

УДК 542.958.1+547.551.54

## СОЛИ НИТРОНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Гук Ю. В., Илюшин М. А., Голод Е. Л., Гидасплов Б. В.

Обзор посвящен методам синтеза и свойствам солей нитрония. Рассмотрены особенности нитрования солями нитрония различных классов органических соединений. Обсуждены новые аспекты механизма нитрования ароматических соединений, выявившиеся при применении солей нитрония.

Библиография — 144 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	498
II. Получение и свойства солей нитрония	498
III. Нитрование солями нитрония	502
IV. О механизме нитрования ароматических соединений	516

## I. ВВЕДЕНИЕ

Первые твердые соли нитрония были синтезированы Гантчем в 1925 г. В 50-х годах были разработаны общие методы получения солей нитрония, и эти соединения стали доступными реагентами. Введение в химическую практику новых нитрующих агентов имело большое значение для изучения реакции нитрования. Во-первых, соли нитрония обладают рядом специфических свойств и их применение значительно расширяет синтетические возможности реакции нитрования. Во-вторых, исследование особенности нитрования ароматических соединений солями нитрония и дискуссия, развернувшаяся вокруг этой проблемы в последние 10—15 лет, сыграли большую роль в дальнейшем развитии наших представлений о механизме нитрования.

Литература по солям нитрония мало обобщена — после работы Ола и Куна [1] 1964 г., в которой собран материал начального этапа исследований обсуждаемого класса соединений, новых обзоров опубликовано не было. В настоящей работе использована литература, опубликованная до 1980 г.

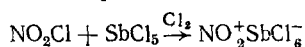
## II. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СОЛЕЙ НИТРОНИЯ

## 1. Синтез солей нитрония

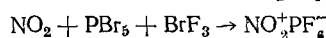
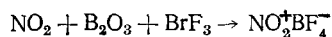
Соли нитрония — ионные соединения, содержащие катион  $\text{NO}_2^+$  и анионы кислородных или комплексных кислот Льюиса —  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{FSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  и др. Структура солей нитрония не сразу была правильно установлена. Гантч [2] приписал впервые полученному им перхлорату нитрония строение нитроцидия перхлората  $[\text{H}_2\text{NO}_3]^+\text{ClO}_4^-$  и динитроцидия перхлората  $[\text{H}_3\text{NO}_3]^+2\text{ClO}_4^-$ . Позднее авторы работ [3, 4] воспроизвели работу Гантча и показали, что полученные им соединения являются смесью перхлората нитрония ( $\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$ ) и гидроксонийперхлората ( $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$ ).

Перхлорат нитрония может быть получен несколькими способами: реакцией пятиоксида азота с хлорной кислотой [3] или окислов азота с озоном и сухой окисью хлора [5], взаимодействием  $\text{ClO}_2\text{F}$  с азотной кислотой [6] или реакцией между азотной кислотой и хлорным ангидридом [7]. В настоящее время наиболее распространенным является способ получения  $\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$  из озона, окислов азота и окиси хлора [8—10]. Другую хлорсодержащую соль нитрония — гексахлорантимонат нитрония получали взаимодействием пятихлористой сурьмы с хло-

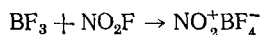
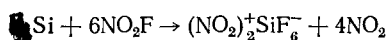
ристым нитрилом в жидком хлоре [11].



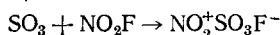
Значительное внимание уделялось получению и изучению свойств стабильных солей нитрония на основе фторсодержащих кислот Льюиса. Было предложено несколько общих и частных способов получения этих соединений. Вульф и Эмелеус [12—14] получили  $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ ,  $\text{NO}_2^+\text{PF}_6^-$ ,  $\text{NO}_2^+\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{NO}_2^+\text{SbF}_6^-$ ,  $(\text{NO}_2)_2^{2+}\text{SnF}_6^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^+\text{AuF}_4^-$  и  $\text{NO}_2^+\text{FSO}_3^-$  взаимодействием двуокиси азота с трехфтористым бромом и соответствующим окислом (например окисью бора) или его галогенидом. Этим же методом были синтезированы  $\text{NO}_2^+\text{VF}_6^-$ ,  $\text{NO}_2^+\text{NbF}_6^-$ ,  $\text{NO}_2^+\text{TaF}_6^-$  [15].



Авторы работы [16] разработали общий метод получения солей нитрония взаимодействием фтористого нитрида с металлоидами или их фторидами [17, 18].



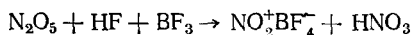
Реакция окислов элементов ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$  и т. п.) с избытком фтористого нитрида также приводит к образованию солей нитрония, например:



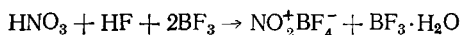
Взаимодействием двуокиси азота с гексафторидом иридия была синтезирована соответствующая соль нитрония [19].

Указанные методы получения солей нитрония сложны и требуют использования таких труднодоступных соединений, как  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{NO}_2\text{F}$ .

Для широкой лабораторной практики соли нитрония стали доступными реагентами лишь после работ Шмайсера и Элишера [20], а также Ола с сотрудниками [21], которые показали, что стабильные фторсодержащие соли нитрония можно получать взаимодействием пятиокиси азота, безводного фтористого водорода и фторсодержащей кислоты Льюиса в нитрометане:

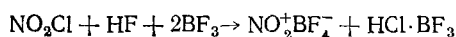
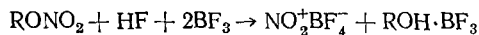


Замена  $\text{N}_2\text{O}_5$  концентрированной азотной кислотой позволила еще больше упростить синтез тетрафторбората нитрония [22, 23]:



Так же реагируют и другие кислоты Льюиса, например пятифтористый фосфор, пятифтористый мышьяк и т. п. [22, 24].

В случае необходимости получения соли, свободной от примеси соли нитрозония, можно применять модифицированные методы, в которых источником нитроний-катиона служат алкилнитраты [25] или хлористый нитрил [26].



Недавно получена соль нитрония одной из наиболее сильных кислот — трифторметансульфоновой [27—29].

В настоящее время разработаны достаточно удобные методы синтеза различных солей нитрония. Как нитрующие агенты наибольшее применение получили тетрафторборат нитрония, гексафторсиликат нитрония, гексафторфосфат нитрония, гексафторантимонат нитрония и трифторметансульфонат нитрония.

## 2. Физико-химические свойства растворов солей нитрония

Растворимость солей нитрония изучена недостаточно. Более полно исследованы тетрафторборат нитрония (ТФБН) и фторсульфонат нитрония [30] (таблица).

Растворимость солей нитрония при 20° С

Растворитель	Растворимость, масс. %	
	ТФБН	фторсульфонат нитрония
Ацетонитрил	3,1	1,6
Нитрометан	1,2	1,0
1,4-Диоксан	1,2	0,3
Метилловый эфир ацетата этилен-гликоля	0,7	—
Метилацетат	4,1	3,8
Этилацетат	0,1	0,1
Триметилфосфат	19,9	12,7
Трипропилфосфат	6,0	5,4
Трибутилфосфат	1,9	1,6

В нитроэтаноле и нитропропанах ТФБН растворяется незначительно [1, 31]. Скорость растворения ТФБН определяется диффузионными процессами и для ряда растворителей изменяется симбатно с растворимостью [30].

Гексафторантимонат, гексафторфосфат и гексафторарсенат нитрония растворимы в органических растворителях лучше ТФБН, и в нитрометаноле, например, могут быть получены 50%-ные растворы этих солей.

Указанные соли очень хорошо растворяются также в нитроэтаноле, нитропропанах, сульфолане и трифторуксусной кислоте [31]. В нитрометаноле при 25° С растворяется менее 0,3% ТФБН и около 0,5%  $\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$  [21, 31]. Насыщенный раствор ТФБН в сульфолане при 25° С содержит около 7% соли, в ацетонитриле — 10%. В нитроэтаноле и нитропропанах растворимость ТФБН незначительна, но количественных данных нет [1, 31].

Раствор ТФБН в жидкой фтористоводородной кислоте является истинным электролитом, подобно раствору  $\text{KBF}_4$  [32]. Криоскопические исследования раствора ТФБН в сульфолане [31] показали, что при концентрации раствора около трех мольных процентов ТФБН существует в виде ионных пар, из которых менее 2% диссоциированы на ионы. С увеличением концентрации ТФБН в сульфолане электропроводность соли линейно возрастает [21, 27, 31]. Растворы трифторметансульфоната [27] и ТФБН [21] имеют весьма близкие значения удельной электропроводности. Измерения электропроводности растворов солей нитрония одно- и двухосновных кислот показывают, что природа аниона мало влияет на степень диссоциации соли [33]. Раствор перхлората нитрония в нитрометаноле диссоциирует не более чем на 6% [1].

На основании криоскопических [34] и других данных Ола и Кун [1] считают, что в концентрированных растворах соли нитрония существуют в виде проводящих ионных триплетов. При разбавлении раствора триплеты превращаются в непроводящие ионные пары. Дальнейшее разбавление раствора приводит к разделению ионных пар на простые ионы, которые также оказываются проводящими; это дает возможность авторам объяснить появление минимума электропроводности раствора перхлората нитрония в нитрометаноле при увеличении концентрации соли нитрония в растворе. Минимум электропроводности обнаружен и для растворов ряда (I)—(I) и (I)—(II)-валентных солей нитрония в этилацетате [33], также обусловленный существованием ионных ассоциатов. С другой стороны, авторы работы [35] нашли линейную зависимость

удельной электропроводности раствора гексафторфосфата нитрония в нитрометане от концентрации и вплоть до содержания соли нитрония 0,4 моль/л не обнаружили никаких признаков образования ионных ассоциатов.

Интерпретация данных по электропроводности солей нитрония в апротонных растворителях на сегодняшний день не ясна. Вопрос осложняется тем, что ряд физико-химических характеристик солей нитрония в органических растворителях, и особенно их растворимость и электропроводность, в значительной мере определяется содержанием влаги и примесей, а также характером взаимодействия с используемым растворителем. Однако в статьях, опубликованных до 1970 г. [1, 21, 31, 36], не приводятся характеристики чистоты и содержания воды в растворителях, что обуславливает противоречивость приводимых результатов.

Для выяснения структуры солей нитрония особое значение имели спектроскопические исследования. Изучение ИК-спектров привело к выводу, что в растворе ионы нитрония имеют линейную структуру [37]. В кристаллах перхлората нитрония наблюдается нарушение линейности иона нитрония [36, 38]. Автор работы [39] на основании исследования ИК- и КР-спектров ряда солей нитрония пришел к выводу, что ион нитрония в соединениях  $\text{NO}_2\text{-X}$  изогнут, причем симбатно с величиной угла  $\text{ONO}$  увеличивается и степень ионности связи  $\text{NO}_2\text{-X}$ , которая возрастает в ряду  $\text{NO}_2\text{Cl} < \text{NO}_2\text{F} < \text{NO}_2^+\text{SO}_3\text{F}^- < \text{NO}_2^+\text{S}_2\text{O}_8\text{F}^- < \text{NO}_2^+\text{ClO}_4^- = = \text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ . Эти результаты весьма интересны, однако они требуют дополнительной проверки, тем более что некоторые экспериментальные данные не совпадают с измерениями других авторов [27].

### III. НИТРОВАНИЕ СОЛЯМИ НИТРОНИЯ

Весьма важным этапом работы с солями нитрония является выбор растворителя. Как отмечалось выше, соли нитрония имеют ограниченную растворимость и взаимодействуют с большинством органических растворителей. Для нитрования чаще всего используют такие растворители, как ацетонитрил, эфиры уксусной и фосфорной кислот, нитрометан, диоксан, сульфолан. Проводился синтез нитропроизводных ароматических углеводородов в избытке ароматического соединения или в эфире [21]. Однако серный эфир взаимодействует с ТФБН при смешении. Кроме указанных растворителей в качестве среды для нитрования солями нитрония использовались также алифатические углеводороды, хлористый метилен, а также уксусный ангидрид. В работе [40] нитрование ТФБН проводится в безводной уксусной кислоте, однако последняя реагирует с ТФБН при комнатной температуре с образованием другого нитрующего агента — ацетилнитрата.

Нитрование солями нитрония осложняется выделением соответствующих минеральных кислот (тетрафторборной, гексафторкремниевой и т. п.), которые в свою очередь также могут реагировать с растворителем, тем более что многие из этих кислот являются суперкислотами (например, трифторметансульфоновая кислота в 14 раз сильнее серной [28]).

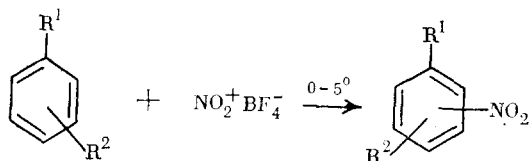
Некоторые исследователи применяли для нитрования растворы солей нитрония в сильных протонных кислотах — серной [28, 40, 41], метансульфоновой [40], трифторметансульфоновой [28], фторсульфоновой [41]. Однако такие нитрующие системы отличаются от соответствующих растворов азотной кислоты лишь содержанием воды и кислотностью среды и в настоящем обзоре рассматриваться не будут.

#### 1. Нитрование ароматических углеводородов

В 1950 г. авторы работы [3] обнаружили, что раствор перхлората нитрония в нитрометане нитрует практически мгновенно бензол до нитробензола и медленно превращает нитробензол в динитробензол. Однако низкая стабильность перхлората нитрония и взрывоопасность его

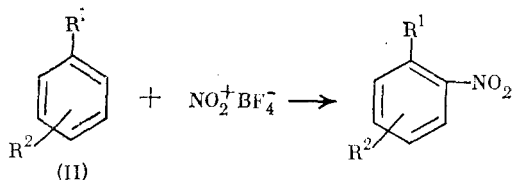
смесей с органическими растворителями задержали дальнейшее изучение нитрующей активности этой соли.

Широкое обследование солей нитрония, как нитрующих агентов, впервые провели Ола и Кун. Они показали, что не только перхлорат нитрония, но и другие стабильные соли нитрония — тетрафторборат, гексафторсиликат, гексафторантимонат — являются активными нитрующими агентами [1, 21, 42]. Наиболее полно авторы изучили ТФБН. Они показали, что  $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$  в среде сульфолана [22] или избытка субстрата [42] очень легко с выходом 80—95% нитрует бензол и алкилбензолы (I) до соответствующих мононитропроизводных.

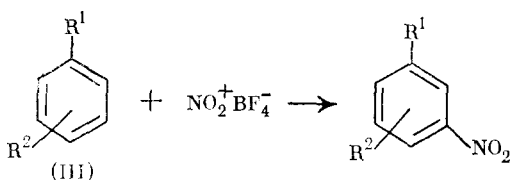


- а)  $\text{R}^1 = \text{H}$ ;  $\text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7, \text{n-}\text{C}_3\text{H}_7, \text{n-}\text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9, \text{трет-}\text{C}_4\text{H}_9$   
 б)  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ;  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$  (*о*-, *м*- или *п*-)

Моногалоидбензолы реагируют примерно в тех же условиях, а дигалоидбензолы нитруются при более высокой температуре (30—50° С), но выход во всех случаях составляет 80—90%. Так же успешно протекает нитрование производных бензола, содержащих другие электроноакцепторные заместители, хотя реакция в этом случае идет медленнее и при более высокой температуре (до 40—50° С, в отдельных случаях — 90—100° С). При нитровании *о*-толунитрила при помощи ТФБН в сульфолане впервые удалось получить 3,5-динитро-*о*-толунитрил с выходом 75% [1]. Реакция с другими нитрующими агентами приводит к окислению нитрильной группы.



- а)  $\text{R}^1 = \text{Cl}$ ,  $\text{R}^2 = \text{o-NO}_2, \text{n-NO}_2$ ; б)  $\text{R}^1 = \text{F}$ ,  $\text{R}^2 = \text{o-NO}_2, \text{n-NO}_2$

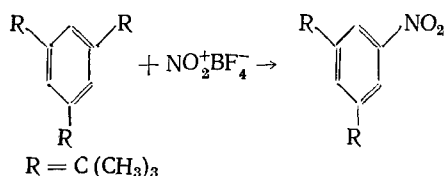


- а)  $\text{R}^1 = \text{NO}_2, \text{CN}, \text{COOCH}_3, \text{COCl}, \text{COF}$ ;  $\text{R}^2 = \text{H}$ ; б)  $\text{R}^1 = \text{CN}$ ,  $\text{R}^2 = \text{o-NO}_2, \text{м-NO}_2, \text{п-NO}_2$ ; в)  $\text{R}^1 = \text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = \text{м-NO}_2$

При помощи ТФБН впервые удалось пронитровать легко окисляемые триарил- и алкилдиарилфосфины и получить ряд *мета*-нитропроизводных арилфосфинов [43].

Нитрование  $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$  алкилбензолов, содержащих изопропильную или третичнобутильную группы, сопровождается заместительным нитрованием с отщеплением одной из алкильных групп (ипсо-замещение) [44]. При нитровании *п*-цимола замещение изопропильной группы происходит на 9,5%, а *о*-цимола — на 41%. В случае нитрования 1,4-ди-(изопропил)-бензола одна из изопропильных групп замещается на 56%, а при нитровании 1,4-ди(*трет*-бутил)-бензола замещение *трет*-бутильной группы происходит на 20%.

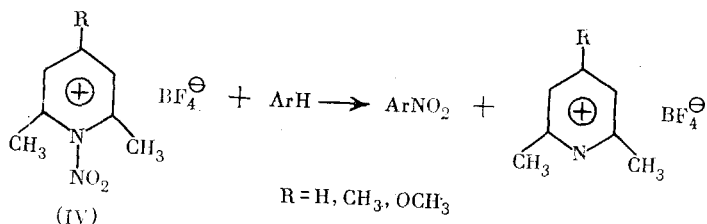
Пространственные затруднения мешают прямому нитрованию 1,3,5-три(*трет*-бутил)-бензола: при действии ТФБН происходит только заместительное нитрование с образованием 1,3-ди(*трет*-бутил)-5-нитробензола



Взаимодействие полиалкилбензолов с солями нитрония приводит также к различным оксиметильным производным [45, 46]. Полиядерные ароматические соединения (бифенил, нафталин, фенантрен) нитруются  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  с количественным выходом [1], при этом из нафталина получается более 50%  $\alpha$ -нитронафталина, а из фенантрена — только 9-нитрофенантрен.

Сравнение нитрующей способности трех солей нитрония — тетрафторбората, гексафторфосфата и трифторметансульфоната — по отношению к толуолу показало, что наибольшая скорость реакции и наиболее высокий выход нитротолуола достигаются при использовании трифторметансульфоната нитрония [28]. С другой стороны, авторы работы [47] не смогли выявить влияния природы аниона на выход *о*-нитротолуола; уменьшение содержания *орто*-изомера с 65 до 55% при переходе от сульфолана к нитрометану и толуолу они объясняли различием сольватации ионных пар нитрующего агента. При нитровании толуола трифторметансульфонатом нитрония в галоидалканах соотношение *орто* — *пара*-изомеров при температуре  $-60$  —  $-90^\circ\text{C}$  практически остается постоянным и составляет 1,63, а при  $-110^\circ\text{C}$  уменьшается до 1,03. Выход *мета*-изомера при этом не превышает 0,33% [47].

Интересными нитрующими агентами являются нитроалкилпиридиниевые соли. Алкильные группы в 2,6-положениях пиридина (VI) препятствуют сопряжению нитрогруппы с ядром (из-за некопланарности расположения), что приводит к высокой нитрующей способности таких солей. В отличие от неорганических солей нитрония пиридиниевые соли дают возможность легко осуществить нитрование в гомогенных условиях. Кроме того, образующаяся в результате реакции кислота связывается алкилпиридином, что очень важно при нитровании соединений, чувствительных к действию кислот [48].



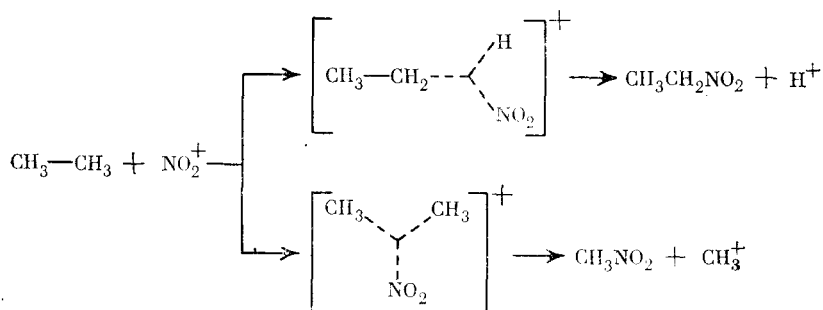
Растворитель, по-видимому, оказывает большое влияние на нитрующую активность солей нитрония, но вопрос этот еще мало изучен.

## 2. Нитрование по насыщенному атому углерода

Все известные до последнего времени реакции нитрования парафиновых и нафтановых углеводородов протекают по свободнорадикальному механизму с участием радикала  $\text{NO}_2^\cdot$  [108]. И лишь недавно авторы работы [49] показали, что стабильными солями нитрония в системе хлористый метилен—сульфолан можно провести нитрование парафиновых углеводородов в условиях, практически исключающих образование свободных радикалов. Так, из метана авторы получили нитрометан, правда, с очень низким выходом, из этана — нитроэтан и т. д. Третич-

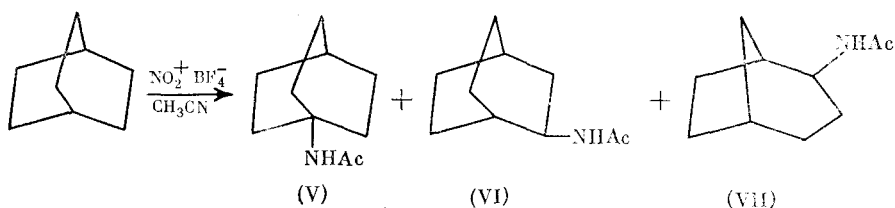
ная С—Н-связь обладает наибольшей реакционной способностью: адамантан нитруется до 1-нитроадамантана с выходом 10%. Соли нитрония могут замещать на нитрогруппу и протон в метильной группе полиалкилбензолов [46].

Нитрование парафиновых углеводородов сопровождается нитролизом с разрывом связи С—С, причем процесс этот протекает легче, чем нитрование по вторичному и первичному углероду. Поэтому при нитровании алканов нормального строения преимущественно образуются продукты нитролиза. Например, из *n*-бутана получается смесь 1- и 2-нитробутана, нитроэтана и нитрометана в соотношении 1:1,5:4:5, а из изобутана — *трет*-нитробутан и нитрометан в соотношении 3:1. По гипотезе Ола [50] нитрование, как и другие электрофильные процессы (дейтерообмен, алкилирование, кислотно-катализируемая изомеризация), протекает не через атаку электрофила по тетрагональному углероду, а в результате «фронтальной» атаки по связи С—Н или С—С с образованием триангулярного переходного состояния:



В первом возбужденном состоянии линейный нитроний-катион может переходить в изогнутую форму [51] и реагировать как электрофильная частица.

Нитроний-катион способен и к окислению вторичных и особенно третичных атомов углерода с образованием карбениевого иона [52]. Если реакция протекает в среде ацетонитрила, то карбкатион по реакции Риттера превращается в соответствующий амид. Так, из адамантана был получен *N*-(1-адамантил)-ацетамид (выход 88%), из норборна — *N*-(экзо-2-норборнил)-ацетамид (выход 78%). Бицикло-[2.2.2]октан с выходом 73% превращается в соответствующие амиды (V) — (VII) в соотношении 65:22:13:

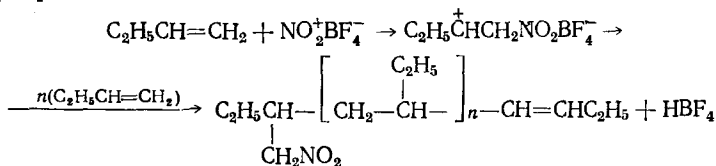


Характерно, что соотношение образующихся изомеров (VI) и (VII) примерно такое же, что и при подобной изомеризации карбкатиона, полученного при сольволизе бицикло[2,2,2]октил-2-*n*-бромбензолсульфоната [53, 54], что также является доводом в пользу ионного механизма обсуждаемой реакции полицикланов с ТФБН. Аналогично с солями нитрония реагирует и *экзо*- и *эндо*-2-норборнилбромид [55].

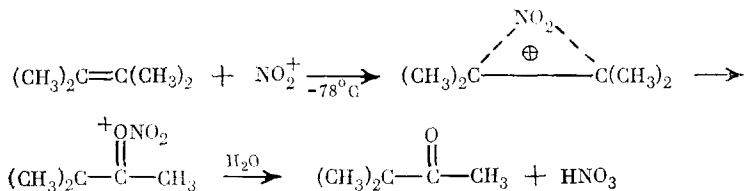
### 3. Нитрование по двойной связи

Реакция солей нитрония с олефинами протекает неоднозначно и в большой степени зависит от природы алкена и условий процесса. При взаимодействии алкенов с солями нитрония образуется реакционноспо-

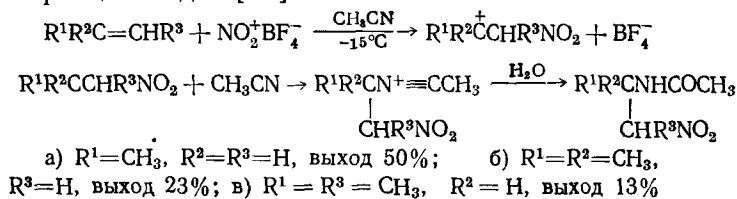
собный нитрокарбениевый ион, которые может инициировать полимеризацию [56]:



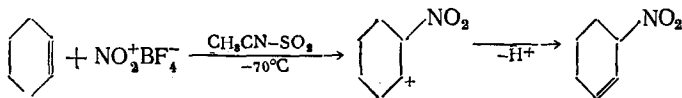
Нитрокарбениевый ион также может стабилизироваться в результате внутримолекулярной перегруппировки в оксониевый ион. Последний реагирует с водой с образованием кетона [57]:



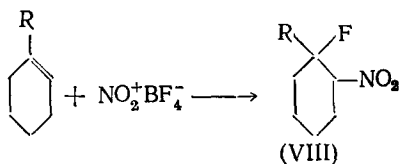
Если нитрование олефинов солями нитрония проводится в среде ацетонитрила, то нитрокарбениевый ион образует с растворителем по реакции Риттера нитроацетамиды [58]:



Направление реакции олефинов с солями нитрония зависит от структуры субстрата и условий процесса. Циклогексен, например, реагирует с ТФБН с образованием нитрокарбокатиона, который стабилизируется в виде 3-нитроциклогексена (выход 40%) [59, 60].



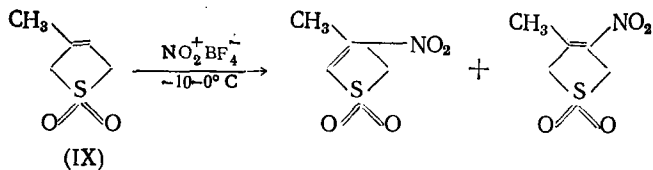
Нитрование 1-замещенных циклогексенов сопровождается образованием 1-нитро-2-фтор-2-*R*-циклогексанов (VIII):



а)  $R=CH_3$ , выход 30% [61]; б)  $R=Cl$ , выход 60% [62].

Механизм образования фторпроизводного не изучался, но обращает на себя внимание стереохимия процесса — реакция протекает по типу вицинального присоединения [61].

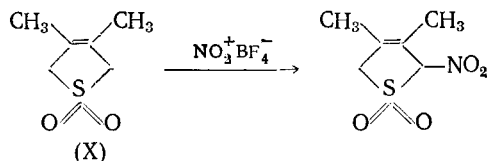
Алкены с пониженной электронной плотностью, например, 3-метил-2,5-дигидротиофен-1,1-диоксид (IX), реагируют с ТФБН более однозначно:



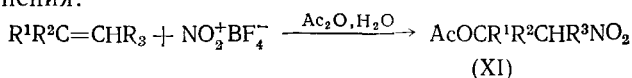
В случае 3,4-диметил-2,5-дигидро-тиофен-1,1-диоксида (X), в котором



двойная связь блокирована метильными группами, реакция, по-видимому, протекает по типу электрофильного замещения [63]:



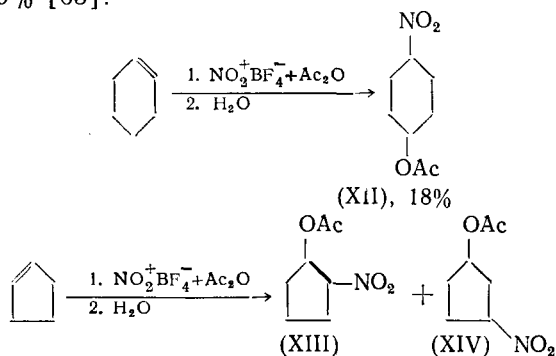
Как отмечалось выше, реакция солей нитрония с олефинами протекает через образование нитрокарбкатиона, и определяющим фактором успешного проведения реакции является легкость стабилизации нитрокарбкатиона при превращении его в конечный продукт. Один из методов такой стабилизации — нитрование в среде уксусного ангидрида. Предполагают, что в реакцию вступает комплекс  $\text{NO}_2^+ \text{BF}_4^- \cdot \text{Ac}_2\text{O}$ , и после гидролиза реакционной смеси водой получается 1-нитро-2-ацетоксиалкан с выходом 36—60% [64]. Реакция в основном протекает по типу *цис*-присоединения:



- а)  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ ; б)  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$  (*цис*, *транс*),  $\text{R}^3 = \text{H}$ ; в)  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$

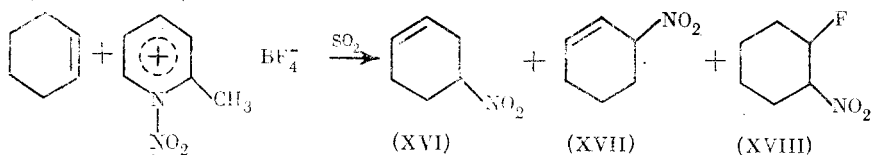
При нитровании изобутилена наряду с нитроацетатом (XIв) выделен 4-ацетокси-4-метилпентанон-2, что указывает на образование в реакционной смеси катиона ацилия.

Нитрование цикленов, как правило, сопровождается переносом реакционного центра и образованием  $\beta$ - и  $\gamma$ -нитроацетатов (XII)—(XIV) с выходом 18—29% [65]:

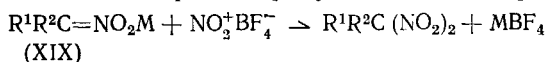


Большая стабилизация нитрокарбкатиона в случае нитрования норборнена в среде уксусного ангидрида обеспечивает высокий выход (86%) двух образующихся конформеров 7-нитро-2-ацетоксибицикло-[2.2.1]гептана.

В целом следует сказать, что нитрование солями нитрония олефинов, особенно содержащих электронодонорные заместители, осложняется побочными реакциями и не всегда приводит к ожидаемым результатам. В ряде случаев с более высокими выходами протекает нитрование тетрафторборатом нитрония в присутствии  $\alpha$ -пиколина [62, 66]. По-видимому, нитрующим агентом в этом случае является не соль нитрония, а тетрафторборат N-нитро-1-метилпиридиния (XV), который быстро образуется при смешении ТФБН с  $\alpha$ -пиколином [48]. Выходы продуктов (XVI)—(XVIII) соответственно равны 40, 25 и 13%.



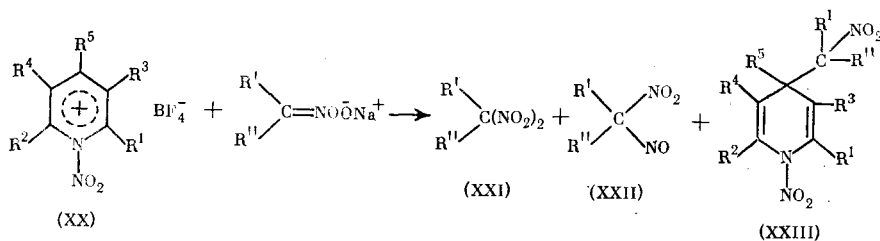
Большой интерес представляет взаимодействие солей нитрония с гетерополярной двойной связью  $C=N$  в солях нитроалканов. Олсен и другие показали, что при нитровании солей 2-нитропропана или нитроциклогексана ТФБН в ацетонитриле образуются гемдинитросоединения [67]:



а)  $M=Li$ , б)  $M=Na$ , в)  $M=K$

Реакция протекает при температуре  $-35 \div -40^\circ C$  и характер ее зависит от природы катиона. При применении литиевой соли (XIXa) выход составляет 35%, натриевой (XIXб) — 25%, а калиевая соль (XIXв) в реакцию не вступает. При нитровании солей нитроалканов наряду с гем-динитросоединениями получают и псевдонитролы  $R^1R^2C(NO)NO_2$ . Выход их в противоположность динитроалканам возрастает при переходе от литиевой соли к калиевой с 5 до 25%.

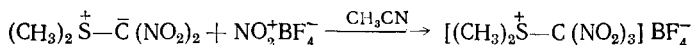
Для нитрования солей мононитропарафинов можно использовать и тетрафторборатные соли N-нитропиридиния [68, 69], очень мягкие нитрующие агенты. Однако нитрование в этом случае осложняется алкилированием N-нитропиридиниевой солью нитроалкана и образованием псевдонитрола (для вторичных нитросоединений):



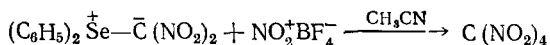
- а)  $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=H$ ; б)  $R^1=R^2=CH_3$ ,  $R^3=R^4=R^5=H$ ;  
 в)  $R^1=R^2=R^4=R^5=H$ ,  $R^3=C_2H_5$ ; г)  $R^1=R^2=R^3=H$ ,  
 $R^4=R^5=CH_3$ ; д)  $R'=CH_3$ ,  $R''=H$ ; е)  $R'=C_2H_5$ ,  $R''=H$ ;  
 и)  $R'=R''=CH_3$ ; к)  $R'R''C$  — циклогексалиден

Степень протекания этих побочных процессов зависит от структуры нитрующего агента. Тетрафторборат N-нитропиридиния (XXa) в реакцию нитрования не вступает; образуется только продукт алкилирования — N-нитро-4(нитроалкил)-1,4-дигидропиридин (XXIIIa, д) — (XXIIIa, и) с выходом 60—85%. Введение заместителей в 4- и 2,6-положения пиридинового цикла (соединения (XXб—в)) способствует образованию псевдонитролов (XXIIи, к) (до 20%) и гем-динитроалканов (XXId—к), выход которых достигает 42%. С производными 3,5-лутидина (XXг) первичные нитроалканы преимущественно образуют продукты алкилирования (XXIIIг, д), а вторичные — гем-динитросоединения (XXIIи, к) с выходом до 56%. Анион 1,1-динитроэтана с солью (XXв) образует только продукт алкилирования (XXIIIв) ( $R'=CH_3$ ,  $R''=NO_2$ ).

Интересным примером нитрования является реакция ТФБН с сульфониальным динитроиллидом с образованием соли триметилсульфония [70]:

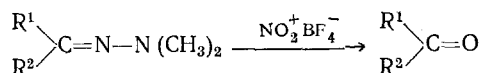


Соединения, содержащие при одном углеродном атоме три нитрогруппы и ониевый катион, ранее не были известны. Подобные производные тринитрометилселенония менее стабильны — все попытки синтеза таких соединений привели к получению тетранитрометана. Формально эту реакцию можно рассматривать как электрофильное замещение у насыщенного атома углерода, несущего нитрогруппы [71]:



ТФБН реагирует с алифатическими, карбоциклическими или ароматическими кетоксимами в присутствии пиридина с образованием соответствующих кетонов [72].

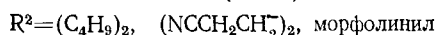
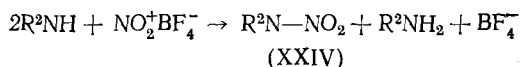
Так же гладко реагирует ТФБН с диметилгидразонами кетонов:



Реакции протекают с высокими выходами и могут служить препаративным методом регенерации кетонов из оксимов и их гидразонов.

#### 4. Нитрование по атому азота

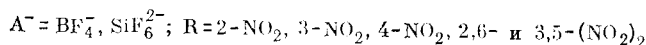
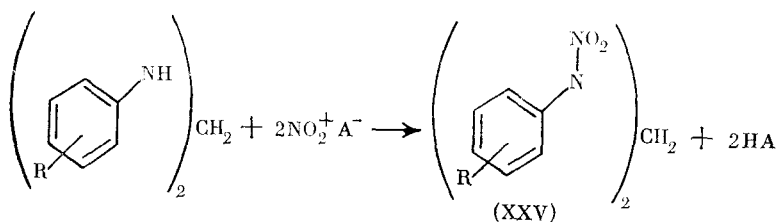
Первые указания на возможность нитрования аминов солями нитрония приведены в работе [1]. Авторы работы [67] нашли, что ТФБН в среде хлористого метилена или ацетонитрила легко реагирует со вторичными аминами с образованием N-нитроаминов (XXIV), выход составляет 50—70%:



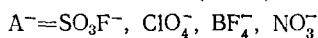
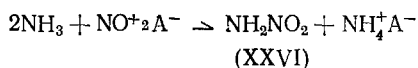
В более позднем исследовании [73] было показано, что нитрование алифатических аминов протекает различно в зависимости от их основности. Амины средней и низкой основности — бис(2-цианоэтил)амин ( $pK_a$  5,25), бис(2,2-динитропропил)амин ( $pK_a$  3,08), бис(2,2,2-тринитроэтил)амин ( $pK_a$  0,05) в среде ацетонитрила или этилацетата нитруются ТФБН до соответствующих N-нитроаминов с выходом 87—98%. Нитрование высокоосновных диалкиламинов ( $pK_a$  11,25—8,70) вопреки данным работы [67] сопровождается частичным восстановлением  $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$  до нитрозонийборфторида и образованием нитрозоаминов. Содержание нитрозоамина в реакционной смеси возрастает с увеличением температуры реакции. Гексафторсиликат нитрония оказался более мягким нитрующим агентом; его применение позволяет значительно уменьшить образование нитрозопроизводных.

Гладко протекает нитрование и жирно-ароматических аминов, причем низкая кислотность среды позволяет практически избежать N-нитро-С-нитроперегруппировки [73].

Солями нитрония впервые удалось пронитровать нестабильные в кислой среде ароматические метиленбисамины и получить N,N'-диарилметилендинитроамины (XXV) с высоким выходом [74]:



Авторы работ [24, 39, 75, 76] исследовали реакции солей нитрония и пятиокси азота с аммиаком и показали, что при температуре жидкого азота образуется нитрамид (XXVI):

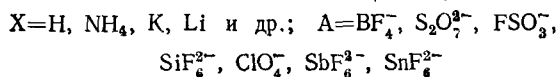
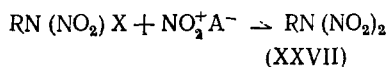


Образование нитрамида обусловлено природой аниона: при переходе от хлорсульфоната нитрония к ТФБН выход возрастает с 8 до 43%.

Первичные алифатические амины при действии солей нитрония превращаются в алкилнитраты (по-видимому, через диазотирование ни-

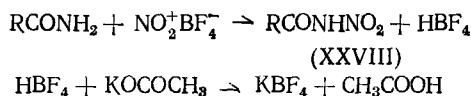
троний-катионом), но из слабоосновного пикрамида был получен N,2,4,6-тетранитроанилин с высоким выходом [67].

Особенно полезными оказались соли нитрония при получении ранее мало доступных N,N-динитроаминов. Было показано [77], что взаимодействие первичных нитроаминов с ТФБН, пиросульфатом, фторсульфонатом, фторсиликатом и другими солями нитрония приводит к образованию N,N-динитроаминов (XXVII):



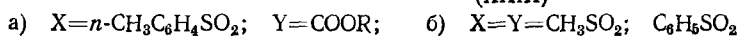
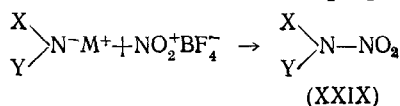
В реакцию легко вступают алифатические и ароматические амины, в том числе и содержащие функциональные группы. По данным авторов лучшие результаты достигаются при нитровании солей нитраминов в среде хлоралканов или ацетонитрила. Однако использование более основных растворителей, таких как простые и сложные эфиры, обеспечивает одинаково высокие выходы как при нитровании свободных нитроаминов, так и их солей [78].

Авторы работы [67] предложили использовать ТФБН в ацетонитриле или хлористом метиле для синтеза первичных нитроамидов (XXVIII):

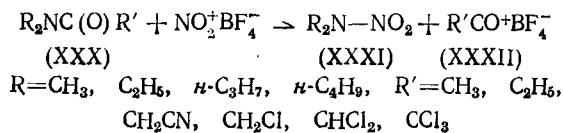


По предложенной методике нитроамиды бензойных или хлоруксусных кислот получались с удовлетворительным выходом, но выход нитрацетамида составлял только 12%. Это объясняется тем, что в указанных растворителях даже в присутствии ацетата калия происходит гидролиз алифатических нитраамидов. Только использование более основных растворителей — этилацетата, 1,4-диоксана или триметилфосфата — позволило получить нитроамиды различного строения с выходом 40—90% [79]. Сукцинимид нитруется ТФБН в этилацетате с выходом 43% [67].

Общий метод получения нитроимидов сульфокислот (XXIX) заключается в реакции ТФБН с солями имидов [80]:

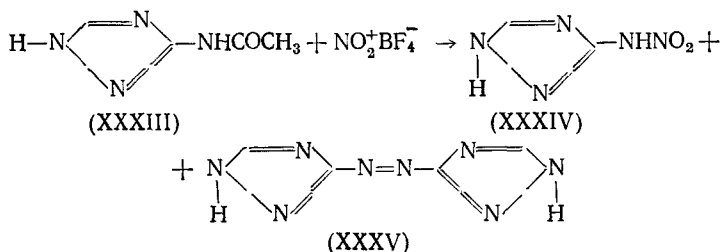


Одним из известных путей получения диалкилнитроаминов является реакция диалкиламидов с азотной кислотой, приводящая к замещению ацильной группы нитрогруппой (реакция нитролиза). Однако при применении азотной кислоты или ее смесей с уксусным ангидридом выход нитроаминов, как правило, невысокий, и только применение системы  $\text{HNO}_3-(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$  позволяет поднять выход до 90% [81]. Препаративно более удобно проводить нитрование диалкиламидов (XXX) солями нитрония [82]. Реакция протекает при 20° С в среде ацетонитрила или сложных эфиров. Диалкилнитроамины (XXXI) образуются с выходом до 90%, а ацильная группа превращается в тетрафторборат ацилия (XXXII):

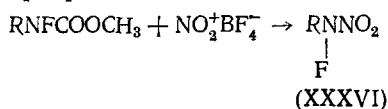


На примере N-ацильного производного 3-амино-1,2,4-триазола (XXXIII) была показана возможность нитролиза вторичных амидов с

образованием соответствующих первичных N-нитроаминов (XXXIV) (наряду с 3,3'-азо-1,2,4-триазолом (XXXV)) [83]:

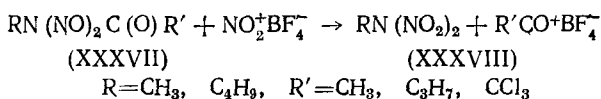


Алкил-N-нитроамины в условиях реакции разлагаются в присутствии выделяющихся минеральных кислот [84]. В реакции нитролиза солями нитрония вступают и амиды, содержащие электроноакцепторные заместители у атома азота. Так, из N-фтораимидов были получены N-фторнитроамины (XXXVI) [85]:

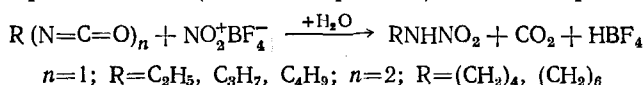


R=Alk

Из N-нитро-N-алкиламидов (XXXVII) с высоким выходом образуются алкил-N,N-динитроамины (XXXVIII) [84]:



Реакция ТФБН с N-алкиламидами изучалась в работах [67, 84] в недостаточно сопоставимых условиях, но тем не менее сравнение полученных данных позволяет заключить, что при низкой температуре ( $-30^\circ\text{C}$ ) *n*-бутилацетамид и этил-*n*-бутилкарбамат в ацетонитриле нитруются до N-нитропроизводных [67], а при более высоких температурах (до  $+10^\circ\text{C}$ ) происходит нитролиз с образованием соответствующих карбоновой кислоты и спирта, а также  $\text{N}_2\text{O}$  [86]. Вопрос о последовательности N-нитрования и расщепления C—N-связи в реакции N-алкиламидов с ТФБН требует дополнительного изучения. Алифатические изоцианаты реагируют с ТФБН в среде этилацетата или ацетонитрила с образованием (после гидролиза) алкилнитроаминов [87]:



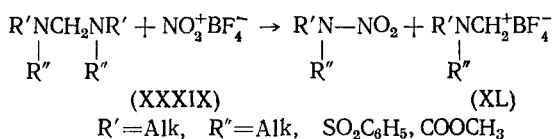
Изучение нитрования ряда N,N-диацилметиламинов показало, что ацетильная группа замещается на нитрогруппу, причем в зависимости от условий и соотношения компонентов образуется метилнитроацетамид или метил-N,N-динитрамин [88]:



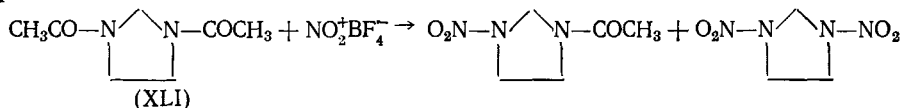
На нитрогруппу можно заместить и метилсульфонильную группу. Тотальная или карбалкокисильная группы в подобную реакцию не вступают.

Направление реакции ТФБН с замещенными метилendiаминами зависит от природы заместителей [88, 89]. Алкил, арилсульфонильные или карбометокисильные производные (XXXIX) претерпевают нитролиз по C—N-связи с образованием замещенных нитроаминов. Такому направлению реакции способствует образование карбоний-имманиевого катиона (XL), стабилизированного благодаря мезомерному эффекту

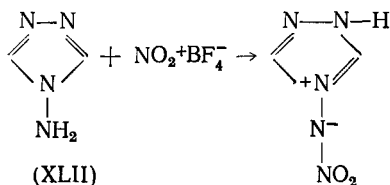
аминного азота.



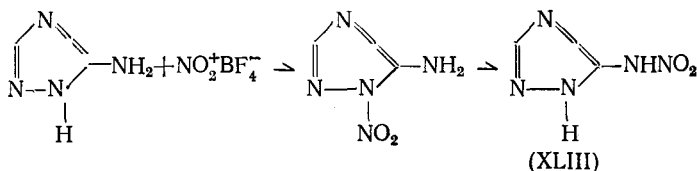
N,N-Диацетилимидазолидин (XLI) подвергается заместительному нитрованию солями нитрония до N-нитро-N'-ацетил или N,N'-динитро-производных:



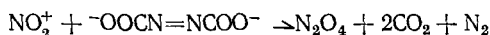
Соли нитрония являются удобным нитрующим агентом для получения N-нитроимидов. 4-Амино-1,2,4-триазол (XLII) реагирует с ТФБН в ацетонитриле с образованием 4-нитроимино-1,2,4-триазола с выходом 65% [90]:



Аналогично нитруется и 1-аминобензимидазол, причем в качестве побочного продукта образуется 1,1'-азо-бензимидазол. 3-Амино-1,2,4-триазол реагирует с ТФБН в ацетонитриле с образованием N-нитротриазола, который перегруппировывается в нитроаминотриазол (XLIII):



Соли нитрония, как и нитрозония, легко реагируют с азодикарбоксилат-анионами по схеме:



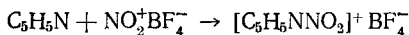
Реакция алкилазодикарбоксилатов зависит от реакционной способности электрофильной частицы. ТФБН, например, реагирует с этиловым эфиром азодикарбоновой кислоты, а более слабый электрофил нитразоний-борфторид в реакцию не вступает.

При взаимодействии ТФБН с азидом лития в ацетонитриле образуется ковалентно построенный азид нитрония, который при температуре выше  $-10^\circ\text{C}$  превращается в закись азота [91]:

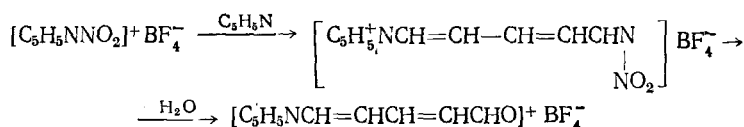


## 5. Нитрование гетероциклических соединений

Возможность нитрования солями нитрония гетероциклических соединений первоначально была показана на примере пиридина [1, 92, 93]:



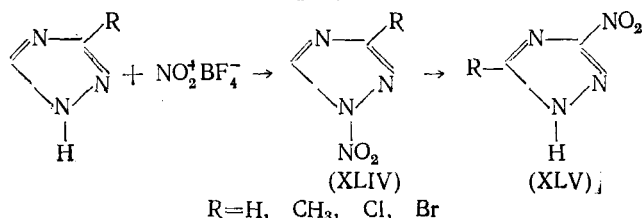
В присутствии избытка пиридина получающаяся соль превращается в производные глютаконового альдегида [92]:



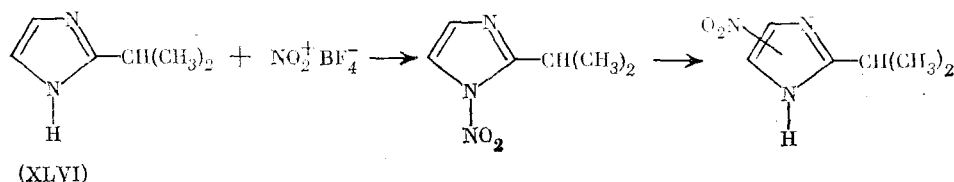
N-нитропиридиновые соли достаточно стабильны, и N—C-миграции нитрогруппы не наблюдается даже при нагревании. С другой стороны, соли алкилнитропиридиния являются «мягкими» нитрующими агентами (см. стр. 504, 508, 514).

Ола и Кун сообщили, что тиофен [1] при нитровании  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  образует нитротиофен с выходом 91%, и при нитровании фурана выход нитрофурана составляет 14%. Нитрованием 6-фенилпиридона-2 тетрафторборатом нитрония получен 3-нитро-6-фенилпиридон-2 с выходом 40% [94].

Как известно, C-нитроазолы трудно получаются прямым нитрованием азотной кислотой. Использование ТФБН в среде ацетонитрила позволило получить ряд 3-замещенных 1,2,4-триазола. Реакция протекает через стадию образования N-нитропроизводного (XLIV), которое изомеризуется в C-нитросоединения (XLV) [95]

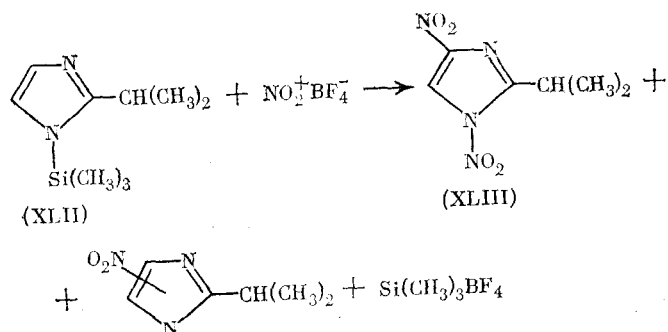


Аналогично, по-видимому, нитруется и 2-изопропилимидазол (XLVI) [96]:

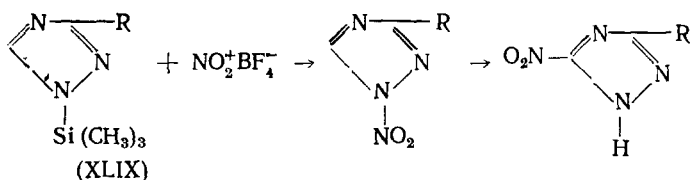


Выход C-нитротриазолов, как правило, невысок вследствие динитрования N-нитросоединений под действием выделяющейся при нитровании борфтористоводородной кислоты.

Была предложена очень интересная модификация метода, исключая выделение кислоты,— использовать для нитрования триметилсилилпроизводные. На примере 1-триметилсилил-2-изопропилимидазола (XLVII) показано, что такой метод позволяет получать ранее недоступные соединения, например 1,4-динитро-2-изопропилимидазола (XLVIII) [96]:

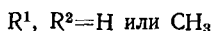
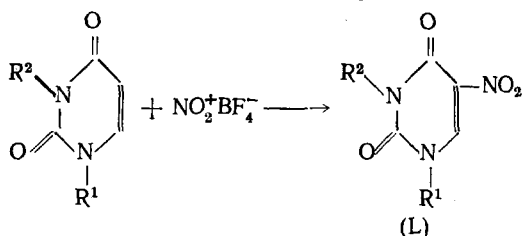


Нитрование N-триметилсилил-1,2,4-триазолов (XLIX) позволяет получать N-нитротриазолы и на их основе — C-нитропроизводные с выходом до 90% [95]:



Несмотря на дополнительные затраты труда на синтез триметилсилильных производных, этот метод наиболее удобен для получения 3(5)нитро-1,2,4-триазолов.

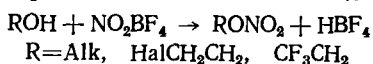
Урацил и его 1-метил- и 1,3-диметилпроизводные с высоким выходом нитруются ТФБН в сульфолане до 5-нитропроизводных (L).



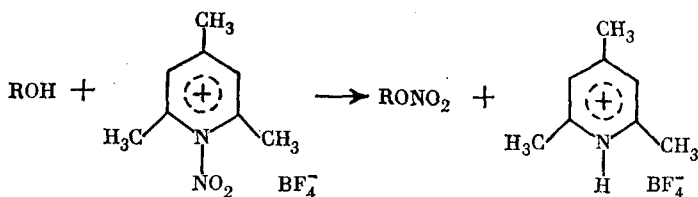
Попытки пронитровать пиримидиновый нуклеозид (2'-деокси-гликозид) при помощи ТФБН, как правило, приводят к разрушению молекулы или к образованию 5-нитроурацила, но соответствующий нуклеотид (5'-монофосфат нуклеозида) нитруется в положение 5-пиримидинового цикла [97].

## 6. Нитрование спиртов и простых эфиров

Алифатические спирты легко нитруются тетрафторборатом нитрония до соответствующих нитратов с выходом 70—90% [98]:

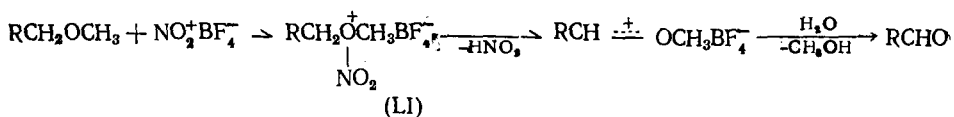


Использование вместо соли нитрония N-нитроколлиндиний-борфторида в ацетонитриле позволяет проводить нитрование спиртов в более мягких, легко контролируемых условиях:



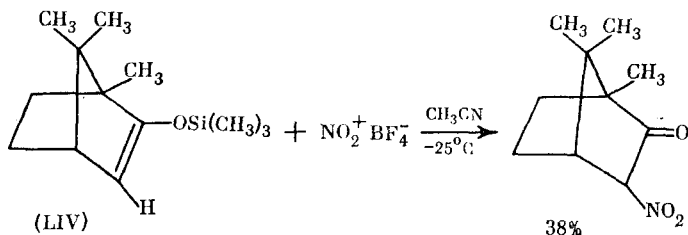
В реакцию вступают алифатические и карбоциклические спирты, причем выход нитратов почти количественный даже при нитровании легко окисляемых диолов и глицерина. На примере бензилового спирта было показано, что реакция достаточно избирательна и позволяет проводить нитрование по атому кислорода, не затрагивая бензольного кольца [99].

Соли нитрония реагируют и по кислороду простой эфирной связи. Образующийся в реакции нитрооксониевый ион (LI) легко, с высоким выходом превращается в соответствующий альдегид или кетон [100].





Особый интерес представляет нитрование солями нитрония производных енолов-винилокисиланов (LII) — (LIV), которое приводит к обычно труднодоступным  $\alpha$ -нитрокетонам [101]:

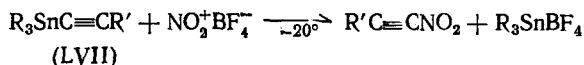


## 7. Реакции солей нитрония с элементоорганическими и комплексными соединениями

$$R-S-R' + NO_2^+ \rightleftharpoons \left[ R-\overset{\text{NO}_2}{\underset{|}{S}}-R' \right]^+ \rightarrow \left[ R-\overset{\text{ONO}}{\underset{|}{S}}-R' \right]^+ \rightleftharpoons R-\overset{\text{O}}{\underset{|}{S}}-R' + NO^+$$

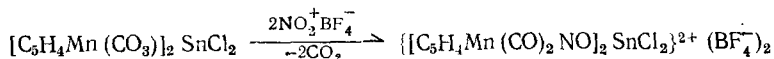
(LV)                      (LVI)

Оловоорганические соединения, например триметилстанилацетилены (LVII), вступают с солями нитрония в реакцию заместительного нитрования с образованием нитроацетиленов [103]

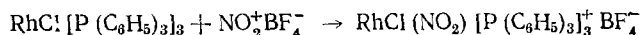
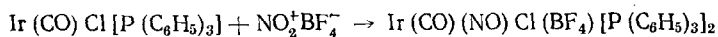


515

Ферроцен- (трифенилфосфин)-золото реагирует с ТФБН с образованием сложной смеси продуктов: ферроцена, диферроценила, борфторида [ферроцен- (трифенилфосфин)-золото] трифенилфосфин золота [104]. Реакция дицимантренил-дихлорстаннана с ТФБН сопровождается восстановлением последнего [103] и протекает по схеме:



Нитрозокомплексы образуются также при взаимодействии комплексов переходных металлов платиновой группы с ТФБН [105, 106]



Восстановление соли нитрония до  $NO^+$  наблюдается и в реакции ТФБН с азотсодержащими комплексами Fe(II) и Co(II) [105].

#### IV. О МЕХАНИЗМЕ НИТРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Круг работ, посвященных кинетике и механизму нитрования солями нитрония, достаточно широк. Все они посвящены изучению нитрования ароматических углеводородов, причем абсолютные скорости реакции измерены лишь на примере дезактивированных субстратов, содержащих нитрогруппы в ароматическом кольце, таких как нитробензол [32, 40, 41], нитротолуолы, 1,3-динитробензол, 2,4- и 2,6-динитротолуолы [41]. В этих работах нитрование солями нитрония проводилось в основном в кислотах (серной, фтористоводородной, метансульфоновой), и было доказано, что нитрование солями нитрония в таких средах протекает аналогично нитрованию азотной кислотой. Нитрующая активность растворов соли нитрония в ацетонитриле [40] и нитрометане [41] гораздо выше, чем у азотной кислоты.

Измерение абсолютных значений скоростей нитрования бензола и алкилбензолов солями нитрония оказалось невозможным даже методом остановленной струи, так как не удалось найти достаточно быстрого способа торможения реакции [107]. Поэтому все эксперименты по нитрованию бензола и алкилбензолов проводились конкурентным методом, разработанным Ингольдом [108, 109].

Процессы нитрования растворами солей нитрония и азотной кислотой наиболее резко различаются по соотношению скоростей нитрования бензола и толуола. Как известно, соотношение скоростей нитрования толуола ( $K_T$ ) и бензола ( $K_6$ ) растворами азотной кислоты равно 25 [110, 108]. При конкурентном нитровании солями нитрония было получено соотношение  $K_T/K_6=1,67$ , причем с увеличением температуры от 25 до 55°С отношение скоростей приближается к единице ( $K_T/K_6=1,13$ ) [111]. Относительная скорость зависит также от природы аниона в соли нитрония и от растворителя [47]. В случае нитрования N-нитро-2,6-диметил-4-метоксипиридиний-борфторидом значение  $K_T/K_6$  составляет 44,5 [48].

Резкое снижение чувствительности к природе субстрата при нитровании солями нитрония (уменьшение субстратной селективности) обусловлено, по-видимому, увеличением реакционной способности и связанного с ним снижения ориентирующего влияния заместителя, т. е. соотношение образующихся орто—пара-изомеров при нитровании толуола должно приближаться к статистическому (2 : 1). Такая ситуация наблюдается например, при свободно-радикальном нитровании двуокисью азота, где низкая субстратная селективность ( $K_T/K_6=2,6$ ) сопровождается, как и следовало ожидать, уменьшением позиционной селективности (37,2% орто, 38,1% мета- и 24,7% пара-изомера) [107].

Принципиальная новизна данных Ола по нитрованию солями нитрония заключалась в том, что при резком уменьшении субстратной селективности авторы получили почти такое же соотношение изомеров, как

при нитровании азотной кислотой. Эти два результата — снижение субстратной селективности при сохранении позиционной — было весьма трудно согласовать.

В настоящее время принято считать, что реакция электрофильного замещения в ароматическом ряду (в том числе нитрование растворами азотной кислоты) проходит через стадии образования  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексов [108, 110, 112, 113]. В начале  $\pi_1$ -комплекс превращается в  $\sigma$ -комплекс, который затем переходит в  $\pi_2$ -комплекс и наконец в продукт реакции. Лимитирующей стадией процесса является образование  $\sigma$ -комплекса, о чем, в частности, свидетельствует корреляция между основностью аренов (определяющей стабильность  $\sigma$ -комплексов) и скоростью реакций электрофильного замещения [110, 113, 114, 115]. Энергетический профиль реакции изображен на рис. 1.

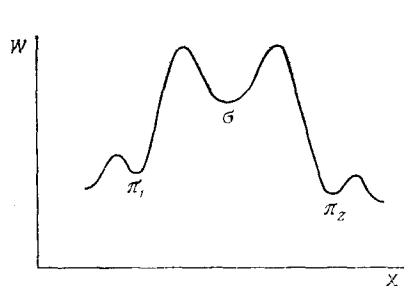


Рис. 1

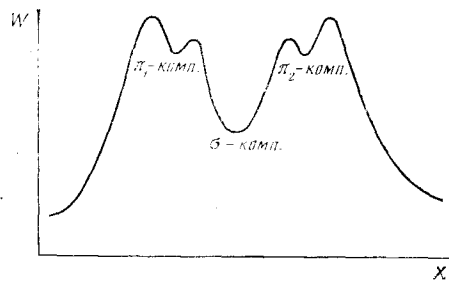


Рис. 2

Рис. 1. Энергетический профиль реакции электрофильного замещения;  $W$  — энергия,  $X$  — координата реакции

Рис. 2. Энергетический профиль реакции нитрования солями нитрония:  $ArH + NO_2^+ \rightarrow ArNO_2 + H^+$ ;  $\pi_1$ -комплекс —  $ArH \dots NO_2^+$ ,  $\pi_2$ -комплекс —  $H^+ \dots ArNO_2$ ,  $\sigma$ -комплекс —  $ArHNO_2^+$

В случае нитрования солями нитрония Ола обнаружил, что скорости реакции значительно лучше коррелируются со стабильностью  $\pi$ -комплекса [1, 41, 116, 117]. Это побудило авторов предположить, что в случае нитрования солями нитрония стадией, определяющей скорость реакции, является образование не  $\sigma$ -комплекса, а  $\pi$ -комплекса (рис. 2). Для теории ароматического замещения такая концепция является весьма необычной.

Ола также считает, что в отличие от нитрования растворами азотной кислоты, при котором  $\pi$ -комплекс возникает при взаимодействии с электронной системой кольца в целом, соли нитрония образуют направленный  $\pi$ -комплекс, где нитроний-катион ориентирован на углеродный атом с наибольшей электронной плотностью. Поэтому при превращении  $\pi$ -комплекса во внутренний  $\sigma$ -комплекс не требуется больших затрат энергии и достигается преимущественная орто — пара-ориентация. Субстратная селективность нитрования низка, так как  $\pi$ -электронная плотность ароматических соединений мало зависит от числа алкильных групп [112].

Предложенная Ола интерпретация экспериментальных данных вызвала критику со стороны ряда исследователей [34, 108, 110, 118—120]. Авторы работы [119] поставили под сомнение надежность найденных значений соотношений  $K_\pi/K_\sigma$ . Они обнаружили, что при конкурентном нитровании пары бензол — толуол значение отношения  $K_\pi/K_\sigma$  зависит от диэлектрической постоянной ( $\epsilon$ ) растворителя и изменяется от 2,15—2,31 для  $CCl_4$  ( $\epsilon=2,23$ ) до 16,3—19,7 для  $CH_3NO_2$  ( $\epsilon=35$ ), т. е. от величины, близкой к полученной Ола, до обычных значений для растворов азотной кислоты. Однако работа [119] все же не объясняет низкую субстратную селективность при нитровании ТФБН (в том же нитрометане). Кроме того, на результаты работы [119], возможно, по-

влияла гетерогенность системы, так как азотная кислота очень плохо растворима в  $\text{CCl}_4$  и алифатических углеводородах.

Авторы работы [121] нашли, что конкурентное нитрование ТФБН в сульфолане дает различные значения относительных скоростей для бинарных (толуол — бензол) и четверных (бензол, толуол, хлорбензол, фторбензол) смесей. Авторы высказали предположение, что реакция нитрования солями нитрония не является полностью кинетически контролируемой, и это могло быть причиной «аномальных» результатов, полученных Ола и сотрудниками.

Сомнения в обоснованности применения конкурентного метода для изучения относительной реакционной способности высказывал автор работы [122]. На примере нитрования пары толуол — бензол ТФБН в сульфолане он показал, что отношение  $K_7/K_6$  растет с увеличением эффективности перемешивания, концентрации углеводородов в растворе, а также с уменьшением концентрации ТФБН. При определенных условиях отношение  $K_7/K_6$  достигает величины 25—30, т. е. значений, соответствующих реакционной способности при нитровании растворами азотной кислоты. Однако позже было показано [107], что эти результаты обусловлены взаимодействием ТФБН с примесями, содержащимися в растворителе.

При нитровании дуrolа (1,2,4,5-тетраметилбензола) растворами гексафторфосфата нитрония в нитрометане выход динитродуrolа в 8—10 раз больше, чем мононитродуrolа. В случае же более эффективного смешения реагентов преобладает мононитродуrol [34]. Эти факты свидетельствуют о том, что реакция по существу протекает уже при смешении компонентов и потому определяющими скорость и состав продуктов являются процессы массопередачи. Нитрование пентаметилбензола протекает с такой большой скоростью, что процесс лимитируется только скоростью смешения компонентов [118, 123]. Роль смешения компонентов подтверждается нитрованием дибензила в сульфолане, основным продуктом этой реакции является симметричный динитробензил даже при недостатке соли нитрония [124, 125, 126]. Итак, в солях нитрония активность  $\text{NO}_2^+$  настолько высока, что в процессе нитрования резко возрастает роль массопередачи, и тем сильнее, чем выше реакционная способность субстрата. Исследования кинетики гетерогенного нитрования ТФБН методом «вращающегося диска» ряда субстратов [127] показало, что если нитрование бензола протекает в кинетической области, то толуол уже нитруется в смешанной области, а для еще более реакционноспособных ксилола и мезителена кинетика нитрования определяется только диффузионными процессами. Как и следовало ожидать, условия массопередачи сказываются на субстратной селективности и не влияют на позиционную [120, 128, 129].

Таким образом, при нитровании солями нитрония в месте смешения реагентов наблюдается столь быстрое падение концентрации более реакционноспособного участка реакции, что он не может достаточно быстро подводиться с помощью диффузии, и поэтому второй партнер реагирует быстрее, чем это отвечает соотношению их концентраций, т. е. оказывается будто бы более реакционноспособным. Подобный макроскопический диффузионный эффект в принципе можно устранить быстрым перемешиванием и использованием очень низкой концентрации более реакционноспособного субстрата [110, 122, 126]. Кроме этого в системе возможно появление другого диффузионного эффекта — микроскопического, сущность которого заключается в том, что определяющим скорость реакции процессом становится не образование реакционного  $\sigma$ -комплекса, а столкновение партнеров. Авторы работ [110, 126, 130—133] показали, что скорость нитрования алкилбензолов азотной кислотой в различных средах ограничивается числом столкновений нитроний-катиона с ароматическим углеводородом, т. е. существует предел реакционной способности субстрата, выше которого введение активирующих заместителей в кольцо уже не приводит к увеличению скорости реакции. Характерно, что в условиях, близких к максимальной

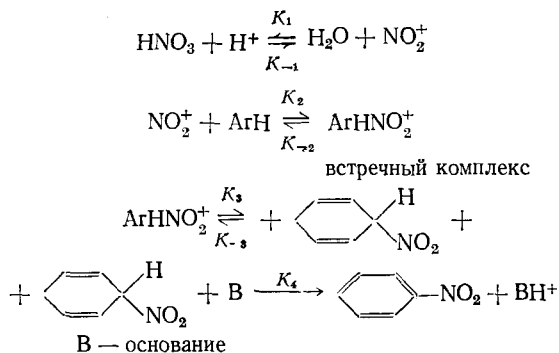
скорости процесса, получаются и низкие значения селективности субстратов. Авторы считают, что и в случае очень быстрых реакций нитрования алкилбензолов солями нитрония скорость реакции также лимитируется скоростью столкновения с субстратом, поэтому получаются такие низкие значения субстратной селективности. Диффузионные эффекты наблюдались помимо нитрования также при хлорировании и бромировании [134].

В более поздних исследованиях [41, 116, 117] Ола признал, что кинетика нитрования бензола и алкилбензолов определяется скоростью столкновений. Тем не менее он продолжает считать, что механизм нитрования высоко реакционноспособных соединений (бензол и алкилбензолы) и дезактивированных субстратов, таких как нитробензол, нитро- и динитротолуолы, различны. Соединения с высокой реакционной способностью имеют «раннее» переходное состояние, напоминающее ароматическое соединение ( $\pi$ -комплекс). При этом обычно обнаруживается низкая субстратная селективность (от 27 до 1) и высокое (в интервале 1—2) соотношение *орто* — *пара*-изомеров. Малореакционноспособные соединения (нитробензол, *о*- и *п*-нитротолуол, 2,4- и 2,6-динитротолуол и т. п.) имеют «поздние» переходные состояния, напоминающие  $\sigma$ -комплекс. Для таких соединений характерна высокая субстратная селективность (например, соотношение скоростей нитрования нитротолуолов и нитробензола  $K_{нт}/K_{нб}$  составляет 100—500 и более при низком отношении *орто* — *пара*-изомеров (0,3 ÷ 0,8).

По Дьюару [135, 136] «раннее» переходное состояние в значительной мере еще сохраняет ароматический характер и во многом сходно с невозмущенной ароматической системой: связь с электрофилом еще слаба. Реакция сильного электрофильного агента будет высокоэкзотермичной, поэтому следует ожидать относительной стабильности промежуточного соединения и его заметного отличия от переходного состояния, которое по постулату Хэммонда [137] для такого случая должно быть сходно с реагирующими веществами; чем выше реакционная способность электрофила, тем меньше будут влияния структуры субстрата.

Шефилд с сотрудниками отвергают концепцию Ола о «раннем» и «позднем» переходном состоянии [126, 138] и, как уже отмечалось, низкую субстратную селективность объясняют тем, что скорость нитрования лимитируется диффузионным процессом образования «встречного комплекса»  $AgH \cdot NO_2^+$ . В образовании такого комплекса участвует ароматическая молекула как целое, а не какой-то один ее углеродный атом [126, 130, 138].

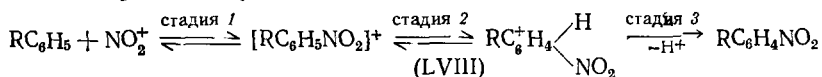
Аналогичных взглядов придерживается автор работы [139], который считает, что в настоящее время нет данных, позволяющих интерпретировать «встречный комплекс» Шефилда как ориентированный  $\pi$ -комплекс. Автор предлагает следующую схему реакции нитрования ароматических соединений:



Однако, как отмечается в работе [126], понятие «встречного комплекса», заимствованное Шефилдом из теории диффузии, некоторым образом похоже на понятие «ориентированный  $\pi$ -комплекс» Ола. Особенно четко это проявляется в работе [138], где утверждается необхо-

димось включения в схему механизма нитрования интермедиата, предшествующего  $\sigma$ -комплексу. Образование такого интермедиата, т. е. «встречного» комплекса, является определяющей скоростью диффузионной стадией, а его перегруппировка в  $\sigma$ -комплекс определяет состав продуктов.

Ола в последних работах [140, 141] также считает, что достижению  $\sigma$ -комплекса предшествуют две стадии:



При этом стадия 1 определяет общую скорость реакции и ответственна за субстратную селективность, а стадия 2 ответственна за позиционную селективность, т. е. за распределение изомеров при нитровании. Именно наличием этих двух стадий автор объясняет факт существования высокой позиционной селективности при очень низкой субстратной селективности в случае нитрования высокореакционноспособных ароматических углеводородов солями нитрония. Природа интермедиата (LVIII) выяснена и Ола считает, что это может быть  $\pi$ -комплекс, «встречный комплекс» Шефилда или даже радикальная пара  $\text{NO}_2$  и  $\text{ArH}^+$ , существование которой постулировалось для ароматических углеводородов с высокой электронной плотностью [142]. Сближение позиций Ола и Шефилда очевидно.

Более сложным является вопрос о положении переходного состояния на координате реакции, т. е. определение стадии, которая ответственна в реакции нитрования солями нитрония за образование  $\pi$ - или  $\sigma$ -комплекса. Разногласия Ола и Шефилда в этом вопросе вытекают, по-видимому, из различного толкования уравнения Гаммета и постулата Хэммонда. Автор работ [143, 144] считает, что совершенно недопустимо использовать величину реакционной константы в качестве характеристики соотношения селективность — реакционная способность, выведенного из постулата Хэммонда. Найденные Ола большие колебания селективности являются следствием неточности конкурентного метода при увеличении скорости реакции. Автор [144] отмечает, что принцип селективности подразумевает выполнимость изокINETического соотношения, однако пропорциональность между энтальпией и свободной энергией соблюдается далеко не всегда. Во многих случаях постулат Хэммонда не выполняется, т. е. нельзя считать справедливым, что реакционная константа  $\rho$  всегда точно отражает характер переходного состояния. Автор считает, что постулат Хэммонда недостаточно обоснован для реакций электрофильного замещения и выводы, обычно связанные с величинами  $\rho$ , определяемыми по уравнению Гаммета, полностью противоположны тем, которые следуют из постулата Хэммонда. Если с помощью уравнения Гаммета делается попытка определить природу переходного состояния данной реакции на основании изменения скорости реакции при различных заместителях, то из постулата Хэммонда следует, что характер переходного состояния сам изменяется от скорости процесса.

Очевидно, что уточнение разногласий по поводу интерпретации уравнения Гаммета и постулата Хэммонда выходит за рамки настоящего обзора.

Новые выводы и полемика по поводу реакции нитрования и других реакций электрофильного ароматического замещения, механизм которых после работы [108] казался строго доказанным и понятным, показывают, что исследования в данном направлении должны быть продолжены, причем обработку и интерпретацию экспериментальных данных следует проводить особенно тщательно, учитывая вклад диффузионных процессов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Olah G. A., Kuhn S. J. *Friedel-Crafts and Related Reactions*, v. 3, Ed. Olah G. A. New York: Interscience, 1964, ch. 43.
2. Hantzsch A. Ber., 1925, B. 58, S. 958.

3. Goddard D. R., Hughes E. D., Ingold C. K. J. Chem. Soc., 1950, p. 2559.
4. Goddard D. R., Hughes E. D., Ingold C. K. Nature, 1946, v. 158, p. 480.
5. Gordon W. E., Spinks J. W. T. Canad. J. Research, 1940, v. 18B, p. 358.
6. Schmeisser M., Fink W. Angew. Chem., 1957, v. 69, p. 780.
7. Schoenfelder C. W., Cohen M. S. Пат. США 3244474 (1964); С. А., 1966, v. 64, 17096.
8. Fiskin E. A., Wilson H. W. Пат. США 3842162 (1973); РЖХим., 1975, 19Л 134.
9. Brown R. A., Fetterman D. S. Пат. США 3186790 (1965); С. А., 1965, v. 63, 3931.
10. Lakritz J., Lowett J. R. Пат. США 3558456 (1971); С. А., 1971, v. 74, 77933.
11. Seel F., Norgadi J., Rosse R. Z. anorg. allgem. Chem., 1952, B. 269, S. 197.
12. Woolf A. A., Emeleus H. J. Chem. Soc., 1950, p. 1050.
13. Woolf A. A., Emeleus H. J. Ibid., 1950, p. 1053.
14. Woolf A. A., Emeleus H. J. Chem. Ind., 1953, p. 868.
15. Clark H. C., Emeleus H. J. J. Chem. Soc., 1958, p. 190.
16. Aynsley E. E., Hetherington G., Robinson P. L. Ibid., 1954, p. 1119.
17. Gechman J. P., Ogle P. R. Inorg. Chem., 1963, v. 2(3), p. 1012.
18. Holleway J. H., Sedy H. J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, v. 30(2), p. 473.
19. Robinson P. L., Westland G. L. J. Chem. Soc., 1956, p. 4481.
20. Schmeisser M., Elisher E. Naturforsch. Z., 1952, B. 7b, S. 583.
21. Olah G. A., Kuhn S. J., Mlinko A. J. Chem. Soc., 1956, p. 4257.
22. Kuhn S. J., Olah G. A. J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 4564.
23. Olah G. A., Kuhn S. J. Org. Syn., 1967, v. 47, p. 56.
24. Vast P. Rev. Chim. Miner., 1970, t. 7(4), p. 757.
25. Kuhn S. J. Canad. J. Chem., 1962, v. 40, p. 1660.
26. Kuhn S. J. Ibid., 1967, v. 45, p. 3207.
27. Ягупольский Л. М., Малетина И. И., Орда В. В. Ж. орг. химии, 1974, т. 10, с. 2226.
28. Coon C. L., Blucher W. G., Hill M. E. J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 4243.
29. Yarbo S. K., Nofle R. E., Fox W. B. J. Fluor. Chem., 1975, v. 6, p. 187.
30. Гук Ю. В., Легостаева Е. К., Лебедев Б. А., Гидаспов Б. В., Ж. прикл. химии, 1978, т. 51, с. 2602.
31. Olah G. A., Kuhn S. J. J. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 4564.
32. Kilpatrick M. I., Kilpatrick M., Jones J. G. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 2248.
33. Одохненко С. С., Федоров Ю. А. Деп. в ВНИИТИ АН СССР, № 3466—75, 1975.
34. Olah G. A., Kuhn S. J., Flood S. H., Evans J. C. J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 3687.
35. Hanna S. B., Hunziker E., Saito T., Zollinger H. Helv. Chim. Acta, 1969, v. 52, p. 1537.
36. Шумахер И. В кн.: Перхлораты: свойства, производство и применение. М.: ГХИ. 1963, с. 77.
37. Cook D., Kuhn S. J., Olah G. A. J. Chem. Phys., 1960, v. 33, p. 1669.
38. Маршалл М. Д., Льюис Л. Л. В кн.: Современная химия ракетных топлив, М.: Атомиздат, 1972, с. 87.
39. Barbes H., Vast P. Rev. chim. miner., 1971, t. 8, p. 851.
40. Cigecio L. L., Marcus R. A. J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 1838.
41. Olah G. A., Lin H. C. Ibid., 1974, v. 96, p. 349.
42. Olah G. A., Kuhn S. J. Chem. Ind., 1956, p. 98.
43. Schiemenz G. P., Röhlk K. Chem. Ber., 1971, B. 104, S. 1219.
44. Olah G. A., Kuhn S. J. J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 1076.
45. Децина А. Н., Маматюк В. И., Коптюг В. А. Изв. АН СССР. сер. хим. 1973, с. 263.
46. Hunziker E., Penton J. R., Zollinger H. Helv. Chim. Acta, 1971, v. 54, p. 2043.
47. Olah G. A., Kuhn S. J. J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 3684.
48. Cupas G. A., Pearson B. L. Ibid., 1968, v. 90, p. 4742.
49. Olah G. A., Lin H. C. Ibid., 1971, v. 93, p. 1259.
50. Ола Д. В кн.: Реакционная способность в пути реакций. Ред. Г. Клопман, М.: Мир, 1977, с. 262.
51. Burnelle L., Beaudowin P., Schaad L. J. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 2240.
52. Bach R. D., Holubka J. W., Badger R. C., Rajan S. Y. J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 4416.
53. Walborsky H. M., Baum M. E., Yossef A. A. Ibid., 1961, v. 83, p. 988.
54. Goering H. L., Sloan M. F. Ibid., 1961, v. 83, p. 1397.
55. Bach R. D., Holubka J. W., Taaffee T. H. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 35.
56. Olah G. A., Quinn H. W., Kuhn S. J. J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 426.
57. Olah G. A., Schilling P., Westerman P. W., Lin H. C. Ibid., 1974, v. 96, p. 3581.
58. Scheinbaum M. L., Dines M. J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 3641.
59. Смит В. А., Семеновский А. В., Кучеров В. Ф., Криммер М. З., Любинская О. В., Чернова Т. Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, с. 1681.
60. Smiit W. A., Semenovskiy A. V., Kucheroov V. F., Chernova T. N., Krimer M. Z., Lubinskaya O. V. Tetrahedron Letters, 1971, p. 3107.
61. Мурсакулов И. Г., Гусейнов М. М., Смит В. А., Талыбов А. Г., Зефиоров Н. С. Ж. орг. химии, 1977, т. 13, с. 1121.
62. Мурсакулов И. Г., Талыбов А. Г., Гусейнов М. М., Смит В. А. Там же, 1979, т. 15, с. 95.
63. Сперанский Е. М., Берестовитская В. М., Перекалин В. В., Гуккель В. А. XXVI Герценовские чтения. Химия. Научные доклады, вып. 2, Ленинград, 1973, с. 79.
64. Злотин С. Г., Краюшкин М. М., Севостянова В. В., Новиков С. С. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 2362.
65. Злотин С. Г., Краюшкин М. М., Севостянова В. В., Новиков С. С. Там же, 1977, с. 2286.

66. Талыбов А. Г., Мурсакулов И. Г. Азерб. хим. ж., 1978. № 3, с. 64.
67. Олсен Р. Е., Фиш Д. В., Хамель Э. Е. В кн.: Современная химия ракетного топлива. М.: Атомиздат, 1972, с. 55.
68. Онищенко А. А., Шерникова Т. В., Лукьянов О. А., Тартаковский В. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 2342.
69. Онищенко А. А., Шерникова Т. В., Лукьянов О. А., Тартаковский В. А. Там же, 1976, с. 2530.
70. Шевелев С. А., Семенов В. В., Файнзильберг А. А. Там же, 1977, с. 2530.
71. Шевелев С. А., Семенов В. В., Файнзильберг А. А. Там же, 1978, с. 1091.
72. Olah G. A., Ho T. L. Synthesis, 1976, p. 610.
73. Илюшин М. А., Голод Е. Л., Гидаспов Б. В. Ж. орг. химии, 1977, т. 13, с. 11.
74. Илюшин М. А., Гук Ю. В., Голод Е. Л., Фролова Г. М., Гидаспов Б. В. Там же, 1979, т. 15, с. 103.
75. Vast P., Heubel J. Compt. rend., 1967, t. 864c, S. 1697.
76. Vast P., Heubel J. Ibid., 1965, t. 260, S. 5799.
77. Англ. пат. 1126591 (1968); пат. США 3428667 (1969); С. А., 1969, v. 70, 67584.
78. Лебедев Б. А., Илюшин М. А., Андреев С. А., Гидаспов Б. В. Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 2055.
79. Андреев С. А., Лебедев Б. А., Целинский И. В. Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 2513.
80. Лукьянов О. А., Козлова И. К., Тартаковский В. А. Тезисы VI Всесоюз. совещания по химии нитросоединений. М., 1977, с. 68.
81. Robson J. H. J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 107.
82. Андреев С. А., Новик Л. А., Лебедев Б. А., Целинский И. В., Гидаспов Б. В. Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 240.
83. Певзнер М. С., Кулибабина Т. Н., Поварова Н. А., Килина Л. В. Химия гетероцикл. соед., 1979, с. 1132.
84. Андреев С. А., Лебедев Б. А., Колдобский Г. И., Целинский И. В., Гидаспов Б. В. Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 907.
85. Grauskas V. Пат. США 3300181 (1968); С. А., 1968, v. 69, 35406.
86. Андреев С. А., Лебедев Б. А., Целинский И. В. Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 909.
87. Чередищенко Л. В., Лебедев Б. А., Гидаспов Б. В. Там же, 1978, т. 14, с. 735.
88. Лукьянов О. А., Мельникова Т. Г., Серегина Н. М., Тартаковский В. А. Тезисы VI всесоюз. совещания по химии нитросоединений, М.: 1977, с. 33.
89. Лукьянов О. А., Серегина Н. М., Тартаковский В. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 225.
90. Katritzky A. B., Mitchell J. W. J. Chem. Soc., Perk. I, 1973, p. 2624.
91. Doyle M. P., Whitefleet J. A. L., Debruyne D. J., Wierenge W. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 494.
92. Olah G. A., Olah J. A., Overchuk N. A. J. Org. Chem., 1966, v. 30, p. 3373.
93. Jones J. Tetrahedron Letters, 1964, p. 2177.
94. Шушерина Н. П., Лихоманова Г. И. Химия гетероцикл. соед., 1972, с. 1374.
95. Певзнер М. С., Кулибабина Т. Н., Иоффе С. Л., Маслина И. А., Гидаспов Б. В., Тартаковский В. А. Там же, 1979, с. 550.
96. Glass R. S., Blount J. F., Batler D. Canad. J. Chem., 1972, v. 50, p. 3472.
97. Guang-Fu Huang, Torrence P. F. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 3821.
98. Olah G. A., Noszko L., Kuhn S. J., Szelke M. Chem. Ber., 1956, B. 89, S. 2374.
99. Olah G. A., Narang S. C., Pearson R. L., Cupas C. A. Synthesis, 1978, p. 452.
100. Ho T. L., Olah G. A. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 3097.
101. Шварц И. И., Яковенко В. Н., Краюшкин М. М., Новиков С. С., Севостьянов В. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 1674.
102. Olah G. A., Gupta B. G., Narang S. C. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 5317.
103. Несмеянов А. Н., Толстая Т. И., Корольков В. В. Докл. АН СССР, 1978, т. 241, p. 1103.
104. Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А., Бакова Т. В., Смылова Е. И., Гриндберг К. И., Несмеянов А. Н. Там же, 1972, т. 206, с. 883.
105. Rabinovitz H. N., Karlin K. D., Lippard S. J. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 1420.
106. Reed J. J. Inorg. Nucl. Chem., 1976, v. 38, p. 2239.
107. Olah G. A., Overchuk N. A. Canad. J. Chem., 1965, v. 43, p. 3279.
108. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М., Мир. 1973.
109. Ingold C. K., Shaw F. R. J. Chem. Soc., 1927, p. 2918.
110. Hoggett J. G., Moodie R. B., Penton J. R., Schofield K. Nitration and Aromatic Reactivity. Cambridge: Cambridge University Press, 1971.
111. Olah G. A., Kuhn S. J., Flood S. H. J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 4571.
112. Берлинер Э. В кн.: Современные проблемы физич. орг. химии, М.: Мир, 1967, с. 444.
113. Ridd J. H. In: Studies of Chemical Structure and Reactivity, ch. 7, London, Inc., 1966.
114. Rys P., Skrabal P., Zollinger H. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1972, v. 11, p. 874.
115. Nelson K. L., Brown H. C. In: The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons, v. 3. New York: Reinhold Publ. Corp., 1955, p. 465.
116. Olah G. A., Lin H. C. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 2892.
117. Olah G. A. Acc. Chem. Res., 1971, v. 4, p. 240.
118. Hunziker E., Penton J. R., Zollinger H. Helv. Chim. Acta, 1971, v. 54, p. 2043.
119. Sikiuchi S., Hirose A., Kato S., Matsai K. Bull. Chem. Soc. Japan., 1973, v. 46, p. 646.
120. Pfister F., Rys P., Zollinger H. Helv. Chim. Acta, 1975, v. 58, p. 2093.
121. Ritchie C. D., Win H. J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 3093.
122. Tolgyesi W. S. Canad. J. Chem., 1965, v. 43, p. 243.



123. Zollinger H. Tetrahedron Letters, 1965, p. 1739.
124. Christy P. F., Ridd J. H., Stears N. D. J. Chem. Soc., B, 1970, p. 797.
125. Ridd J. H., Gastaminza A. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, p. 813.
126. Ridd J. H. Acc. Chem. Res., 1971, v. 4, p. 248.
127. Гук Ю. В., Голод Е. Л., Гудачнов Б. В. Ж. орг. химии, 1977, т. 13. с. 17.
128. Nabholz F., Ris P. Helv. Chim. Acta, 1977, v. 60, p. 2937.
129. Rys P. Ibid., 1975, v. 58, p. 2074.
130. Coombes R. G., Moodie R. B., Schofield K. J. Chem. Soc., B., 1968, p. 800.
131. Hoggett J. G., Moodie R. B., Schofield K. Ibid., 1969, p. 1.
132. Hoggett J. G., Moodie R. B. Chem. Commun., 1969, p. 605.
133. Hartshorn S. R., Moodie R. B., Schofield K. J. Chem. Soc., B., 1971, p. 2447.
134. Caille S. Y., Corriu J. P. Chem. Commun., 1967, p. 1251.
135. Dewar M. J. S., Mole T., Warford E. W. T. J. Chem. Soc., 1956, p. 3581.
136. Dewar M. J. S., Mole T. Ibid., 1957, p. 342.
137. Hammond G. S. J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 334.
138. Moodie R. B., Schofield K., Weston J. B. Chem. Commun., 1974, p. 382.
139. Stock L. M. In: Progress in Physical Organic Chemistry, v. 12. Ed. Taft R. W. Interscience Publ., 1976, p. 21.
140. Olah G. A., Lin H. C., Plah J. A., Narang S. C. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1978, v. 75, p. 545.
141. Olah G. A., Lin H. C., Olah J. A., Narang S. C. Ibid., 1978, v. 75, p. 1045.
142. Perrin C. L. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 5516.
143. Johnson C. D., Schofield K. Ibid., 1973, v. 95, p. 1270.
144. Джонсон К. Уравнение Гаммета. М.: Мир, 1977.

Ленинградский технологический  
институт имени Ленсовета