценция, характеризующаяся одной длинноволновой полосой в области 15 700—16 400 см^{-1} (XXVIIIa) и 15 630—17 010 см^{-1} (VII); интенсивность свечения комплекса симм-ТНБ (XXVIIIa) намного выше, и для его поликристаллов наблюдается расщепление полосы на два максимума.

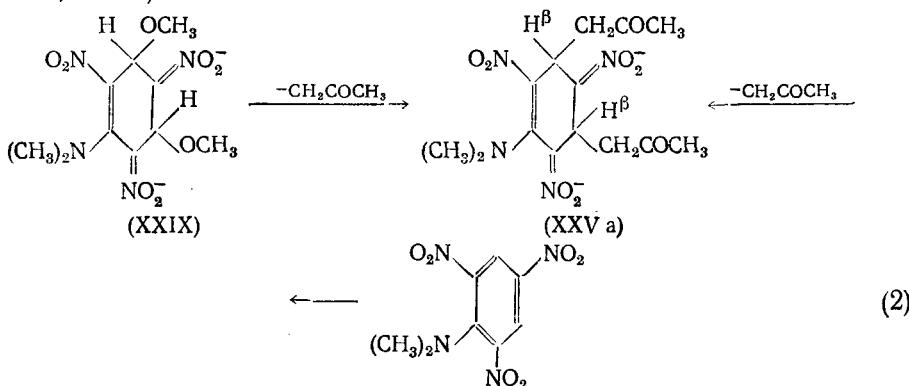
Строение σ -комплекса Яновского для симм-ТНБ (XXVIIIa) было также доказано рентгеноструктурными исследованиями⁹⁶, результаты которых представлены на рисунке. Показано, что кольцо неплоское — атомы C(1) и C(4) отстоят от плоскости атомов C(2), C(3), C(5), C(6) на 0,30 и 0,11 Å, соответственно, и находятся в *цис*-положении. Связи C(1)—C(2) и C(1)—C(6) одинарные (1,54 Å), тогда как C(2)—C(3) и C(5)—C(6) близки к двойным (рисунок), что свидетельствует об общей хиноидной структуре этой соли. Остаток ацетона лежит в плоскости, перпендикулярной хиноидной части молекулы. Поэтому более точным будет изображение σ -комплексов Яновского в виде хиноидных структур типа (XXVIII) и (VII), несмотря на то, что в большинстве последних работ для учета делокализации заряда аниона между нитрогруппами и кольцом приводятся структуры типа (XI) и (X).

Таким образом, в результате применения метода ПМР в сочетании с данными электронной и ИК-спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа, окончательно установлена структура комплексов Яновского. Они являются продуктами присоединения ацетона в кетонной фор-

ме к незамещенному атому углерода ароматического кольца с образованием связи C—C; из *m*-ДНБ и его производных образуются структуры (IV), (V), (X), (XI), в случае *симм*-ТНБ — (XXIV) и (XXVIII). Полученные к настоящему времени данные по изучению электронных и ПМР спектров этих комплексов приведены в табл. 1—3.

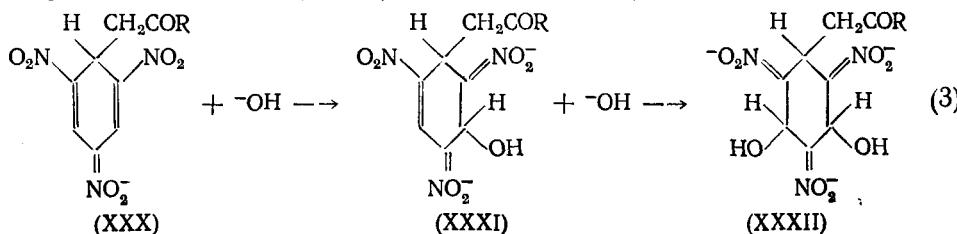
3. Многозарядные комплексы Яновского

В ряде случаев при взаимодействии полинитросоединений с ацетоном в щелочной среде отмечается образование двух- и трехзарядных комплексов, либо за счет присоединения к субстрату нескольких остатков ацетона, либо за счет ионизации заместителей в нитроароматическом соединении. Так, Фостер с сотр. сообщили ⁷⁰, что при растворении в ацетоне σ -комплекса (XXIX) происходит его сольволиз с образованием комплекса (XXVa), $X=NMe_2$, который также образуется, если к ацетоновому раствору *N,N*-диметилпикрамида добавить большой избыток триэтиламина. Продукт идентифицирован с помощью спектра ПМР ($\delta H^{\beta}=4,7$ м. д.).



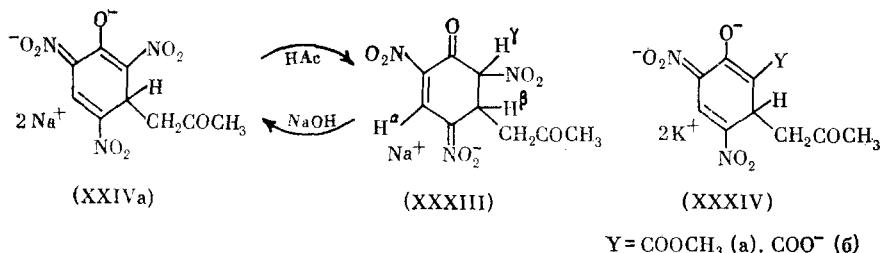
Дианионный комплекс *симм*-ТНБ с ацетоном типа (XXV) получен ⁹⁷ также в присутствии избытка гидроокиси тетраэтиламмония. Доказательством его строения являются электронные ($\lambda_{max}=516$ нм) и ИК-спектры ($\nu_{C=O}=1700$ см⁻¹, $\nu_{NO_2}=1110$ см⁻¹), а также константы расщепления в спектре ЭПР трианион-радикала, полученного при его электрохимическом восстановлении. Предполагается, что этот продукт имеет неплоское строение.

Первые двухзарядные монокомплексы типа (VI) были выделены еще Акацука ^{45, 46}. В серии работ ⁹⁸⁻¹⁰⁰ на основании изучения спектров поглощения и структуры продуктов кислотного разложения предложена общая схема превращений, происходящих при добавлении NaOH к растворам σ -комплексов (XXXa) в воде ⁹⁸ и (XXXб) в ДМФА ⁹⁹.

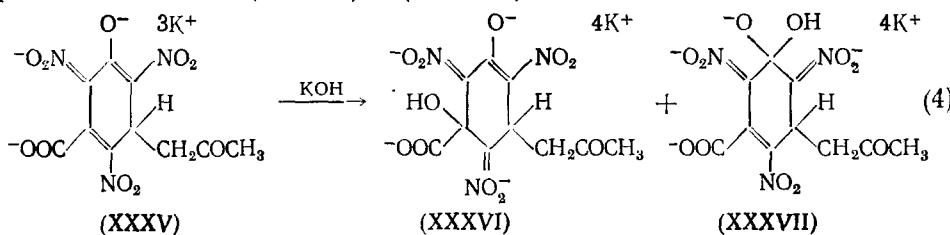


$R=CH_3$ (а), C_6H_5 (б)

Аналогичная схема предложена для превращения σ -комплекса симметричного ТНБ с циклогексаноном, причем дианионный комплекс типа (XXXI) в этом случае был выделен в свободном виде. В дальнейшем¹⁰⁰ при подобных превращениях с пикриновой кислотой был получен и идентифицирован σ -комплекс (XXIVa), превращающийся в кислой среде¹⁰¹ в комплекс (XXXIII), из которого под действием избытка щелочи регенерируется (XXIVa).



При действии спиртового раствора KOH на ацетоновый раствор 3,5-динитросалициловой кислоты Ковар¹⁰²⁻¹⁰⁴ выделил продукт (XXXIVб); спектр поглощения этого комплекса аналогичен спектру соответствующего метилового эфира (XXXIVa), идентифицированного методом ПМР. Структура кристаллических окрашенных σ -комплексов (XXIVa) и (XXXV), полученных подобным же образом из пикриновой и 2,4,6-тринитро-3-оксибензойной кислот, доказана их химическими реакциями и спектрами ПМР. При смешении 1 моля 2,4,6-тринитро-3-оксибензойной кислоты с 3 молями KOH в ацетоне образуется σ -комплекс (XXXV), который выделен в свободном виде и идентифицирован по ПМР- и ИК-спектрам^{104, 105}. Этот продукт превращается в четырехзарядные комплексы (XXXVI) и (XXXVII) по схеме 4.

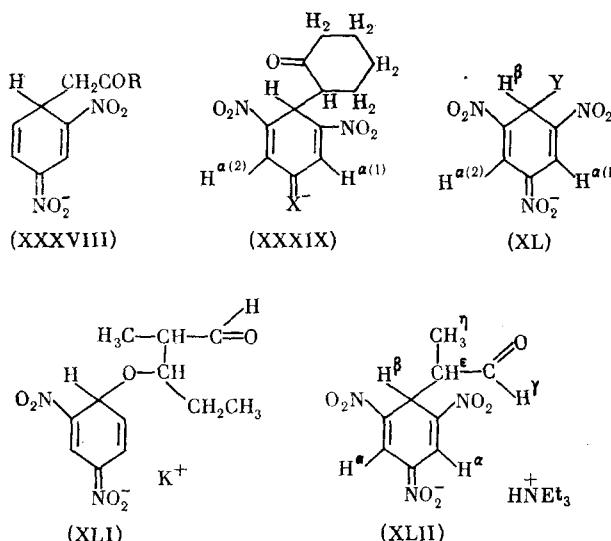


III. ПРОДУКТЫ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ДРУГИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОДВИЖНЫМИ АТОМАМИ ВОДОРОДА К АРОМАТИЧЕСКИМ ПОЛИНИТРОПРОИЗВОДНЫМ

Кинг и Ньюэлл¹⁰⁶ при взаимодействии *m*-ДНБ с ацетофеноном в щелочной среде получили лабильный окрашенный продукт, разложение которого кислотой дает 2,4-динитробензилфенилкетон, что свидетельствует о присоединении ацетофенона к *m*-ДНБ в кетонной форме. Поллит и Саундерс⁴⁴ показали, что в реакции *m*-ДНБ и его производных с циклогексаноном, диэтилмалонатом, циклопентадиеном и ди-*n*-бутилфосфитом в ДМФА в присутствии NaOH сохраняются в основном закономерности образования σ -комплексов типа (IV) и (V) и блокирующего действия заместителей, обнаруженные для ацетона. При этом относительный выход комплексов типа (IV) увеличивается в случае циклопентанона и циклогексанона, тогда как с ди-*n*-бутилфосфитом образуется в основном комплекс (V). Полученные в¹⁰⁷ σ -комплексы *m*-ДНБ с кетонами CH₃COR

(R=Me, Et, *n*-Pr, *n*-Bu, *изо*-Bu, *n*-C₅H₁₁, *n*-C₇H₁₅), как показывает корреляционный анализ сил осцилляторов, представляют собой продукты присоединения (XXXVIII). При взаимодействии метилэтилкетона с *m*-ДНБ, 2,4-динитроанизолом и *симм*-ТНБ в присутствии KOH выделены в свободном виде σ -комплексы (XXXVIII), R=Et, (IV), X=OMe, R=CH₂COCH₂H₅, и (XXX), R=Et, у которых остаток кетона присоединен к атому углерода кольца, не содержащему заместителя ¹⁰⁸. Методом ПМР показано ⁵⁹, что реакция 3,5-динитробензонитрила с диэтилкетоном в ДМСО в присутствии триэтиламина приводит к образованию двух изомерных σ -комплексов типа (X) и (XI) X=CN (табл. 2).

Более полно изучены к настоящему времени продукты взаимодействия *симм*-ТНБ с различными кетонами. Выделены ¹⁰⁹ продукты присоединения циклогексанона к *симм*-ТНБ в виде солей щелочных и щелочноземельных металлов, для которых постулировалась структура (XXXIX), X=NO₂.



Фостер и Файф ⁸⁴ впервые исследовали методом ПМР продукты, полученные в свободном виде при взаимодействии *симм*-ТНБ с метилэтилкетоном, диэтилкетоном, метилизопропилкетоном в присутствии триэтиламина. Элементный анализ и электронные спектры во всех случаях соответствуют продуктам присоединения одной молекулы кетона к *симм*-ТНБ типа (XL). Положение сигналов в спектре ПМР, их относительная интенсивность и константы спин-спинового взаимодействия, приведенные в табл. 4, позволили установить, что в случае диэтилкетона образуется (XL_a), для метилизопропилкетона выделен только (XL_b), тогда как в случае метилэтилкетона образуются оба изомера (XL_b) и (XL_c) в соотношении 4 : 1. При исследовании ацетонилацетона авторам не удалось выделить σ -комплекс в свободном виде; в то же время исследование спектров ПМР в растворах показало, что при этом образуется смесь двух изомеров (XL_d) и (XL_e) в соотношении 3 : 1. Для ряда σ -комплексов *симм*-ТНБ с объемистыми заместителями Y (XL_j-_k) в спектрах ПМР обнаружено ¹¹⁰ расщепление сигналов протонов H^{a(1)} и H^{a(2)}, обусловленное асимметричностью атома кольца C(1) (табл. 4). Как считают авторы, изменение этого расщепления с ростом температуры подтверждает мнение о том, что оно обусловлено заторможенным вращени-

ем вокруг связи С—С между кольцами в σ -комплексах типа (XL). Аналогичное явление наблюдалось недавно¹¹¹ для σ -комплексов 1-Х-3,5-дinitробензолов с циклогексаноном (XXXIX) (табл. 2).

Таким образом, при реакции Яновского с различными кетонами сохраняются закономерности, описанные выше для ацетона. Кроме того, в ряде случаев наблюдается образование изомеров, обусловленное наличием нескольких реакционных центров у сложных кетонов. Для кетонов с объемистыми заместителями обнаружена неэквивалентность протонов $H^{\alpha(1)}$ и $H^{\alpha(2)}$.

Гораздо меньше внимания уделено взаимодействию полинитросоединений с альдегидами. В результате спектрофотометрического изучения этой реакции для целого ряда альдегидов показано¹¹², что первой стадией реакции является альдольная конденсация альдегида, а затем к полинитросоединению присоединяется алкоголят альдоля с образованием σ -комплекса типа (XL1). Выделив продукт взаимодействия пропионового альдегида с *m*-ДНБ, авторы¹¹³ несколько позже пришли к заключению, что при этом происходит присоединение альдоля — продукта конденсации четырех молекул исходного альдегида к *m*-ДНБ. Штраус¹¹⁴ при действии триэтиламина на *симм*-ТНБ в среде пропионового альдегида выделил кристаллический продукт, для которого на основании элементного анализа, ИК- ($\nu_{C=O} = 1720 \text{ см}^{-1}$) и видимых спектров ($\lambda_{\max} = 470$ и 566 нм , в метаноле) предложена структура (XLII). Такое строение подтверждается также спектром ПМР. Таким образом, в этом случае альдегид реагирует подобно кетонам, что может быть обусловлено, с одной стороны, большей реакционной способностью *симм*-ТНБ по сравнению с *m*-ДНБ, а с другой — меньшей способностью триэтиламина (по сравнению с KOH) вызывать альдольную конденсацию.

При взаимодействии *m*-ДНБ с этиловыми эфирами малоновой, фенилуксусной, циануксусной кислот в присутствии водного раствора KOH получены окрашенные растворы, для которых максимумы поглощения находятся в той же области спектра, что и для продукта реакции с ацетоном ($515 \pm 15 \text{ нм}$). Исходя из этого, авторы^{23-25, 31} считают строение окрашенных комплексов во всех случаях одинаковым.

Однако имеется мало надежных данных о строении подобных продуктов. Еще Джексон и Гаццоло¹¹⁵ выделили продукты присоединения натриевых производных малонового и ацетоуксусного эфиров к *симм*-ТНБ и 2,4,6-тринитроанизолу в соотношении 3 : 1. Их незначительная устойчивость, по мнению авторов, свидетельствует о присоединении с образованием связи С—О, а не С—С. Получены¹⁴ продукты присоединения двух молекул натриевых производных ацетофенона, бензилцианида, малонового и циануксусного эфира к *m*-ДНБ. Шейн и Иванова¹¹⁶ показали, что σ -комплекс, выделенный Боде¹¹⁷ при взаимодействии эквивалентных количеств 2,4-динитрофторбензола с малоновым эфиром в присутствии триэтиламина, в действительности является смесью исходного 2,4-динитрофторбензола, диэтилового эфира 2,4-динитрофенилмалоновой кислоты и этилового эфира α, α -бис(2,4-динитрофенил)уксусной кислоты. В¹¹⁸ при обработке 9-нитроантрацена натриевыми производными малонового эфира, метилмалонового эфира, нитропропана и др. в ДМСО получены интенсивно окрашенные растворы, содержащие, очевидно, σ -комплексы (XVIIб), $Y=CH(CO_2Et)_2$, $C(CH_3)(CO_2Et)_2$, $C(CH_3)_2NO_2$; $CH(CN)_2$ и др., которые при подкислении дают с количественным выходом соответствующие производные дигидроантрацена.

Единственной работой, где однозначно доказано строение окрашенных продуктов этого типа, является исследование Штрауса¹¹⁹, который, действуя избытком ацетоуксусного эфира на тетрагидроурановый рас-

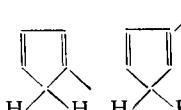
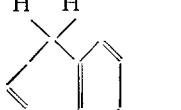
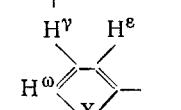
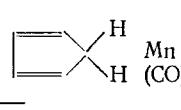
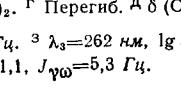
ТАБЛИЦА 4

Электронные и ПМР спектры σ -комплексов 1,3,5-тринитробензола с различными нуклеофильными агентами, имеющими подвижный атом водорода

Структура	Y	Катион	Электронные спектры					Спектры ПМР				Раствори- тель ^a	Ссылки
			λ_1 , нм	$\lg \epsilon_1$	λ_2 , нм	$\lg \epsilon_2$	Растворитель ^a	$\delta \text{H}\alpha$	$\delta \text{H}\beta$	J_{β}, e	J_{α}, β		
(XL α)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}^{\text{e}}\text{CH}_3$	HNET_3^+	550	4,09	465	4,40	М	8,45	5,31	3,0	1,0	ДМСО	84, 110
(XL δ)	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{COCH}^{\text{e}}_2-$	HNET_3^+	550	4,07	466	4,41	М	8,34	5,05	6,0	—	ДМСО	84
(XL β)	$\text{CH}_3\text{CH}^{\text{e}}\text{COCH}_3$	HNET_3^+	—	—	—	—	—	8,46	5,35	3,0	—	ДМСО	84
(XL γ)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}^{\text{e}}_2-$	HNET_3^+	—	—	—	—	—	8,35	5,04	6,0	—	ДМСО	84
(XL δ)	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}^{\text{e}}_2-$	HNET_3^+	—	—	—	—	—	8,35	5,07	5,0	—	ДМСО	84
(XL ϵ)	$\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}^{\text{e}}-\text{CH}_2\text{COCH}_3$	HNET_3^+	—	—	—	—	—	8,45	5,35	3,0	—	ДМСО	84
(XL ζ)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}^{\text{e}}\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	HNET_3^+	—	—	—	—	—	8,4 (1); 8,3 (2)	5,74	3,0	1,0	ДМСО	110 217
(XL β)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}^{\text{e}}-\text{CN}$	HNET_3^+	—	—	—	—	—	8,32 (1); 8,21 (2)	5,47	3,5	1,0	ДМСО	110
(XL η)		HNET_3^+	—	—	—	—	—	8,37 (1); 8,30 (2)	5,04	0,7	1,0	ДМСО	110
(XL κ)		HNET_3^+	—	—	—	—	—	8,33 (1); 8,21 (2)	5,33	—	2,5	ДМСО	110
(XL)	$\text{P}(\text{OEt})_3^+$	—	570	—	471	—	ДМСО	8,53	5,45	—	2,5	ДМСО	129
(XL)	$\text{P}(\text{OMe})_3^+$	—	578	—	470	—	ДМСО	8,50	5,44	—	2,5	ДМСО	129
(XL)	$\text{P}(\text{OEt}_2)\text{Ph}$	—	591	—	481	—	ДМСО	8,43	5,18	—	2,0	ДМСО	129
(XL)	$\text{P}(\text{NMe}_2)_3^+$	—	599	—	486	—	ДМСО	8,54	5,66	—	2,0	ДМСО	129
(XL)	NO_2CH_2-	K^+	568	4,04	456	4,34	ДМСО	8,41	5,35	—	7,5	ДМСО	131
(XL)	CH_3CHNO_2	HNET_3^+	552	4,08	452	4,38	ДМСО	8,47	5,67	0,5	3,2	ДМСО	131

ТАБЛИЦА 4 (продолжение)

Структура	Y	Катион	Электронные спектры					Спектры ПМР			Растворитель ^a	Ссылки	
			$\lambda_1, \text{ нм}$	$\lg \epsilon_1$	$\lambda_2, \text{ нм}$	$\lg \epsilon_2$	Растворитель ^a	$\delta \text{ H}\alpha$	$\delta \text{ H}\beta$	$J_{\beta, \alpha}$			
(XL)	H	$\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$	585	4,18	478	4,49	Ал	8,26	3,88	—	0,5	Ал	143
(XLVII)	H^3	$\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$	550	4,53	478	4,44	Ал	8,24	3,87	—	—	ДМСО- d_6	145
(La)	H	$\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$	—	—	—	—	—	8,35	4,04	—	—	ДМСО- d_6	145
(Lб)	H^u	$\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$	—	—	—	—	—	8,35	3,92	—	—	ДМСО- d_6	145
(Lв)	H^k	$\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$	580	4,53	478	4,40	Ал	8,38	3,90	—	—	ДМСО- d_6	145
(XLл)		K^+	570	—	468	—	ДМСО+М	8,44	5,62	—	—	ДМСО- d_6	157
(XL)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}^e-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	Na^+	—	—	—	—	—	8,30	5,67	4,6	2,1	ДМСО- d_6	87
(XL)		Na^+	—	—	—	—	—	8,48	5,90	—	—	ДМСО- d_6	87
(XL)	C_6F_5	Na^+	—	—	—	—	—	8,48	6,40	—	—	ДМСО- d_6	87, 88
(XL)	$(\text{CF}_3)_2\text{CH}-$	Na^+	—	—	—	—	—	8,46	5,58	—	—	ДМСО- d_6	87
(XL)	CN	Na^+	—	—	—	—	—	8,40	5,70	—	—	ДМСО- d_6	87
(XL)		$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3^+$	—	—	—	—	—	8,50	5,80	—	—	ДМСО	88
(XLm)		PyH^+	585	4,75	475	4,43	П	8,35 8,21 8,12	6,32 6,53 6,44	— 1,3 1,2	0,2 1,3 1,2	ДМСО- d_6 Ал- d_6 Д- d_6	160 160 160

(XL)		⁺ PyH	520	—	437	—	П	8,82 и 8,79 8,40 8,55	5,59 и 5,88 5,62 5,75	—	—	П-d ₅ ДМСО-d ₆ Ан-d ₆	163 163 163
(XLH)		⁺ PyH	580	4,18	475	4,48	П	8,90 8,86	6,14 6,08	—	—	П-d ₅ Ан-d ₆	163 163
(XL)		⁺ PyH	—	—	—	—	—	8,73	5,86	—	<0,3	ДМСО-d ₆	164
(XL)		⁺ PyH	558	4,18	454	4,48	Ан	8,73	6,00	—	<0,3	ДМСО-d ₆	164
(XLo)		⁺ PyH	550	—	460	—	П	8,45	5,65	—	—	ДМСО	165

^a Метанол — М, диметилсульфоксид — ДМСО, ацетонитрил — Ал, этанол — Э, ацетон — Аи, пиридин — П, диоксан — Д. ^b $J_{\alpha,\beta}$ = 21 Гц; δ (CH₃) 4,5, δ (CH₃) 1,53 м. д. ^c $J_{\alpha,\beta}$ = 10,2, $J_{\alpha,\gamma}$ = 1,9; ^d δ (CH₃) 1,14 м. д., ^e X=OCH₃, δ H=3,4 м. д.; для R=H=3,8 (2H), 2,2 (3H), 1,1 (3H). ^f R=H^γ, δ H^γ=5,38, δ H^ω=6,59 м. д.; $J_{\alpha,\gamma}$ =10,2, $J_{\alpha,\omega}$ =5,0 Гц. ^g Перегиб. ^h δ (CH₃) 1,14 м. д., ⁱ X=N(CH₃)₂, ^j δ (CH₃) 1,14 м. д., ^k δ (OCH₃) 3,76 м. д. ^l δ (OCH₃) 3,76 м. д., ^m δ (CH₃)=2,58 м. д., ⁿ $J_{\alpha,\beta}$ =256 Гц, $\lg \epsilon$ =4,04; δ (CH₃)=2,58 м. д., ^o $J_{\alpha,\beta}$ =6,6; $J_{\alpha,\omega}$ =0,8, $J_{\gamma,\omega}$ =1,18 Гц. ^p $J_{\alpha,\gamma}$ =6,4, $J_{\alpha,\omega}$ =1,1, $J_{\gamma,\omega}$ =5,3 Гц.

твтор 2,4,6-тринитроанизола в присутствии бутилата калия, выделил аддукт 1:1 (XXII), $X=OMe$, $R=CH(COCH_3)COOEt$. Его структура установлена с помощью элементного анализа и спектров ПМР (табл. 4); при обработке кислотой группа OMe отщепляется и образуется этиловый эфир α -пикрилацитоуксусной кислоты.

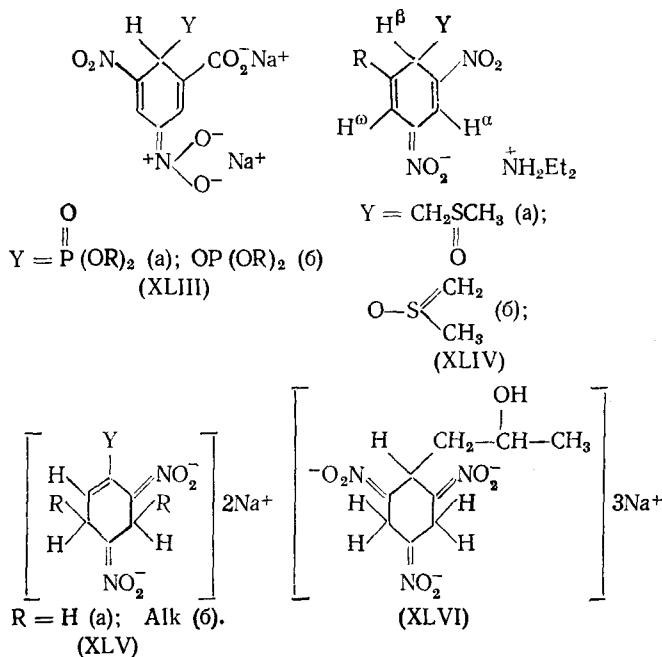
Обобщая весь накопленный к тому времени материал, Фостер и Макки³⁷, вслед за Канбаком²³⁻²⁵, приходят к выводу, что не только карбонилсодержащие соединения, но и многие другие вещества, имеющие достаточно подвижный атом водорода, будут давать положительную реакцию с полинитросоединениями. Действительно, описаны примеры использования для цветной реакции вместо ацетона мочевой кислоты и ряда аминокислот¹⁸, левулезы, глюкозы и других сахаров^{22, 23}. В то же время, если ион сопряженного основания весьма стабилен, то не возникает никакого окрашивания³⁷. Большое число диалкил- и арилалкилкетонов, производные флуорена, индена, фенантрена и др. дают интенсивную фиолетовую окраску с *o*-динитробензолом или 2,2'-динитробифенилом в диметилформамиде в присутствии гидроокиси тетрабутиламмония¹²⁰⁻¹²³. В ряде случаев наблюдается появление окраски при взаимодействии *m*-ДНБ и его производных с диметилформамидом в присутствии щелочи^{121, 124}.

Исследованию взаимодействия *симм*-ТНБ и *m*-ДНБ с соединениями, имеющими подвижный атом водорода, посвящено значительное число работ. Для реакции 3,5-динитробензойной кислоты с диалкилфосфитами Саундерс и Старк¹²⁵ предполагали образование окрашенных продуктов (XLIIa) или (XLIIb). Подобную же цветную реакцию дают окиси алкилфосфинов в присутствии 30% $NaOH$ ¹²⁶, метилендифосфонаты¹²⁵, диизопропилэтинилфосфонат¹²⁷, соли алкилтрифенилфосфония¹²⁰, четвертичные соли α - и γ -пиколиния¹²⁸. Недавно было показано¹²⁹, что триалкилфосфиты, амидофосфиты, фосфониты, фосфиниты, диалкилторофосфиты (но не трифенилфосфит) легко образуют с *симм*-ТНБ в DMSO σ -комплексы типа (XL), превращающиеся в растворе в соответствующие фосфорильные соединения ($ArPOR'R''$). Некоторые из указанных σ -комплексов (XL) [$Y=\overset{\dagger}{P}(OMe)_3, \overset{\dagger}{P}(OEt)_3, \overset{\dagger}{P}(OEt)_2Ph, \overset{\dagger}{P}(NMe_2)_3$] идентифицированы с помощью ПМР и электронных спектров (табл. 4). Авторы¹²⁹ считают, что фосфорилирование *симм*-ТНБ и его галоидпроизводных соединениями трехвалентного фосфора протекает через промежуточное образование σ -комплексов типа (XXII) ($X=H, F, Cl; R=PR_3$), устойчивость которых в значительной мере определяется легкостью ухода замещаемой группы и природой растворителя.

Урбанский¹³⁰ впервые измерил спектры поглощения продуктов реакции нитрометана и других нитропарафинов с *m*-ДНБ и *симм*-ТНБ в метаноле в присутствии $NaOH$. В дальнейшем при действии триэтиламина выделены¹³¹ в свободном виде σ -комплексы типа (XL) из *симм*-ТНБ и 2,4,6-тринитро-*N,N*-диметиламилина с рядом нитроалканов (табл. 4). Их электронные и ПМР-спектры близки к характеристикам соответствующих комплексов с ацетоном (табл. 3), так же, как и для исследованного в растворе σ -комплекса *m*-ДНБ с нитрометаном (XLIV), $R=H$, $Y=CH_2NO_2$ (табл. 4). Кроме того, с помощью электронных и ПМР-спектров зафиксировано¹³¹ образование в реакционных растворах σ -комплексов нитрометана 1,3-динитрофталином (XVIb) и с 3,5-динитропирдином; в последнем случае образуется смесь изомеров, аналогичных (XIIIb) и (XIV).

Изучая реакцию *m*-ДНБ и ряда 1- R -3,5-динитробензолов ($R=H, CONH_2, CO_2Et, CO_2Na$ и др.) с DMSO , авторы работ^{132, 133} пришли к вы-

воду, что окрашенные продукты имеют строение, аналогичное продуктам с ацетоном, причем ДМСО может присоединяться в «кетонной» (XLIVa) или в «енольной» (XLIVb) форме. Фостер с сотр.^{134, 135} при взаимодействии $-\text{CH}_2\text{SOCH}_3$ с *симм*-ТНБ в ДМСО зафиксировали методом ПМР σ -комплекс (XLIVa) (табл. 4), который, однако, быстро переходит в (ХХIII) X=H. Вскоре σ -комплекс (XLIVa) был выделен в свободном виде¹³⁶ и доказано его строение; в ИК-спектрах валентные колебания связи S=O наблюдаются при 1035 cm^{-1} групп S—CH₃— при 1320 и 1410 cm^{-1} . Этими же авторами¹⁴⁶ выделены продукты взаимодействия *симм*-ТНБ с диметилформамидом или диметилацетамидом типа (XL), детальное исследование которых показало (табл. 4), что присоединение нуклеофильного агента происходит также с образованием связи C—C. Отмечается, что в ацетоне и ацетонитриле присоединенные анионы ДМСО, ДМФА и др. вытесняются более активными ионами $-\text{CH}_2\text{CN}$ и $-\text{CH}_2\text{COCH}_3$. Некоторые продукты присоединения CH₃CN к полинитро-соединениям (σ -комплексы типа (ХХI), X=H, COOH, R=CH₂CN, а также (IV) и (V), X=H, OMe, R=CH₂CN, (табл. 2)) недавно изучены¹³⁷ с помощью электронных ПМР- и ИК-спектров. Так же как и в случае ацетона и нитрометана, присоединение ацетонитрила приводит к образованию связи C—C.

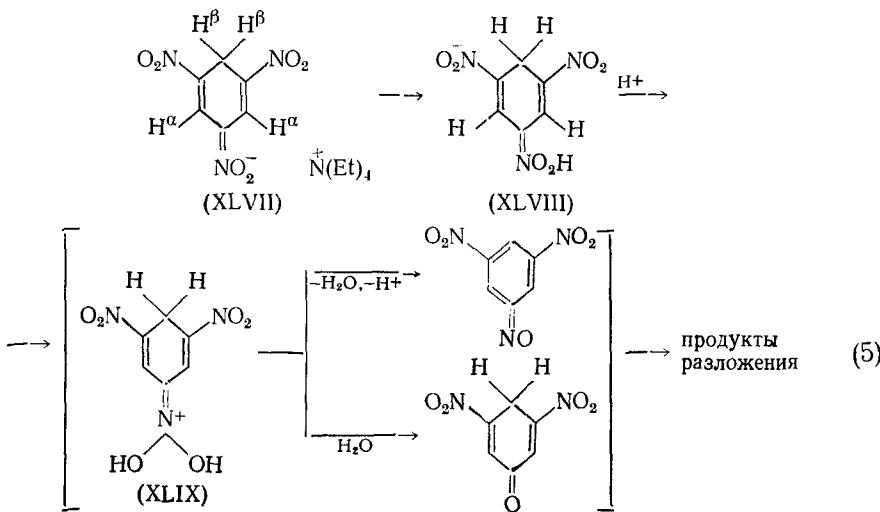


При действии триэтиламина на раствор *симм*-ТНБ в акрилонитриле и последующем осаждении эфиром выделен¹³⁸ весьма нестабильный продукт присоединения состава 1:1:1. Анализируя его спектры ПМР, авторы из двух структур цвиттер-ионов (XL), Y=—CH(CN)CH₂NEt₃⁺ или Y=—C(CH₃)₂(CN)NEt₃⁺ отдают предпочтение последней (табл. 4).

Северин с сотр.^{139, 140} при изучении восстановления *м*-ДНБ, *симм*-ТНБ и их производных борогидридом натрия до соответствующих полинитроциклогексанов предположили образование промежуточных продуктов присоединения одного ((IV) или (V), R=H, X=H, Cl, Br, Me, COOH, CH=CH₂C₆H₅), а затем двух (XLVa)) и трех ((ХХVI, R=H) гидридионов к исходным нитросоединениям. Некоторые продукты типа (XLV)

были получены в виде кристаллических солей¹⁴¹, которые оказались стабильными в случае 2,4- и 3,5-динитроанизолов и лабильными для *м*-ДНБ. Строение комплексов (XLV), $Y=OMe$, $R=H$, доказано превращением в производные азабициклоонена при аминоалкилировании. В случае *симм*-ТНБ¹⁴² показана возможность образования трианионного комплекса (XLVI) при восстановлении σ -комплекса (XXVIIa) борогидридом натрия. Хотя продукт (XLVI) не был выделен в свободном виде, его строение подтверждается тем, что при окислении бромом он превращается в 4,6-динитро-2-метилкумараин.

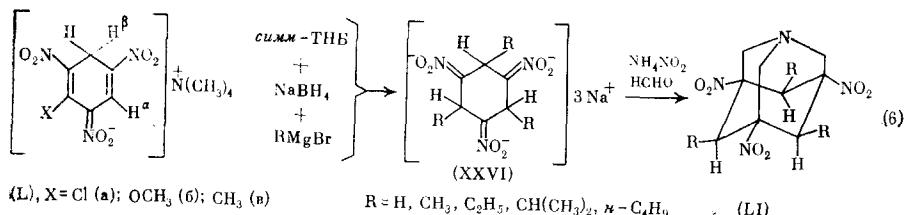
При смешении *симм*-ТНБ с борогидридом тетраэтиламмония в ацетонитриле в атмосфере азота выделены пурпурные кристаллы σ -комплекса (XLVII)¹⁴³. Обработка этого комплекса серной кислотой позволила получить¹⁴⁴ нитроновую кислоту (XLVIII), которая стабильна лишь в разбавленных растворах. Ее максимум поглощения в хлороформе 370 нм, тогда как в этаноле наблюдаются два максимума, характерные для обычных σ -комплексов типа (XXVIII).



Разложение (XLVIII) в кислой среде, по мнению авторов, начинается с протонирования нитроновой кислоты (XLVIII) до нестабильного иона (XLIX), который быстро дегидратируется в нитрозосоединение или подвергается гидролизу в циклогексадиенон. В подтверждение этой схемы авторы выделили и установили строение образующихся продуктов разложения (3,5-динитроанилин, N -(3,5-динитрофенил)гидроксиламин, 3,3',5,5'-тетранитроазоксибензол, 3,3',5,5'-тетранитрогидразобензол, 3,3',5,5'-тетранитродифениламин, 3,5-динитрофенол). Гидридный комплекс (XLVII) выделен¹⁴⁵ также при действии октагидробората тетраметиламмония в инертной атмосфере на ацетонитрильный раствор *симм*-ТНБ. Подобным же образом получены¹⁴⁵ гидридные комплексы 1-*X*-2,4,6-три-нитробензолов (L), которые при $X=Cl$, OMe выделяются в смеси с (XLVII); только для $X=Me$ комплекс (L) получен в чистом виде*.

* В последнее время было показано²¹⁸, что гидридные σ -комплексы типа (XLVII) могут быть легко выделены при взаимодействии *симм*-ТНБ с дигидропроизводными азотистых гетероциклов: 1,3-диметилбензимидазолина, 1,3-диметилнафто[2,3-*d*]имидазолина, 1,3-диметил-2,3-дигидропиримидина и 1-бензил-1,4-дигидроникотинамида. Задокументирован также σ -комплекс *симм*-ТНБ с модельным коферментом НАД-Н, что может иметь значение в биохимии для изучения механизма окислительно-восстановительных реакций.

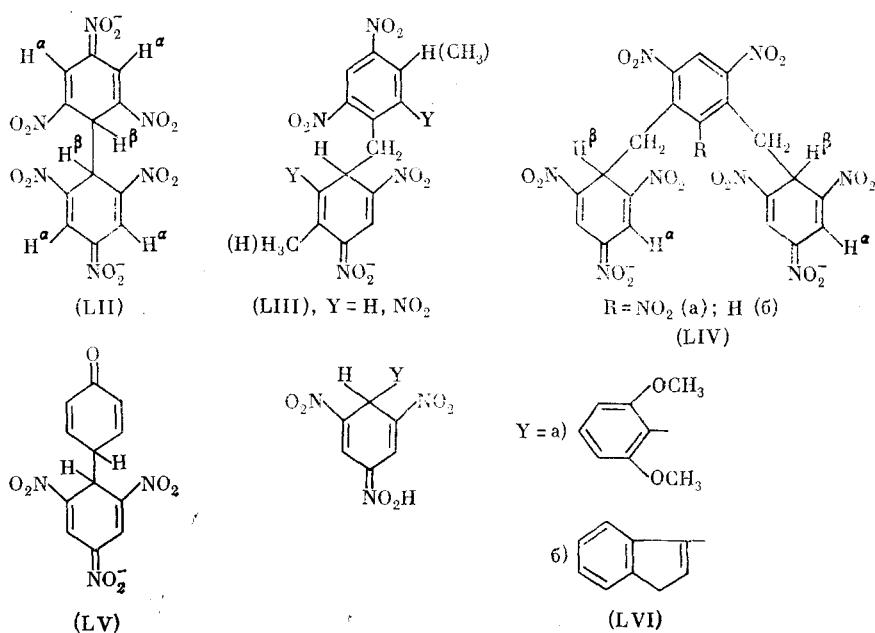
Взаимодействие *симв-ТНБ* и *м-ДНБ* с соединениями Гриньера в присутствии борогидрида натрия, в результате которого образуются, соответственно, 2,4,6-тринитро-1,3,5-триалкилциклогексаны и динитродиалкилциклогексаны, по мнению Северина с сотр.^{146, 147}, протекает через промежуточные комплексы типа (XLV) и (XXVI), R=Me, Et и т. д. Авторам не удалось выделить эти продукты и изучить их структуру, в то же время аминометилирование (XLVI) и (XXVI), R=Me, формальдегидом и нитратом аммония позволяет получить¹⁴⁸ серию тринитроазадамантов (LI), строение которых убедительно показано рядом методов.



Продукты присоединения алифатических и ароматических углеводородов, имеющих достаточно подвижные атомы водорода, к *симв-ТНБ* были получены рядом авторов либо с применением специфических реагентов, либо при подборе соответствующих условий реакции. Так, Тейлор¹⁴⁹ при действии тетраалкилборатов тетраметиламмония (или тетрафениларсония) на *симв-ТНБ* в ацетоне в инертной атмосфере получил σ-комплексы (XL), Y=Me, Bu (табл. 4).

В результате электрохимического восстановления *симв-ТНБ* в ацетоне при контролируемом потенциале, соответствующем переносу двух электронов, выделен¹⁵⁰ «парный» σ-комплекс (LII) — продукт взаимодействия двух молекул *симв-ТНБ* друг с другом, имеющий два максимума поглощения (432 и 510 нм), характерных для σ-комплексов типа (XXVIII). Его спектр ПМР имеет лишь два синглета — от четырех протонов H^a (δ =8,01 м. д.) и двух протонов H^b (δ =5,37 м. д.); ИК-спектр аналогичен спектру (XXVIIIa), но отсутствует полоса $\nu_{C=O}$.

Фостер и Макки³⁷, обнаружив для растворов 2,4-динитротолуола в щелочном этаноле поглощение при \sim 520 нм, приписали его комплексу (LII), Y=H. Здесь 2,4-динитротолуол выступает как в роли акцептора, так и в роли вещества с подвижными атомами водорода. В то же время Поллит и Саундерс⁴⁴ считают, что длинноволновый максимум (648 нм), возникающий при действии NaOH на раствор 2,4-динитротолуола в ДМФА, соответствует не комплексу (LII), Y=H, а 2,4-динитробензильному аниону. Это подтверждается результатами квантовохимических расчетов¹⁵¹ его структуры и электронными спектрами. При исследовании кинетики быстрой реакции 2,4,6-тринитротолуола с алкоголятами в спиртовой среде была показана возможность образования продукта (LII), Y=NO₂, с расчетными максимумами поглощения при \sim 450 и \sim 550 нм. Однако соединения подобного типа удалось выделить в свободном виде и детально исследовать намного позже^{153, 154}. При добавлении 2,4,6-тринитротолуола к раствору *симв-ТНБ* в ДМСО в присутствии KOH вместо спектра поглощения образующегося первоначально σ-комплекса с OH-ионом (XXIII), X=H, (λ_{max} =440 и 518 нм) появляются новые максимумы при 465 и 580 нм, соответствующие образовавшемуся σ-комплексу (XL), Y=2,4,6-(O₂N)₃C₆H₂CH₂.



Аналогичным образом получены σ -комплексы *симм*-ТНБ с 2,4-динитротолуолом, 4,6-динитро-*m*-ксилолом и 2,4,6-тринитро-*m*-ксилолом (табл. 4). В последних двух случаях под действием щелочи в полярной среде возможна ионизация второй метильной группы, что при взаимодействии с *симм*-ТНБ приводит к образованию σ -комплексов (LIVa, б). Эти соединения также были выделены в свободном виде и идентифицированы с помощью электронных и ПМР-спектров. Электронные спектры поглощения позволили зафиксировать подобные реакции с *симм*-ТНБ и для других алкилпроизводных *m*-ДНБ или *n*-нитротолуола¹⁵⁴. Таким образом установлено, что производные *симм*-ТНБ и *m*-ДНБ, содержащие метильные группы, под действием щелочи в аprotонных растворителях могут выступать не только как акцепторы, но и как нуклеофильные агенты за счет диссоциации атома водорода метильной группы.

Шейн с сотр.^{155, 156} методом ПМР показали, что при действии избытка галоформов на σ -комплекс *симм*-ТНБ с метилатом калия (XX), $Y=NO_2$, $X=OMe$, в ДМСО в присутствии $NaOMe$ образуются устойчивые σ -комплексы (XL), $Y=CCl_3$, CBr_3 , Cl_3 , из которых два первых были выделены в свободном виде (табл. 4). Подобные реакции имеют место при использовании более слабых оснований: пиперидина, диэтил- и триэтиламина. Интересный случай образования σ -комплекса со связью $C-C$, а не $C-O$ описан в¹⁵⁷. В соответствии с амбидентной природой феноксильного иона его медленное взаимодействие с *симм*-ТНБ в смеси ДМСО— $MeOH$ (4 : 1) приводит к σ -комплексу (LV), который затем перегруппировывается в (XLl), $Y=n-HOC_6H_4$. Последний был выделен в свободном виде (табл. 4) и оказался достаточно стабильным даже в слабокислых средах.

Значительный интерес представляет использование металлорганических соединений в качестве источника карбанионов. Весьма оригинальный метод предложен авторами работ^{86, 87}, которые при действии ртуть-органических соединений типа R_2Hg и $RHgX$ на *симм*-ТНБ в ДМСО в присутствии NaI получили серию новых σ -комплексов (XL),

$Y=CHPhCOOEt$, $B_{10}H_{10}C_2H$, C_6F_5 , $(CF_3)_2CH$, CN , CCl_3 , $X=Br$, идентифицированных методом ПМР в реакционных растворах (табл. 4). Аналогичным образом получены⁸⁸ σ -комплексы типа (XL) при использовании оловоорганических соединений $RSnMe_3$ (где $R=C_6F_5$, флуоренил, циклопентадиенил, инденил, но не алкил или фенил) (табл. 4). В некоторых случаях образуется смесь изомеров, для которой полный анализ спектров ПМР затруднителен. Недавно эти же авторы¹⁵⁸ синтезировали σ -комплексы нового типа, в которых тетраэдрический атом углерода связан с элементами Si, Ge, Sn. Соединение R_3EM ($R_3E=Me_3Sn$, Ar_3Sn , Et_3Ge , Me_3Si , $M=K$, Li) добавляли к раствору *симм*-ТНБ в тетрагидрофуране при температуре до $-30^{\circ}C$ в инертной атмосфере. Все полученные σ -комплексы имеют характерные электронные спектры ($\lambda_1=435-440$ и $\lambda_2=494-500$ нм) и спектры ПМР ($\delta H^a=8,30-8,40$, $\delta H^b=6,10-6,30$ м. д., соотношение 2 : 1), подтверждающие их структуру. При обработке ацетоном они переходят в соответствующий σ -комплекс Яновского (XXVIII).

Веннерстром с сотр. показали¹⁵⁹, что при взаимодействии фенилмеди с *симм*-ТНБ в пиридине или хинолине при комнатной температуре образуется интенсивно окрашенное соединение, идентифицированное авторами как σ -комплекс по характерному поглощению в видимой области спектра ($\lambda_{max}=444$ и 522 нм). В случае более устойчивой 2,6-диметоксифенилмеди удалось получить достаточно стабильный кристаллический комплекс (XLm), который был выделен в виде пиридиниевой соли при подкислении реакционной массы уксусной кислотой (табл. 4). Такие же реакции, но более медленно, протекают с 2,4,6-триметокси- и 2,6-диметоксифенилсеребром¹⁶⁰. В последнем случае подкисление σ -комплекса (XLm) разбавленной H_2SO_4 позволило выделить в свободном виде 4-(2,6-диметоксифенил)-3,5-динитро-2,5-циклогексадиеннитроновую кислоту (LVIIa). Ее строение доказано с помощью ИК-, и ПМР-спектров; спектр ПМР (в ДМСО) практически совпадает со спектром соответствующего σ -комплекса (XLm). В полярной среде (пиридине, этаноле) нитроновая кислота полностью диссоциирует с образованием аниона ($\lambda_{max}=470$, 590 нм), в неполярной среде ($CHCl_3$) преобладает недиссоциированная форма ($\lambda_{max}=360$ нм), тогда как в ацетоне они находятся в равновесии, и в спектре наблюдаются все три максимума. Аналогичные результаты получены¹⁶¹ при изучении взаимодействия *симм*-ТНБ в пиридине с фенилэтинилмедией и фенилэтинилсеребром, а также с гексилмедией. Образование окрашенных σ -комплексов (XL), $Y=C\equiv C-Ag$, было зафиксировано с помощью электронных спектров ($\lambda_{max}=442$ и 530 нм) и подтверждено структурой выделенных продуктов кислотного разложения, среди которых основным является 2,4,6-тринитротолан.

Взаимодействие *симм*-ТНБ с циклопентадиеном^{162, 163} в пиридине в присутствии окиси серебра приводит к двум изомерным σ -комплексам (XL), $Y=1,3$ - или 1,4-циклопентадиенил, примерно в равных количествах (табл. 4). При действии индена на *симм*-ТНБ в аналогичных условиях образующийся вначале σ -комплекс с пиридином (XL), $Y=N^+$ ($\lambda_{max}=437$ и 520 нм) затем медленно переходит в σ -комплекс (XLh), который выделен с выходом 87% и идентифицирован (табл. 4). При обработке H_2SO_4 этот комплекс превращается в 4-(3-инденил)-3,5-динитро-2,5-циклогексадиеннитроновую кислоту (LVIIb), которая под действием $NaOH$ снова переходит в «инденильный» σ -комплекс (XLh). σ -Комплексы из *симм*-ТНБ с 2-фурил- и 2-тиенилмедией (табл. 4) выделены в свободном виде при пониженной температуре¹⁶⁴. Подобным же образом реакция *симм*-ТНБ с циклопентадиенилмарганецтрикарбонилом серебра

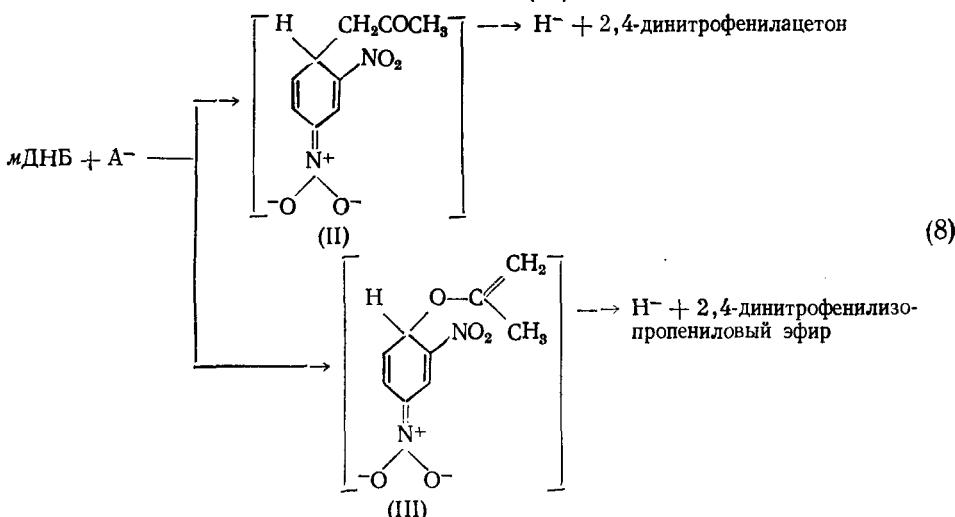
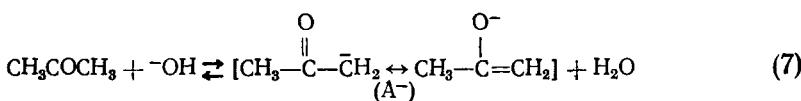
в пиридине приводит к образованию¹⁶⁵ соответствующего σ -комплекса (XLo) (табл. 4).

Таким образом, при взаимодействии полинитропроизводных ароматических углеводородов с различными соединениями, имеющими подвижные атомы водорода, в щелочной среде получаются σ -комплексы Яновского, в которых образуется связь С—С между тетраэдрическим углеродным атомом кольца и углеродным атомом нуклеофильного агента. При этом в ряде случаев их дальнейшее восстановление или кислотное разложение открывает новые пути получения ранее недоступных соединений ароматического и алициклического рядов.

IV. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ЯНОВСКОГО

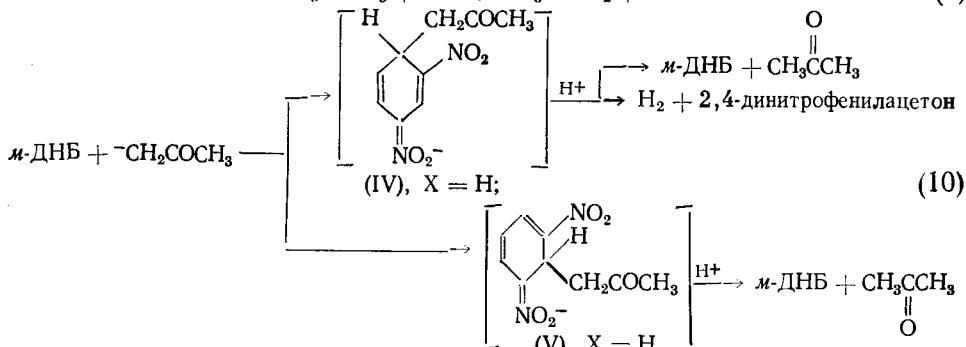
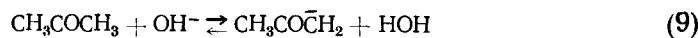
1. Образование σ -комплексов

В обзоре¹⁶⁶ Канбак рассмотрел предложенные в^{14, 15, 36} механизмы реакции Яновского и показал, что ни один из них не является достаточным убедительным. Он впервые предложил²³ рассматривать взаимодействие *m*-ДНБ с ацетоном в щелочной среде как нуклеофильное замещение атома водорода ароматического кольца на остаток ацетона в одной из его таутомерных форм (7) с образованием 2,4-динитрофенилацетона или 2,4-динитрофенилизопропенилового эфира (8):

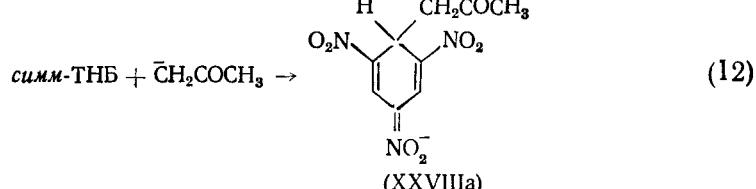
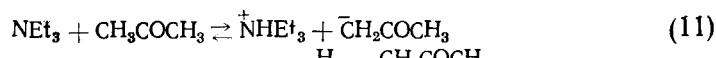


Однако все попытки выделить конечный продукт реакции оказались безуспешными.

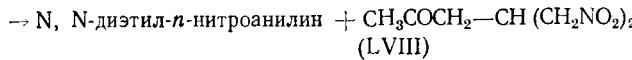
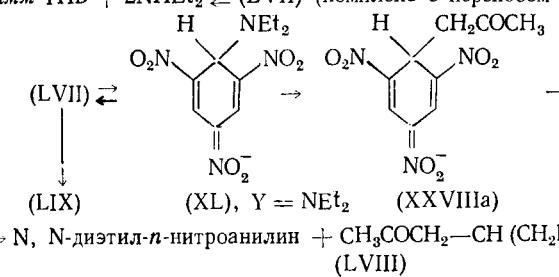
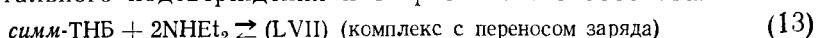
В ряде работ^{23, 26, 120, 166} при рассмотрении механизма реакции Яновского проводится аналогия с механизмом образования σ -комплексов Мейзенгеймера типа (XX)¹⁻⁶. Обобщая все эти представления, Гитис и Каминский^{48, 50} предложили схему образования продуктов реакции Яновского и их разложения в кислой среде:



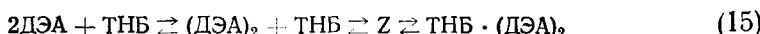
Она основана на установленном факте присоединения остатка ацетона к полинитросоединениям в кетонной форме⁵⁰, а также на идентификации указанных продуктов разложения^{48, 50}, и может рассматриваться как первая экспериментально обоснованная общая схема реакции Яновского. Такие представления были подтверждены Фостером и Файфом⁸⁴, которые, получив при взаимодействии *симм*-ТНБ с ацетоном в присутствии третичных аминов σ-комплекс Яновского, считали, что амин реагирует как основание, а затем *симм*-ТНБ атакуется карбанионом ацетона.



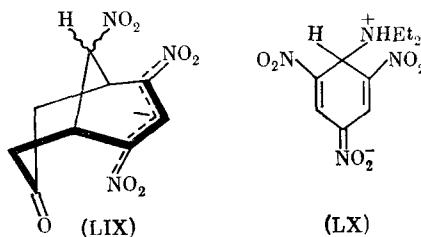
Однако те же авторы показали⁸⁵, что в присутствии диэтиламина (ДЭА) рассматриваемая реакция протекает по более сложному пути. После добавления ДЭА к ацетоновому раствору *симм*-ТНБ с помощью спектров ПМР последовательно обнаруживаются (XL), Y = NEt₂, а затем (XXVIIIa), длительная выдержка которого приводит к превращению его в смесь (1 : 1) N,N-диэтил-4-нитроанилина и алифатического динитрокетона (LVIII). Установлено, что эти соединения образуются непосредственно из (XXVIIIa) в ацетоне, и при использовании дейтерированного ацетона получен N,N-диэтил-4-нитроанилин-(2,6-D). Из реакционной смеси был выделен также циклический комплекс (LIX), который, как полагают авторы, образуется либо непосредственно из *симм*-ТНБ, либо из (LVII), но не через (XXVIIIa). На основании этого авторы⁸⁵ предложили общую схему реакции, которая, однако, не получила дальнейшего экспериментального подтверждения и теоретического обоснования:



Работы, посвященные исследованию кинетики реакций полинитросоединений с кетонами в щелочной среде, появились сравнительно недавно. Колдин с сотр.¹⁶⁷ впервые изучили методом остановленной струи кинетику взаимодействия *симв-ТНБ* с ДЭА в ацетоне при низких температурах (до -85°). Для объяснения обнаруженного третьего порядка реакций (первого по *симв-ТНБ* и второго по ДЭА) они предположили, что сначала быстро устанавливается равновесие, возможно, димеризация амина, затем идет бимолекулярная реакция, определяющая скорость, по схеме (15) (Z — промежуточный комплекс):



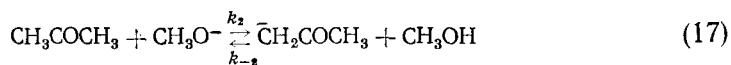
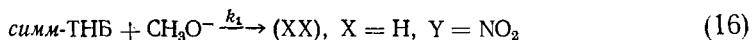
По данным¹⁶⁸, где исследована эта же реакция методом остановленной струи при комнатной температуре, она протекает в две последовательные стадии, из которых первая, быстрая и обратимая ($\text{TNB} + \text{D}\text{ЭA} \rightleftharpoons \text{K}$), имеет первый порядок по обоим компонентам. Рост концентрации комплекса (K) измеряется по увеличению поглощения при 429 нм. Авторы считают, что комплекс (K) отличается от КПЗ (Z), предложенного Колдином¹⁶⁷ и (LVII), входящего в схему (13) Фостера и Файфа⁵⁵. Первый порядок по $\text{D}\text{ЭA}$ согласуется со структурой либо σ -комплекса (XL), $\text{Y}=\text{NEt}_2$ (катион $\text{H}_2\overset{+}{\text{N}}\text{Et}_2$), либо цвиттер-ионного комплекса (LX) за счет прямой реакции симм-ТНБ с $\text{D}\text{ЭA}$.



Вторая, медленная, стадия заключается в дальнейшем взаимодействии комплекса (K) с ассоциатами ацетона и ДЭА, приводящем к образованию комплекса, скорость накопления которого измерялась по его поглощению при 516 нм. В настоящее время на основании работ Штрауса^{169, 170} и Кохаси^{98, 99} ясно, что выделенный конечный продукт является циклическим комплексом (LIX); подобные комплексы особенно легко образуются при использовании вторичных аминов в качестве щелочных агентов^{99, 170}. В этой связи становится понятным, что во всех описанных выше случаях при использовании диэтиламина авторы исследовали различные процессы, преобладающие в соответствующих экспериментальных условиях. В работе Колдина¹⁶⁷, по-видимому, исследована кинетика первой, более быстрой стадии реакции Яновского, включающей как предварительное образование КПЗ (LVII) (схема 13) или Z (схема 15), так и комплекса Яновского (XXVIIIa). И хотя в предлагаемой авторами схеме (15) не учитывается взаимодействие симм-ТНБ с ацетоном в присутствии ДЭА, очевидно, что конечный продукт, скорость образования которого измерялась, в действительности является σ -комплексом Яновского типа (XXVIIIa). Наблюдающееся значительное различие параметров активации и порядка реакции по ДЭА для первой, быстрой стадии реакции в работах Колдина¹⁶⁷ и Озуги¹⁶⁸, обусловлено, по-видимому, различным вкладом КПЗ и комплекса (XXVIIIa) в измеряемую скорость реакции. При более высоких температурах в¹⁶⁸ измерена также кинетика реакции циклизации (которая в данном обзоре не

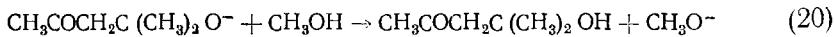
обсуждается), приводящей к бициклам типа (LIX) из предварительно образовавшегося (XXVIIIa). Продукты дальнейшего превращения σ -комплекса Яновского (XXVIIIa) в щелочной среде изучены Фостером и Файфом⁵⁵ (см. схему (14)).

Закономерности другого типа наблюдали при исследовании кинетики взаимодействия *симм*-ТНБ и его производных с ацетоном¹⁷¹ и циклогексаноном¹⁷² в присутствии метилата натрия. Так, для *симм*-ТНБ в начальный момент времени наряду с комплексом Яновского (XXVIIIa) образуется σ -комплекс с метилатом (XX). Обнаруженная зависимость начальной скорости реакции от концентрации *симм*-ТНБ свидетельствует о том, что лимитирующей является не стадия депротонирования ацетона, а стадия атаки ацетонат-иона по схемам (16)–(18):



Сравнение активационных параметров σ -комплексов Яновского (XXVIIIa) и (XXXIX), $\text{X} = \text{NO}_2$ ^{171, 172}, с известными характеристиками σ -комплексов Мейзенгеймера (XX)^{174, 175} говорит о том, что первые являются более стабильными.

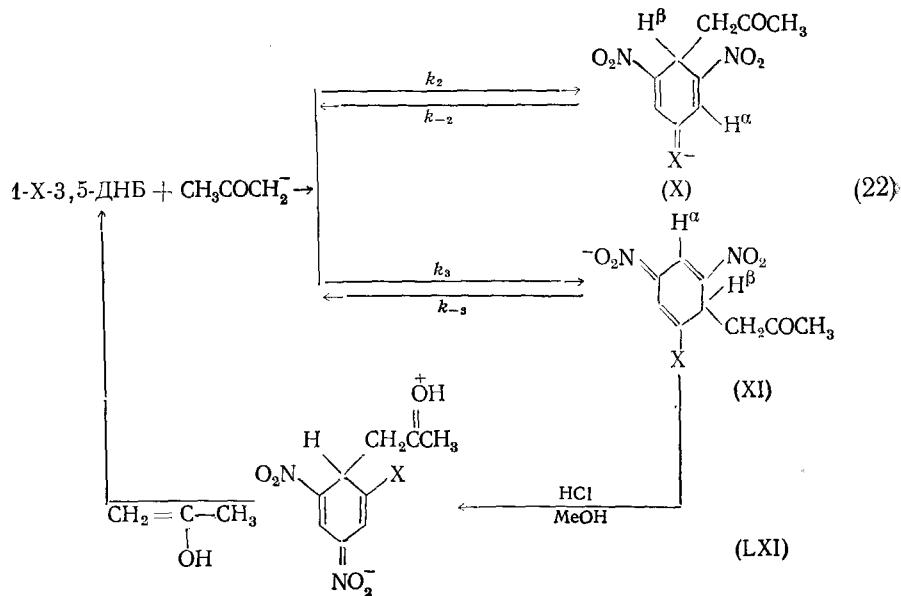
По данным⁹⁰, образующийся вначале σ -комплекс 2,4,6-тринитроанизола с метилатом типа (XXI), $\text{R} = \text{X} = \text{OMe}$, в ацетоно-метанольной среде не подвергается сольволизу ацетоном в (XXIV), $\text{X} = \text{OMe}$, как это имело место при высоких концентрациях комплекса⁸³; для этого необходимо добавочное количество метилата. Изменение скорости возникновения окраски в зависимости от очередности добавления метилата натрия и 2,4,6-тринитроанизола связано с образованием из ацетона диацетонового спирта по схемам (19) и (20); последний обнаружен хроматографически в смеси ацетона с метилатом натрия. Таким образом, общая схема сложных превращений, происходящих в реакционной системе, может быть представлена уравнениями (17) и (19)–(21):



В еще меньшей степени изучена кинетика взаимодействия *m*-ДНБ и его производных с ацетоном в щелочной среде. Гитис с сотр.¹⁷⁵ показали, что в ацетоно-водной среде (15% H_2O) образование комплексов типа (VII) протекает по первому порядку относительно *m*-ДНБ и щелочного агента. Реакция идет быстрее, когда в раствор последним вносится щелочной агент, а не *m*-ДНБ, что обусловлено расходованием щелочи на побочные реакции с ацетоном. Авторы считают, что полученные данные свидетельствуют в пользу схем (9) и (10).

Изучена кинетика комплексообразования 1-Х-3,5-динитробензолов в смеси метанола с ацетоном⁶² ($\text{X} = \text{COCH}_3, \text{CONMe}_2, \text{CONC}_5\text{H}_{10}, \text{CONH}_2$) и циклогексаноном¹¹¹ ($\text{X} = \text{CN}, \text{COOMe}, \text{CONC}_5\text{H}_{10}$) в присутствии метилата натрия. Авторы считают, что реакция протекает в две стадии, из которых первая (типа (17)) намного быстрее; это обеспечивает постоянное отношение концентрации иона MeO^- и аниона кетона, а также первый порядок реакции по всем компонентам. Скорость образования обоих комплексов намного больше, чем скорость их разложения и изоме-

ризации симметричного изомера (X) в несимметричный (XI). Последняя не зависит от концентрации метилата, но увеличивается с ростом содержания метанола, что свидетельствует⁶² о протекании изомеризации через разложение (XI) до исходного нитросоединения:



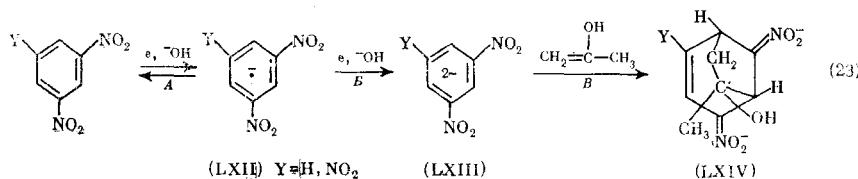
Величины k_2 и k_3 возрастают по мере снижения концентрации метанола в растворе, а также с повышением электроотрицательности заместителя X. Скорость образования комплексов с циклогексаноном (XXXIX)¹¹¹ в 50 раз больше, чем скорость образования комплексов с ацетоном⁶². Это обусловлено, по мнению авторов, большей кислотностью циклогексанона (концентрация его аниона должна быть на три порядка выше). Снижение нуклеофильности и пространственные затруднения в значительной степени уменьшают этот эффект. Авторы¹¹¹ считают, что подкисление реакционной системы раствором HCl в метаноле приводит к превращению (XI) в протонированный по карбонильной группе σ -комплекс (LXI), который затем разлагается до исходного нитросоединения и енольной формы ацетона (реакция (22)).

Таким образом, имеющиеся к настоящему времени кинетические данные не позволяют сделать однозначные выводы о механизме реакции Яновского. Как правило, условия кинетических измерений (смесь ацетона с другими растворителями, необычные щелочные агенты ДЭА, MeO- и др.) резко отличаются от условий проведения реакции Яновского, и полученные закономерности нужно с осторожностью использовать для интерпретации ее механизма.

Необходимо отметить, что большинство авторов^{62, 90, 167, 168, 171, 173} трактует результаты кинетических измерений в рамках традиционных схем (9)–(10); (16)–(18). В то же время появился ряд фактов, которые не укладываются в эти представления и требуют детального изучения элементарных актов. В первую очередь это обнаружение анион-радикалов нитросоединений в типичных процессах активированного нуклеофильного замещения^{176–182}, в связи с чем для них был предложен цепной радикальный механизм^{183–188}. В случае реакции Яновского схемами типа (9), (10) и (12) нельзя объяснить образование кислорода, который был

зарегистрирован полярографически как при действии KOH на ацетоновый раствор *m*-ДНБ¹⁸⁹, так и в процессе перехода «парного» комплекса (LII) в σ-комплекс (XXVIII) в присутствии ацетона и KOH¹⁵⁰. Это позволяет предположить, что реакция Яновского включает в себя стадию переноса электрона от -OH -иона, донорные свойства которого хорошо известны¹⁹⁰. По-видимому, выделение кислорода обусловлено разложением в ацетоне перекиси водорода, образовавшейся из OH -радикалов после акта переноса электрона. Количествообразование H_2O_2 в этом процессе недавно доказано экспериментально^{191, 192}. Авторы^{86, 87}, обнаружив уширение сигналов протонов *симв-ТНБ*, а также положительную поляризацию протонов H^{\ddagger} σ-комплекса типа (XXVIII), не исключают возможности образования промежуточных радикальных частиц в реакции Яновского.

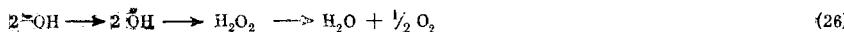
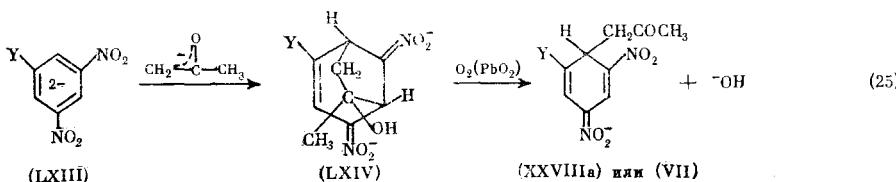
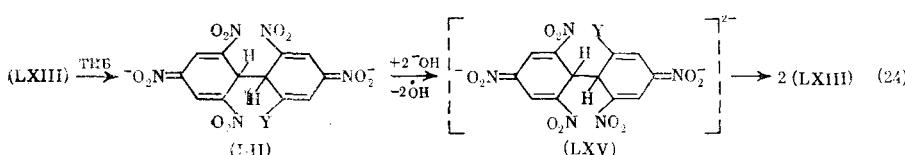
Роль электронного переноса и участие отдельных промежуточных частиц в элементарных актах реакции Яновского выяснены с помощью электрохимического моделирования. Полярографическое восстановление производных *m*-ДНБ в ДМФА и ацетоне^{189, 193} показало, что обратимый перенос электрона при потенциале первой полуволны приводит к появлению анион-радикалов (LXII). Из данных¹⁹⁴ кулонометрических измерений в циркуляционной ячейке¹⁹⁵ видно, что на восстановление *m*-ДНБ до (LXII), $\text{Y}=\text{H}$, затрачивается один электрон, а присоединение второго электрона приводит к образованию дианиона (LXIII), $\text{Y}=\text{H}$, который взаимодействует с ацетоном и дает двухзарядный бициклический комплекс с предполагаемой структурой (LXIV), $\text{Y}=\text{H}$:



Результаты кулонометрических измерений¹⁹⁴ показывают также, что в случае *симв-ТНБ* на образование соответствующих промежуточных комплексов — предполагаемого бициклического (LXIV), $\text{Y}=\text{NO}_2$, и «парного» (LII) — также затрачивается два электрона; при этом (LII), не-обратимо восстанавливаясь, дает две частицы (LXIII), $\text{Y}=\text{NO}_2$. Бициклический комплекс (LXIV), образовавшийся при быстром взаимодействии дианиона (LXIII) с ацетоном, достаточно устойчив в инертной атмосфере. Под действием кислорода (LXIV) превращаются в соответствующие σ-комплексы. Электролиз при контролируемом потенциале катода¹⁹⁴ позволил получить σ-комплексы (VII) и (XXVIIIa), по всем характеристикам полностью совпадающие с комплексами, синтезированными химическим способом^{50, 58}.

Совокупность полученных данных позволяет предположить^{189, 193, 194}, что реакция Яновского включает в себя те же стадии, что и электрохимическое восстановление ароматических полинитросоединений в ацетоне, с той только разницей, что донором электронов в первом случае является гидроксильный ион. В общем виде схема этой реакции, кроме уравнения (23), может быть дополнена процессами (24), (25) и (26).

На первой стадии возникают анион-радикалы (LXII), часть из которых под действием кислорода превращается в исходный продукт, а часть восстанавливается ионом -OH до дианионов (LXIII). Вследствие высо-



кой реакционной способности они сразу же подвергаются дальнейшим превращениям, атакуя двойную связь енольной формы ацетона с образованием бициклических комплексов (LXIV) по уравнению (23). В присутствии избытка сильного электроноакцептора — *симм*-ТНБ — более вероятным является его взаимодействие с дianионом (LXIII), Y=NO₂, приводящее к парному комплексу (LII). Под действием щелочи он восстанавливается (с присоединением двух электронов) до (LXV), который диссоциирует на два дianиона (LXIII) по схеме (24). Образующиеся затем (LXIV), Y=H, NO₂, окисляются кислородом, превращаясь в конечные продукты реакции Яновского, σ -комpleksы (VII) или (XXVIIIa) соответственно.

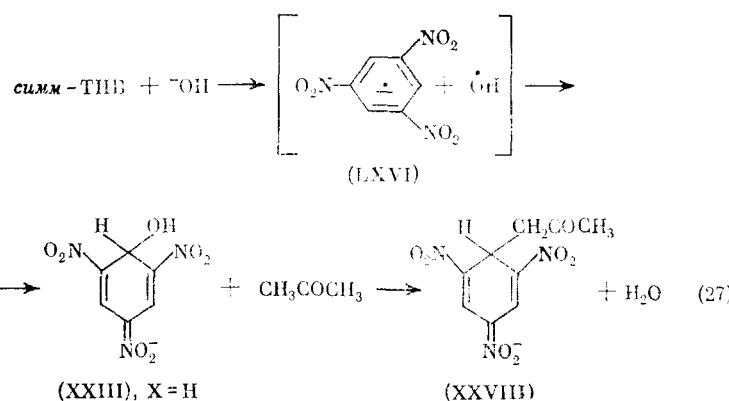
Большинство промежуточных продуктов, указанных на схемах (23) — (25), идентифицированы в растворах при электрохимическом моделировании или выделены в свободном виде. Структура бициклических комплексов типа (LXIV) авторами^{189, 194} не доказана однозначно, так как ввиду малой стабильности выделить их из реакционных растворов не удается. Имеющиеся экспериментальные данные показывают, что они являются двухзарядными частицами; в спектрах реакционных растворов к (LXIV), Y=H, относится поглощение при 688 нм, а к (LXIV), Y=NO₂ — при 510 нм, что близко к максимумам полос поглощения бициклических σ -комплексов (LIX), полученных Штраусом^{169, 170} из *симм*-ТНБ. Представленные схемы (23) и (25) делают понятным выделение кислорода в реакции Яновского (26) и подтверждают наличие стадии переноса электрона от иона $-\text{OH}$ по (23) с последующей димеризацией радикалов OH по схеме (26).

В ацетоновых растворах при использовании щелочи в качестве донона электронов не удается обнаружить анион-радикалов исходных нитросоединений, так как они «гасятся» выделяющимся кислородом. Эта стадия реакции была зафиксирована¹⁹⁶ методом ЭПР при действии тиофенолята натрия в качестве щелочного агента на ацетоновый раствор *m*-ДНБ. Дальнейшие превращения образовавшегося из *m*-ДНБ анион-радикала, как и в случае реакции Яновского с KOH, приводят в качестве конечного продукта к σ -комплексу (VII). Если при взаимодействии ацетона с *m*-ДНБ и *симм*-ТНБ в смеси ДМФА — ацетон (20 : 1) в инертной атмосфере в качестве донора использовать 2,4,6-три-*тет*-бутилфенолят калия, обладающий низким окислительным потенциалом ($-0,305\text{ V}$ относительно нас. к. э. в ДМФА), то с помощью спектров ЭПР удается обнаружить три-*тет*-бутилфеноксильный радикал, который образуется из исходного фенолята в результате переноса электрона. Таким образом,

в этом эксперименте впервые удалось непосредственно зафиксировать частицы, образующиеся из донора после акта одноэлектронного переноса. Здесь, как и в случае тиофенолята, конечными продуктами реакции являются σ -комплексы (VII) и (XXVIIIa), идентифицированные по спектрам поглощения.

Убедительным подтверждением участия дианиона *m*-ДНБ в промежуточной стадии реакции Яновского являются данные по химическому моделированию этого процесса^{197, 198}. Методом гомогенного электронного переноса от дикалиевой соли дианиона циклооктатетраена на *m*-ДНБ с количественным выходом получены его анион-радикал (LXII), $Y=H$, и дианион (LXIII), $Y=H$. Как показали экспериментальные данные, (LXII), $Y=H$, не реагирует с ацетоном; при этом наблюдается стабильный сигнал ЭПР, идентичный сигналу от анион-радикала, полученного электрохимическим восстановлением *m*-ДНБ¹⁹³. В то же время при обработке ацетоном дианиона *m*-ДНБ (LXIII), $Y=H$, образуется неустойчивое соединение, которое при контакте с кислородом быстро переходит в σ -комплекс Яновского (VII). Последний образуется за счет непосредственного взаимодействия дианиона с ацетоном, так как при действии ацетона на дианион *m*-ДНБ, предварительно обработанный кислородом, σ -комплекс (VII) не был получен. Таким образом, из двух заряженных форм *m*-ДНБ только его дианион (LXIII), $Y=H$, взаимодействует с ацетоном в отсутствие щелочи, образуя комплекс Яновского (VII). Кроме того, продукт взаимодействия дианиона *m*-ДНБ с ацетоном был превращен в σ -комплекс (VII) при полном отсутствии кислорода, но при наличии другого акцептора электронов — двуокиси свинца¹⁹⁷, что является еще одним доказательством наличия стадии окисления бициклического продукта (LXIV) в конечный σ -комплекс и общей схемы реакции (23) — (26).

Выдвигалось также предположение¹⁹⁹ о возможности протекания реакции Яновского через σ -комплекс с окси-группой (XXIII), $X=H$, образованию которого предшествует перенос электрона, причем анион-радикал полинитросоединения реагирует с радикалом OH в клетке (LXVI). Вслед за этим под действием большого избытка кетона происходит вытеснение OH -группы остатком ацетона и образуется σ -комплекс Яновского (XXVIIIa):



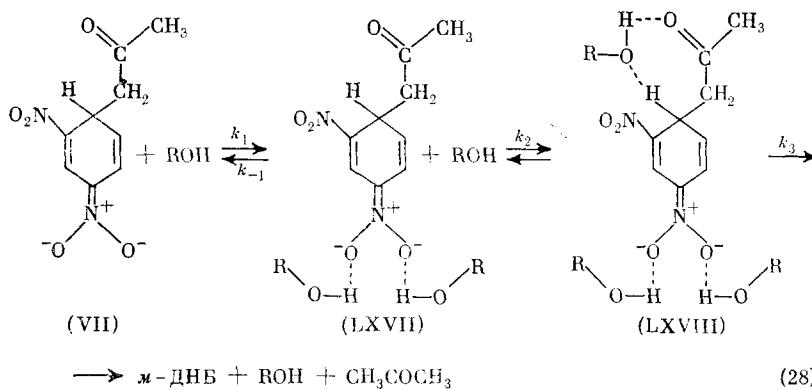
Эти выводы основаны на том, что при добавлении щелочи к раствору *сим*-ТНБ и ароматического соединения с активированными метильными группами в ДМСО сначала образуется σ -комплекс *сим*-ТНБ с ионом

—ОН типа (ХХIII), который постепенно переходит в комплекс типа (XL) с указанными нуклеофильными агентами^{153, 154}. Показано также^{91, 136}, что ацетон и ацетонитрил вытесняют OH-группу из σ-комплексов типа (ХХIII), образуя более стабильные комплексы типа (ХХVIII) и (VII). Подобная же схема (27) была затем распространена¹⁷⁵ на м-ДНБ на основании найденного первого порядка реакции как по щелочи, так и по м-ДНБ. Однако следует отметить, что первый порядок реакции по KOH возможен и в случае схемы (23), если лимитирующей скорость является стадия (23A) или (23B). В то же время идентификация анион-радикалов полинитросоединений в реакционных растворах методом ЭПР^{176, 183, 196, 200} свидетельствует о том, что они выходят из клетки и могут участвовать в других процессах, отличных от пути, указанного схемой (27).

2. Разложение σ -комплексов протонодонорными агентами

Как видно из общей схемы реакции Яновского (9), (10), образующиеся σ -комплексы в кислой среде подвергаются разложению до исходных нитросоединений^{48, 50}. При этом, если для разложения комплекса *симм*-ТНБ (XXVIIIa) необходима достаточно концентрированная кислота, то σ -комплекс *m*-ДНБ (VII) подвергается медленному разложению^{201–205} даже в аprotонных полярных растворителях (ацетон, ДМСО, ДМФА и др.). Добавление к ацетоновому раствору других полярных аprotонных растворителей (ДМСО, ДМФА и др.) не влияет на скорость разложения σ -комплекса (VII), тогда как введение спирта или воды резко увеличивает ее²⁰¹. При малом содержании протонодонорной добавки в смеси (до 4–6 моль/л) реакция имеет первый порядок как по ROH, так и по разлагающемуся комплексу, и константы скорости второго порядка пропорциональны кислотности использованных спиртов.

Добавление к ацетону больших количеств спирта (или воды) приводит к отклонению от линейной зависимости $\lg k$ от N_{RON} , что обусловлено проявлением специфической сольватации комплекса спиртом или водой. Она, по мнению авторов²⁰², осуществляется за счет образования водо-родных связей с участием нитрогрупп (LXVII), и типичный механизм разложения σ -комплексов типа (VII) полярными протонодонорными растворителями может быть представлен схемой (28):



Следует отметить, что в образовании водородных связей с растворителем может участвовать и вторая нитрогруппа. При этом разложение является реакцией второго порядка, скорость которой определяется скоростью образования промежуточного комплекса (LXVIII) ($k_3 \gg k_2$). Наряду с *m*-ДНБ обнаружено некоторое количество 2,4-динитрофенилацетона, см. уравнение (30).

При больших концентрациях протонодонорного растворителя на этот процесс, кроме эффектов сольватации, накладывается еще влияние структурообразования в растворителе²⁰². Уменьшение скорости разложения σ -комплекса (VII) при молярной доле H_2O более 0,7 связано с образованием в этих условиях характерной для воды структуры трехмерного каркаса, что значительно снижает концентрацию «свободных» молекул H_2O , атакующих σ -комплекс по схеме (28).

Изменение состава смешанного растворителя влияет не только на скорость разложения σ -комплекса (VII), но и на его оптические характеристики (λ_{\max} и ϵ_{\max}). Методом ПМР показано²⁰², что при этом не происходит замещения остатка ацетона в (VII) сопряженным основанием растворителя с образованием комплексов типа (XX), $\text{X}=\text{Y}=\text{H}$.

Стабильность σ -комплексов из производных *m*-ДНБ возрастает с увеличением акцепторности заместителя X, и изменение константы скорости первого порядка в основном определяется энтропийным фактором^{203, 204}. Наблюдается линейная корреляция между величинами σ_{X} заместителя и логарифмами констант скорости разложения²⁰⁴ изомеров (IV) и (V); в последнем случае константа чувствительности (ρ) вдвое больше, чем в первом. Авторы считают, что циклогексадиеновая система σ -комплексов (IV) и (V) по своей способности к передаче электронных эффектов близка к ароматической структуре. Как в случае разложения водой в ацетоне^{203, 204}, так и при равновесном и катализируемом кислотами разложении в ацетоно-метанольной среде⁶², скорость разложения «симметричных» изомеров типа (V) и (X) намного больше, чем «несимметричных» (IV) и (XI). При этом уменьшение концентрации метанола и рост электроотрицательности X приводят к незначительному снижению констант k_{-2} и k_{-3} для разложения изомеров (X) и (XI) (схема (22)), что авторы⁶² связывают со снижением степени сольватации анионов метанолом. При переходе от «ацетонового» комплекса (XI), $\text{X}=\text{CONC}_5\text{H}_{10}$ ⁶², к аналогичному комплексу с циклогексаноном¹⁰⁹ стабильность σ -комплекса значительно увеличивается; считается, что это обусловлено дополнительным энергетически предпочтительным взаимодействием пиперидинового и циклогексанового колец.

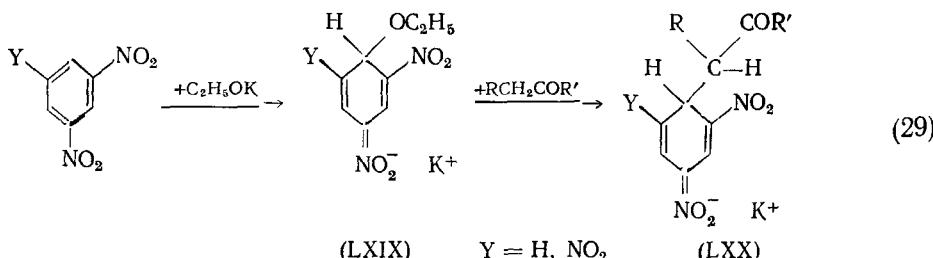
При добавлении щелочи²⁰⁵ к водно-ацетоновому раствору σ -комплекса (VII) резко ускоряется его разложение. Первый порядок реакции по исходному соединению и по щелочи, а также зависимость $\lg K_{\text{акт}}$ от концентрации щелочного агента позволили предполагать, что основным актом щелочного разложения является атака σ -комплекса (VII) ионом $-\text{OH}$.

Таким образом, в присутствии протонодонорных растворителей и в кислой среде σ -комплексы Яновского разлагаются в основном до исходных соединений за счет сольватации протонодонорным компонентом. В то же время механизм щелочного разложения комплексов типа (VII) остается по-прежнему не выясненным.

3. Окисление σ -комплексов

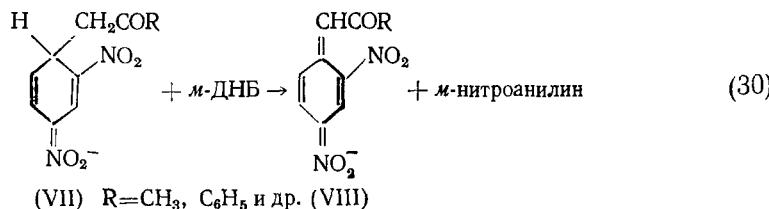
Детальные исследования поведения σ -комплексов типа (VII) в реакционной системе показали, что при наличии избытка полинитросоединения может происходить окисление (VII). Это установлено в связи с изучением механизма реакции Циммермана²⁰⁶, которая была предложена для анализа кетостероидов с помощью *m*-ДНБ (растворитель — спирт). Вначале автор¹¹⁰ предложил механизм реакции, по которому в первой стадии полинитросоединение реагирует с алкоголятом и дает комплекс (LXIX), а во второй происходит вытеснение спирта кетоном с образо-

ванием окрашенной соли, строение которой в общем виде выражается структурой (LXX):



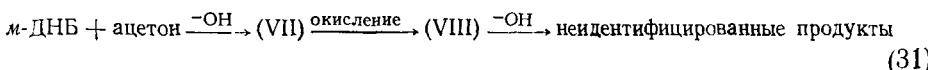
Однако оказалось, что на самом деле σ -комплекс типа (LXX) в условиях реакции окисляется избытком нитросоединения.

Предположение о возможности такого окисления впервые высказали Исидата и Сакагухи²⁰⁷, которые предложили схему превращений (30):



Такое протекание реакции в избытке нитросоединения было доказано, затем большим числом работ^{114, 208-212}. Схема (30) подтверждается также²⁰⁹ аналогией спектров поглощения продуктов взаимодействия ацетона или ацетофенона с *m*-ДНБ в условиях реакции Циммермана и спектров 2,4-динитрофенилацетона или 2,4-динитробензилкетона в щелочной среде, что было замечено еще раньше³⁸. Результаты спектрофотометрических исследований реакций Яновского и Циммермана приведены в небольшом обзоре²¹⁰.

Соответствие продуктов реакции Циммермана структуре (VIII) убедительно доказали Кимура с сотр.^{51, 56}, которые выделили это соединение в свободном виде, установили его строение и показали отличие от σ -комплексов Яновского. Авторы предлагают общую схему превращения *m*-ДНБ в щелочной среде (31), которая аналогична схеме (30):



Измеренные ими⁵⁶ (при pH=13) потенциалы полярографического восстановления *m*-ДНБ ($-0,62$ В), комплекса Яновского ($-0,68$ В) и комплекса Циммермана ($-0,63$ В) вряд ли подтверждают высказанное ранее²⁰⁶⁻²⁰⁹ мнение о том, что *m*-ДНБ может окислять (VII) до (VIII). При этом авторы²¹³ полагают, что стадия окисления не является лимитирующей в реакции Циммермана.

Изучение электрохимического механизма окисления ²¹⁴ σ -комплексов Яновского для *m*-ДНБ и *сими*-ТНБ показало, что они необратимо окисляются в одну двухэлектронную стадию. В результате электрохимического окисления, а также при окислении ацетатом трехвалентного марганца σ -комплекс (VII) превращается в 2,4-динитрофенилацетон. Получен-

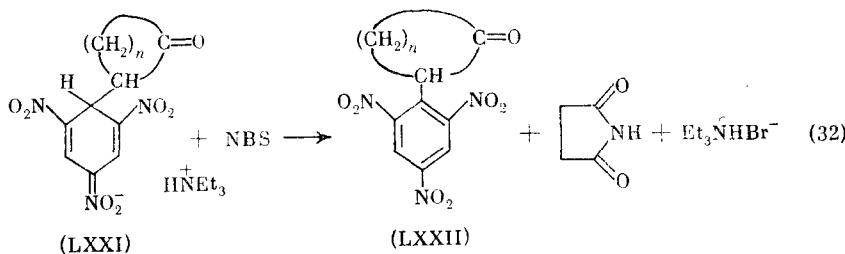
ная сравнительно высокая величина окислительного потенциала σ -комплекса (VII) ($E_{\text{h}} = +0,330 B$) свидетельствует о том, что для протекания реакции Циммермана необходим достаточно сильный окислитель.

Проведенные в последнее время квантовохимические расчеты¹⁵¹ показали, что в анионе 2,4-динитрофенилацетона (VIII) сохраняется в основном бензоидная структура, в которой отрицательный заряд распределен главным образом между метиленовым атомом углерода ($-0,320$) и кольцом ($-0,276$).

Таким образом, можно считать установленным, что реакция Циммермана для *m*-ДНБ и его производных заключается в дальнейшем окислении σ -комплекса Яновского избытком нитросоединения с образованием более стабильных продуктов типа (VIII). По-видимому, то незначительное количество 2,4-динитрофенилацетона, которое образуется при разложении σ -комплексов типа (VII) протонодонорными агентами (схемы (9), (10)), обусловлено их окислением избытком выделившегося *m*-ДНБ. С другой стороны, количественный выход исходного *симв*-ТНБ при разложении σ -комплексов типа (XXVIII) свидетельствует о том, что здесь реакция (30) не имеет места. Очевидно, это обусловлено большей стабильностью (XXVIIIa), для окисления которого в соответствии с более высоким окислительным потенциалом²¹⁴ ($E_{\text{h}} = +0,825$ В) необходим более сильный агент. И действительно, как было показано при окислении ряда σ -комплексов (XL) окисью меди¹⁵⁹, окисью хрома¹⁶⁰, *n*-бензохиноном¹⁶⁴, тетрафторборатом тропилия или аддуктом брома с пиридином¹⁶⁵, с хорошими выходами образуются производные *симв*-ТНБ, содержащие в положении 1 соответствующие ароматические или циклоалифатические группировки.

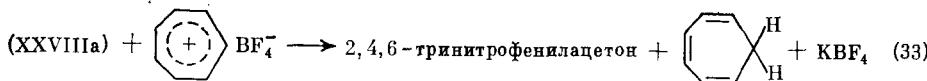
Имеются и другие примеры окисления σ -комплексов *симв-ТНБ* с сохранением присоединившегося нуклеофильного агента. Сюда относится превращение трианионного комплекса (XLVI) при окислении бромом в 4,6-динитро-2-метилкумаран¹⁴². Веннерстром с сотр.^{162, 164} окислили в мягких условиях *n*-бензохиноном или перекисью водорода в кислой среде смесь изомеров (XL), Y=цикlopентадиенил, до смеси 2,4,6-тринитрофенилцикlopентадиенов, а также σ -комплекс (XLii) или соответствующую нитроновую кислоту (LVIb) до инденил-2,4,6-тринитробензола.

Было описано окисление полученных ранее ^{119}S -комплексов (LXXI) N-бромсукцинимидом в метаноле при 0°:



В результате с хорошим выходом выделены кетоны (LXXII). Эта реакция имеет общий характер, и комплексы, полученные из циклопропилметилкетона и ацетофенона, также легко окисляются до соответствующих тринитрофенилкетонов. В случае несимметричных кетонов, способных давать карбанионы разного вида, после окисления образуется смесь продуктов.

Большое число окислителей было изучено Курсановым с сотр.²¹⁶, которые при окислении σ -комплекса (XXVIIIa) тетрафторборатом тропилия в воде с выходом 93% получили 2,4,6-тринитрофенилацетон:



Ими также показано, что для окисления могут быть использованы как двухэлектронные (тетраацетат свинца, гипогалогениты, галогены), так и одноэлектронные окислители (реактив Фентона, нитрат серебра, хлорное железо), причем скорость и выход реакции зависят от стандартного потенциала окислителя. Аналогичным образом при окислении хлором или бромом в трет-бутиловом спирте и пиридине из σ -комплексов (XL), $\text{Y}=\text{CCl}_3, \text{CBr}_3, \text{Cl}_3$, были получены 1-тригалогенметил-2,4,6-тринитробензолы.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Foster, C. A. Fyfe, Rev. Pure Appl. Chem., 16, 61 (1966).
2. E. Buncel, A. R. Norris, K. E. Russel, Quart. Rev. Chem. Soc., 22, 123 (1963).
3. P. Buck, Angew. Chem. Int. Ed., 8, 120 (1969).
4. M. R. Crampton, Adv. Phys. Org. Chem., 7, 211 (1969).
5. M. Strauss, Chem. Rev., 70, 667 (1970).
6. Т. Холл, Ч. Порански, в сб. Химия нитро- и нитрозогрупп, т. 2, «Мир», М., 1973, стр. 254.
7. K. Kohashi, Y. Ohkura, J. Japan. Chem., 27, 303 (1973).
8. M. J. Strauss, Accounts Chem. Res., 7, 181 (1974).
9. J. V. Janowsky, L. Erb. Ber., 19, 2155 (1886).
10. J. V. Janowsky, Там же, 24, 971 (1891).
11. G. Wilgerodt, Там же, 25, 605 (1892).
12. G. Wilgerodt, Там же, 14, 2459 (1881).
13. B. von Bitto, Ann., 269, 377 (1892).
14. A. Reissert, Ber., 37, 831 (1904).
15. J. Reitsenstein, G. Stamm, J. prakt. Chem., [2], 81, 167 (1910).
16. O. Rudolph, Z. Analyt. Chem., 66, 239 (1921).
17. C. A. Taylor, W. M. H. Rinkenbach, U. S. Bur. Mines Bull., 219, 122 (1923).
18. M. Peronnet, R. Truhaut, J. Pharm. Chim., 18, 339 (1933).
19. J. Antener, Z. Analyt. Chem., 116, 442 (1939).
20. R. W. Bost, F. Nicolson, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 7, 190 (1935).
21. G. D. Parkes, A. C. Farting, J. Chem. Soc., 1948, 1275.
22. M. Jureček, Chem. Listy, 43, 204 (1949).
23. T. Canbäck, Farm. Rev., 48, 153 (1949).
24. T. Canbäck, Там же, 48, 217, 234, 249 (1949).
25. T. Canbäck, Svensk. Farm. Tids., 54, 1 (1950).
26. С. С. Гитис, Ж. общ. химии, 27, 1894 (1957).
27. M. Kimura, M. Toma, J. Pharm. Soc. Japan., 78, 1401 (1958).
28. А. Я. Каминский, С. С. Гитис, Ж. орг. химии, 4, 1826 (1968).
29. R. W. S. Shellman, J. Org. Chem., 22, 818 (1957).
30. H. D. Baerstein, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 15, 251 (1943).
31. А. И. Шатенштейн, А. М. Варшавский, Ж. физ. химии, 22, 929 (1948).
32. M. J. Newlands, F. Wild, J. Chem. Soc., 1956, 3686.
33. R. E. Millet, W. F. K. Wynne-Jones, Там же, 1959, 2375.
34. T. Urbansky, S. Kwiatkowska, W. Kutkiewicz, Bull. Acad. Polon. Sci., 7, 397 (1959).
35. M. Akatsuka, J. Pharm. Soc. Japan, 80, 375 (1960).
36. W. K. Anslow, H. King, J. Chem. Soc., 1929, 1210.
37. R. Foster, R. K. Mackie, Tetrahedron, 19, 691 (1963).
38. F. Toffoli, Rend. Inst. Super. Sanita, 18, 555 (1955).
39. С. С. Гитис, Г. М. Оксенгендлер, А. Я. Каминский, Ж. общ. химии, 29, 2983 (1958).
40. С. С. Гитис, А. Я. Каминский, Там же, 30, 3810 (1960).
41. С. С. Гитис, А. Я. Каминский, ДАН СССР, 144, 785 (1962).
42. А. Я. Каминский, С. С. Гитис, Тр. Конф. по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии, Тарту, 1962, т. 1, стр. 206.
43. R. J. Pollitt, B. C. Saunders, Proc. Chem. Soc., 1962, 176.
44. R. J. Pollitt, B. C. Saunders, J. Chem. Soc., 1965, 4615.
45. M. Akatsuka, J. Pharm. Soc. Japan, 80, 378 (1960).
46. M. Akatsuka, Там же, 80, 384 (1960).
47. M. Akatsuka, Там же, 80, 389 (1960).
48. С. С. Гитис, А. Я. Каминский, Ж. общ. химии, 33, 3297 (1963).

49. С. С. Гитис, И. Г. Львович, А. Я. Каминский, в сб. Синтез, анализ и структура орг. соед., Изд-во Тульск. ГПИ, Тула, 1969, вып. 2, стр. 25.

50. А. Я. Каминский, С. С. Гитис, Ж. общ. химии, 34, 3743 (1964).

51. М. Китига, М. Кавада, М. Накадате, Chem. Ind., 1965, 2065.

52. Г. Л. Рыжова, Т. А. Рубцова, Н. В. Васильева, в сб. Применение молекулярной спектроскопии в химии, «Наука», М., 1966, стр. 78.

53. Г. Л. Рыжова, Там же, стр. 21.

54. Г. Л. Рыжова, Т. А. Рубцова, Н. В. Васильева, Ж. общ. химии, 36, 2031 (1966).

55. С. А. Fyfe, R. Foster, Chem. Commun., 1967, 1219.

56. М. Kimura и др., Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 16, 634 (1968).

57. С. С. Гитис, И. М. Сосонкин, А. Я. Каминский, ДАН СССР, 193, 1303 (1970).

58. M. I. Foreman, R. Foster, Canad. J. Chem., 47, 729 (1969).

59. M. R. Crampton, K. A. Khan, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, 733.

60. С. С. Гитис, А. Я. Каминский, Э. А. Бронштейн, Э. Э. Гольтеузен, Ю. Д. Грудцын, Ж. орг. химии, 9, 2091 (1973).

61. С. С. Гитис, Ю. Д. Грудцын, Э. А. Бронштейн, Э. Э. Гольтеузен, А. Я. Каминский, ДАН СССР, 203, 1063 (1972).

62. J. Kovalek, V. Macháček и др., Coll. Czech. Chem. Commun., 39, 2063 (1974).

63. С. С. Гитис, Э. Э. Гольтеузен, А. Я. Каминский, Ж. орг. химии, 7, 1203 (1971).

64. Э. Э. Гольтеузен, С. С. Гитис, Ю. Д. Грудцын, А. Я. Каминский, Т. К. Польинникова, В. Ш. Голубчик, в сб. Синтез, анализ и структура орг. соед., Изд-во Тульск. ГПИ, Тула, 1971, вып. 3, стр. 127.

65. С. С. Гитис, Ю. Д. Грудцын, Э. Э. Гольтеузен и др., Теор. эксп. химия, 8, 261 (1972).

66. С. С. Гитис, Э. А. Мякишева, А. Я. Каминский, Л. С. Гитис, Ю. Д. Грудцын, Ж. орг. химии, 11, 2106 (1975).

67. Э. А. Бронштейн, А. Я. Каминский, С. С. Гитис, в сб. Синтез, анализ и структура орг. соед., Изд-во Тульск. ГПИ, Тула, 1971, вып. 3, стр. 105.

68. Э. Э. Гольтеузен, С. С. Гитис, А. Я. Каминский, Там же, стр. 121.

69. С. А. Fyfe, Tetrahedron Letters, 1968, 659.

70. R. Foster, C. A. Fyfe, P. H. Emslie, M. I. Foreman, Tetrahedron, 23, 227 (1967).

71. С. А. Fyfe, Canad. J. Chem., 47, 2331 (1969).

72. О. А. Птицына, Л. Я. Игнатов, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 2403.

73. M. Kimura, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 3, 75, 81 (1955).

74. T. Abe, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 778 (1959).

75. T. Abe, Там же, 32, 927 (1959).

76. T. Abe, Там же, 34, 21 (1961).

77. T. Abe, Там же, 34, 1776 (1961).

78. J. E. Neuffer, M. H. Zirin, Dan Trivich, J. Phys. Chem., 68, 2023 (1964).

79. А. Я. Каминский, С. С. Гитис, Ж. орг. химии, 2, 1811 (1966).

80. А. Я. Каминский, С. С. Гитис, Там же, 4, 504 (1968).

81. M. Giua, Gazz. chim. Ital., 45, 348 (1915).

82. M. Kimura, J. Pharm. Soc. Japan, 73, 1219 (1953).

83. R. Foster, C. A. Fyfe, Tetrahedron, 21, 3363 (1965).

84. R. Foster, C. A. Fyfe, J. Chem. Soc., (B), 1966, 53.

85. R. Foster, C. A. Fyfe, Tetrahedron, 22, 1831 (1966).

86. I. P. Beletskaya и др., J. Organometal. Chem., 72, C16 (1972).

87. Г. А. Артамкина, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, Ж. орг. химии, 9, 1776 (1973).

88. И. П. Белецкая, Г. А. Артамкина, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1919; Ю. А. Устинюк, Г. А. Артамкина, Ю. Н. Лузиков, Ю. К. Гришин, А. А. Азизов, И. П. Белецкая, Ж. орг. химии, 12, 1615 (1976).

89. M. Kimura, N. Obi, M. Kawagoe, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 17, 531 (1969).

90. M. Kimura, N. Obi, M. Kawagoe, Там же, 20, 452 (1972).

91. Э. А. Бронштейн, С. С. Гитис, А. Я. Каминский, Ю. Д. Грудцын, Э. Э. Гольтеузен, в сб. Синтез, анализ и структура орг. соед., Изд-во Тульск. ГПИ, Тула, 1971, вып. 3, стр. 110.

92. А. Я. Каминский, С. С. Гитис, Ю. Д. Грудцын, Л. И. Хабарова, Э. Г. Каминская, В. Ш. Голубчик, Ж. орг. химии, 10, 1205 (1974).

93. Э. Г. Каминская, С. С. Гитис, А. Я. Каминский, Ж. прикл. спектр., 23, 243 (1975).

94. Э. Г. Каминская, С. С. Гитис, А. Я. Каминский, ДАН СССР, 221, 617 (1975).

95. А. Я. Каминский, В. Ш. Голубчик, С. С. Гитис, Ж. прикл. спектр., 10, 109 (1969).

96. С. С. Гитис, Э. Г. Каминская, А. И. Иванова, Н. В. Григорьева, Н. В. Марголис, А. Я. Каминский, Ж. структ. химии, 17, 669 (1976).

97. И. М. Сосонкин, С. С. Гитис, А. Я. Каминский, В. А. Субботин, Э. Г. Каминская, Ж. орг. химии, 7, 2232 (1971).

98. K. Kohashi, Y. Ohkura, T. Momose, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 19, 2065 (1971).

99. K. Kohashi, Y. Ohkura, T. Momose, Там же, 21, 118 (1973).

100. T. Kabeya, K. Kohashi, Y. Ohkura, T. Momose, Там же, 21, 2168 (1973).

101. T. Kabeya, K. Kohashi, Y. Ohkura, Там же, 22, 711 (1974).

102. K. A. Kovar, Arch. Pharm., 305, 379 (1972).
103. K. A. Kovar, Там же, 307, 76, 100 (1974).
104. K. A. Kovar, Там же, 307, 264 (1974).
105. K. A. Kovar, M. Freund, Там же, 308, 311 (1975).
106. T. King, C. E. Newall, J. Chem. Soc., 1962, 367.
107. Э. А. Бронштейн, А. Я. Каминский, С. С. Гитис, Л. Е. Маневич, С. С. Глузман, С. И. Буга, Реакц. способн. орг. соед., 8, 417 (1971).
108. А. Я. Каминский, С. С. Гитис, Э. А. Бронштейн, Ж. орг. химии, 7, 1200 (1971).
109. W. Zimmermann, Z. Physiol. Chem., 245, 47 (1937).
110. M. I. Foreman, R. Foster, M. J. Strauss, J. Chem. Soc., (B), 1970, 147.
111. Ahmad Ashfaq, V. Machaček, V. Šterba, Coll. Czech. Chem. Comm., 40, 1910 (1975).
112. А. Я. Каминский, С. С. Гитис, А. М. Варламова, Ж. орг. химии, 4, 484 (1968).
113. С. С. Гитис, А. Я. Каминский, в сб. Синтез, анализа и структура орг. соед., Изд-во Тульск. ГПИ, Тула, 1969, вып. 2, стр. 3.
114. M. Strauss, Tetrahedron Letters, 1969, 2021.
115. C. L. Jackson, F. N. Gazzolo, Amer. Chem. J., 29, 89 (1903).
116. С. М. Шейн, Т. М. Иванова, Ж. орг. химии, 5, 1816 (1969).
117. P. Baudet, Helv. Chim. Acta, 49, 545 (1966).
118. R. H. Williams, H. R. Snyder, J. Org. Chem., 36, 2327 (1971).
119. M. J. Strauss, Chem. Commun., 1970, 76.
120. E. Sawicki, Anal. Chem., 24, 1204 (1952).
121. E. Sawicki, T. W. Stanley, Anal. Chim. Acta, 21, 551 (1960).
122. E. Sawicki, I. Noe, T. W. Stanley, Microchim. Acta, 2, 286 (1960).
123. E. Sawicki, T. W. Stanley, I. Noe, Anal. Chem., 32, 816 (1960).
124. C. C. Porter, Там же, 27, 805 (1955).
125. B. C. Saunders, B. P. Stark, Tetrahedron, 4, 197 (1958).
126. R. Hicker, F. Hein, Z. Analyt. Chem., 174, 354 (1969).
127. B. C. Saunders, P. S. Simpson, J. Chem. Soc., 1963, 3351.
128. N. A. Coats, A. R. Katritzky, J. Org. Chem., 24, 1836 (1959).
129. Ю. Г. Гололобов, П. П. Онысько и др., Ж. общ. химии, 45, 1391 (1975).
Ю. Г. Гололобов, П. П. Онысько и др., ДАН СССР, 237, 105 (1977).
130. T. Urbanski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim. geol., 9, 321 (1961).
131. C. A. Fyfe, Canad. J. Chem., 46, 3047 (1968).
132. J. W. Cavett, J. P. Heotis, J. Assoc. Oflic Agr. Chemists, 42, 239 (1959).
133. J. P. Heotis, J. W. Cavett, Anal. Chem., 31, 1977 (1959).
134. R. Foster, C. A. Fyfe, Tetrahedron, 23, 528 (1967).
135. C. A. Fyfe, M. I. Foreman, Tetrahedron Letters, 1969, 1521.
136. С. С. Гитис, А. Я. Каминский и др., Ж. орг. химии, 7, 1330 (1971).
137. С. С. Гитис, И. М. Гершкович, Ю. Д. Грудцын, А. Я. Каминский, Там же, 11, 1566 (1975).
138. M. Straus, R. G. Johanson, Chem. Ind., 1969, 242.
139. T. Severin, R. Schmits, Chem. Ber., 95, 1417 (1962).
140. T. Severin, M. Adam, Там же, 96, 448 (1963).
141. T. Severin, J. Loske, D. Scheel, Там же, 102, 3909 (1969).
142. T. Severin, R. Schmits, Angew. Chem. Int. Ed., 2, 266 (1963).
143. R. P. Taylor, Chem. Commun., 1970, 1463.
144. C. Möberg, O. Wennerström, Acta Chem. Scand., 25, 2355 (1971).
145. L. A. Kaplan, A. R. Siedle, J. Org. Chem., 36, 937 (1971).
146. T. Severin, M. Adam, Chem. Ber., 96, 186 (1963).
147. T. Severin, R. Schmits, Там же, 96, 308 (1963).
148. T. Severin, O. Bätz, H. Krämer, Там же, 104, 950 (1971).
149. R. P. Taylor, J. Org. Chem., 35, 3578 (1970).
150. И. М. Сосонкин, А. Я. Каминский и др., Ж. общ. химии, 41, 2579 (1971).
151. А. Я. Каминский, С. С. Гитис и др., Ж. структ. химии, 17, 670 (1976).
152. C. F. Bernasconi, J. Org. Chem., 36, 671 (1971).
153. С. С. Гитис, А. Я. Каминский, Ю. Д. Грудцын, Э. Э. Гольтеузен, ДАН СССР, 206, 102 (1972).
154. Э. Э. Гольтеузен, Ю. Д. Грудцын и др., Ж. орг. химии, 8, 1916 (1972).
155. S. M. Shein, A. D. Khmelinskaya, V. V. Brook, Chem. Commun., 1969, 1043.
156. С. М. Шейн, А. Д. Хмелинская, Ж. орг. химии, 8, 1237 (1973).
157. E. Buncel, J. G. Webb, J. Am. Chem. Soc., 95, 8470 (1973).
158. И. П. Белецкая, Г. А. Артамкина, М. П. Егоров, О. А. Рейтова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 2399.
159. C. Björklund, M. Nilsson, O. Wennerström, Acta Chem. Scand., 24, 3599 (1970).
160. O. Wennerström, Там же, 25, 2341 (1971).
161. O. Wennerström, Там же, 25, 789 (1971).
162. R. Wahren, O. Wennerström, Там же, 24, 3064 (1970).
163. C. Möberg, O. Wennerström, Там же, 25, 2671 (1971).
164. M. Nilsson, C. Ullénius, O. Wennerström, Tetrahedron Letters, 1971, 2713.

165. Г. Д. Коломникова, М. И. Калинкин, Г. Н. Третьякова, З. Н. Парнес, Д. Н. Курсанов, ДАН СССР, 213, 592 (1973).

166. T. Sandbäck, Svensk. Farm. Tid., 53, 151 (1949).

167. C. R. Allen, A. J. Brook, E. F. Caldin, J. Chem. Soc., 1961, 2171.

168. J. Osugi, M. Sasaki, Rev. Phys. Chem. Japan, 37, 43 (1967).

169. R. Foster, M. J. Foreman, M. J. Strauss, Tetrahedron Letters, 1968, 4949.

170. M. J. Strauss, H. Schran, J. Am. Chem. Soc., 91, 3974 (1969).

171. N. Obi, H. Kakizaki, M. Kimura, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 21, 235 (1973).

172. N. Obi, M. Kimura, Там же, 20, 2295 (1972).

173. J. H. Fendler, E. J. Fendler, C. E. Griffin, J. Org. Chem., 34, 287 (1970).

174. C. F. Bernasconi, J. Am. Chem. Soc., 92, 4632 (1970).

175. Л. Н. Савинова, С. С. Гитис, А. Я. Каминский, Л. А. Грачева, В. И. Куманцов, в сб. Синтез, анализ и структура орг. соед., Изд-во Тульск. ГПИ, Тула, 1974, вып. 4, стр. 18.

176. R. E. Miller, W. E. K. Wynne-Jones, Nature, 186, 149 (1960).

177. G. A. Russel, E. G. Janzen, J. Am. Chem. Soc., 84, 4153 (1962).

178. P. B. Ayscough, F. P. Sargent, P. Wilson, J. Chem. Soc., 1963, 5418.

179. C. J. W. Gutch, W. A. Waters, Chem. Commun., 1966, 39.

180. Б. И. Шапиро, В. М. Казаковская, Я. К. Сыркин, ДАН СССР, 165, 619 (1965).

181. С. М. Шейн, Л. В. Брюховецкая, Ф. Е. Пицциун, В. Ф. Стариченко, В. Н. Панфилов, В. В. Воеводский, Ж. структ. химии, 11, 243 (1970).

182. Н. М. Каткова, В. С. Вайнер, В. В. Бровко, С. М. Шейн, Ю. Н. Молин, Кинетика и катализ, 11, 64 (1970).

183. G. A. Russel, E. G. Janzen, E. T. Strom, J. Am. Chem. Soc., 86, 1807 (1964).

184. M. T. Müsser, D. H. Show, Там же, 89, 725 (1967).

185. С. М. Шейн, Л. В. Брюховецкая, А. Д. Хмелинская, В. Ф. Стариченко, Т. М. Иванова, Реакц. способы орг. соед., 6, 1087 (1969).

186. Л. А. Блюменфельд, Л. В. Брюховецкая и др., Ж. физ. химии, 44, 931 (1970).

187. С. М. Шейн и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1594.

188. Л. В. Брюховецкая, Л. В. Миронова, С. М. Шейн, Там же, 1973, 1601.

189. И. М. Сосонкин, А. Я. Каминский, С. С. Гитис, Э. Г. Каминская, ДАН СССР, 197, 635 (1971).

190. Г. В. Фомин, Л. А. Блюменфельд, Б. И. Сухоруков, Там же, 157, 1195 (1964).

191. G. V. Putírszhaia, I. Matus, Magy. Kim. Folyoirat, 80, 2411 (1974).

192. Г. В. Путырская, И. Матуш, Acta Chim. Acad. Hung., 82, 167 (1974).

193. С. С. Гитис, И. М. Сосонкин, А. Я. Каминский, Теор. экспл. химия, 7, 253 (1971).

194. И. М. Сосонкин, А. Я. Каминский, С. С. Гитис, В. А. Субботин, Т. К. Полянникова, Ж. орг. химии, 9, 1470 (1973).

195. И. М. Сосонкин, А. Н. Домарев, В. А. Субботин, Ф. Ф. Лакомов, В. И. Куманцов, А. Я. Каминский, Электрохимия, 8, 1168 (1972).

196. И. М. Сосонкин, А. Я. Каминский, Г. Н. Строгов, Ж. общ. химии, 45, 482 (1975).

197. Э. Э. Гольтеузен, З. В. Тодрес, А. Я. Каминский, С. С. Гитис, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1083.

198. Э. Э. Гольтеузен, А. Я. Каминский, З. В. Тодрес, С. С. Гитис, Д. Н. Курсанов, ЖВХО им. Менделеева, 17, 458 (1972).

199. Э. Э. Гольтеузен, Канд. дисс., Ленингр. технолог. ин-т им. Ленсовета, Л., 1971.

200. В. Ф. Стариченко, В. А. Рябинин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1889.

201. С. С. Гитис, А. Я. Каминский и др., Реакц. способы орг. соед., 8, 399 (1971).

202. С. С. Гитис, А. Я. Каминский, Л. Н. Савинова, Там же, 9, 603 (1972).

203. Л. Н. Савинова, С. С. Гитис, А. Я. Каминский, Ж. структ. химии, 18, 778 (1977).

204. Э. А. Бронштейн и др., Реакц. способы орг. соед., 9, 1129 (1972).

205. Л. Н. Савинова, С. С. Гитис и др., Там же, 9, 521 (1972).

206. W. Zimmerman, Z. Physiol. Chem., 233, 257 (1935).

207. M. Isidate, T. Sakaguchi, J. Pharm. Soc. Japan, 70, 444 (1956).

208. O. Neuhoeffer, K. Thewalt, W. Zimmerman, J. Physiol. Chem., 323, 116 (1961).

209. R. Foster, R. K. Mackie, Tetrahedron, 18, 1131 (1962).

210. T. Nambara, Japan. Analys., 13, 184 (1964).

211. M. Kato, M. Ohnishi, T. Nambara, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 16, 2398 (1968).

212. D. N. Kirk, W. Klyne, A. Mudd, J. Chem. Soc. (C), 1968, 2269.

213. N. Obi, H. Kakizaki, M. Kimura, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 21, 235 (1973).

214. И. М. Сосонкин, Г. Л. Калб, Ж. орг. химии, 10, 1333 (1974).

215. A. Reznick, M. J. Strauss, Tetrahedron Letters, 1970, 4439.

216. М. И. Калинкин, З. Н. Парнес, В. Е. Пузанова, А. Д. Хмелинская, С. М. Шейн, Д. Н. Курсанов, Ж. орг. химии, 9, 2354 (1973).

217. М. И. Калинкин, Г. Д. Коломников, В. Е. Пузанова, М. М. Гольдин, З. Н. Парнес, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 1852.

218. А. Ф. Пожарский, А. Н. Суслов, В. А. Катаев, ДАН СССР, 234, 841 (1977).