

УДК 547.1

© 1990 г.

ВВЕДЕНИЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОЙ СВЯЗИ В ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

*Артамкина Г. А., Коваленко С. В., Белецкая И. П.,
Реутов О. А.*

В обзоре рассмотрены методы введения новой углерод-углеродной связи в ароматические соединения, содержащие такие электроноакцепторные группы, как NO_2 , SO_2CF_3 , оксазолиновая, а также в перфторарены. Эти методы включают реакции $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$ -типа, окисление анионных σ -комплексов, заведомо выделенных или полученных *in situ*, и реакции викариозного нуклеофильного замещения.

Библиография — 371 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1288
II. Реакции нуклеофильного ароматического замещения	1289
III. Получение анионных σ -комплексов со связями $\text{C}\equiv\text{C}$ и их окисление	1302
IV. Алкилирование мононитроароматических соединений	1318

I. ВВЕДЕНИЕ

На протяжении почти четырех десятилетий не ослабевает интерес химиков-органиков к реакциям нуклеофильного ароматического замещения и анионным σ -комплексам, как возможным интермедиатам этих реакций. Об этом свидетельствует как общее число публикаций, так и постоянно появляющиеся новые обзоры и монографии [1—20]. Несмотря на кажущуюся внешнюю простоту, реакции нуклеофильного ароматического замещения отличаются сложностью протекания и многообразием механизмов.

Среди реакций $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$ -типа особое значение имеют реакции с карбанионами, которые приводят к образованию новой $\text{C}-\text{C}$ -связи и поэтому чрезвычайно важны для органического синтеза. Наиболее гладко такие реакции происходят с перфтораренами, однако в ряду галогеннитроаренов они протекают гораздо сложнее и часто приводят к смеси продуктов. Между тем, функционализация нитроаренов имеет большое значение, поскольку получаемые соединения служат исходными для синтеза различных биологически активных гетероциклов [21, 22].

Хорошо известно, что при действии заряженных нуклеофилов на электронодефицитные арены вначале происходит быстрое и обратимое образование анионных σ -комплексов по незамещенному атому углерода. Из них наиболее стабильными являются комплексы со связями углерод—углерод, поэтому их перегруппировка в 1,1- σ -комплексы, из которых затем образуются продукты замещения, протекает наиболее медленно и, как следствие этого, они успевают претерпеть различные превращения, например, вступить в окислительно-восстановительные реакции с участием нитрогруппы. В то же время эти комплексы можно окислить подходящими окислителями, при этом галогены и другие заместители, содержащиеся в бензольном кольце, не затрагиваются. Таким образом, в ряде случаев получение анионных σ -комплексов с последующим их окислением может являться альтернативным методом введения $\text{C}-\text{C}$ -связи в электронодефицитные арены. Именно этот путь, вероятно, наиболее приемлем для субстратов, содержащих несколько электроноакцепторных групп, например, для 1,3,5-тринитробензола или 1,3,5-трис-

(трифторметилсульфонил)бензола, которые образуют стабильные σ -комплексы. Однако хорошие результаты получены и при окислении нестабильных σ -комплексов, образующихся из моонитроаренов.

Помимо нитро- и *трис*-(трифторметилсульфонил)ароматических соединений в качестве субстратов в реакциях S_NAg -типа в последнее время широко используются арены, активируемые оксазолиновой группой. И хотя активирующий эффект у этой группы слабее, чем у NO_2 -группы, тем не менее подобные соединения оказались ценными промежуточными продуктами в синтезе.

Таким образом, в настоящем обзоре рассмотрены методы введения $C-C$ -связи в электронодефицитные арены, включающие реакции нуклеофильного замещения галогена и водорода. Поскольку в известных обзорах [1—5] и монографии [6] данные по реакции S_NAg -типа с карбанионами практически отсутствуют, в настоящем обзоре они рассмотрены достаточно подробно. Напротив, анионным σ -комплексам посвящен целый ряд обзоров [7—19] и недавно вышедшая фундаментальная монография [20], в которых содержатся сведения о комплексах с различными типами связей $C-Nu$, их физико-химические характеристики и константы стабильности. Поэтому в данном обзоре мы не будем перечислять все σ -комплексы с $C-C$ -связями, полученные к настоящему времени, а укажем только основные карбанионы, с которыми удалось получить σ -комплексы. Основное внимание будет уделено условиям образования σ -комплексов, а также методам их ароматизации.

В отдельную главу выделены реакции присоединения металлоорганических соединений и карбанионов к моонитроаренам. Удаление гидрид-иона из промежуточно образующегося нестабильного σ -комплекса происходит либо под действием внешнего окислителя, либо нитроарена. Сюда же включены интересные реакции «викариозного» нуклеофильного замещения.

Ограниченный объем обзора не дает возможности включить в него широко изучаемые в настоящее время реакции S_NAg -типа (и образование σ -комплексов) в нейтральных и катионных комплексах аренов с переходными металлами. Что касается реакций с карбанионами в ряду гетероциклов, то они частично рассмотрены в сравнительно недавно появившихся обзорах [23, 24].

II. РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО АРОМАТИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

1. Субстраты, активированные NO_2 -, SO_2CF_3 - и оксазолиновой группами

а) Замещение галогена

Как отмечалось выше, чаще всего в качестве объектов в реакциях нуклеофильного ароматического замещения используются нитрогалогенпроизводные, поскольку нитрогруппа — один из самых сильных электроноакцепторных заместителей, а галоген является легко уходящей группой. Активирующего влияния других электроноакцепторных групп (CN , CF_3 , COR и т. д.) для замещения галогена в ArX обычно оказывается недостаточно.

В ранних работах изучено замещение галогена под действием анионов малонового [25—33], ацетоуксусного [26, 30, 34—45], циануксусного эфиров [30, 43, 46] и ацетилацетона [47, 48] в эфире и спирте. В этих растворителях карбанионы проявляют довольно низкую реакционную способность, их удается ввести в реакцию в основном с сильно активированными ди- и тринитрогалогенбензолами, где выходы достаточно высоки (табл. 1).

Например, в спирте натриевые соли малонового и ацетоуксусного эфиров не вступают в реакцию с 5-нитро-2-хлорбензонитрилом¹ или

¹ Работа [32], в которой сообщается о выделении продукта взаимодействия Малонового эфира с 3-нитро-4-бромбензонитрилом, по-видимому, ошибочна [30].

Таблица 1

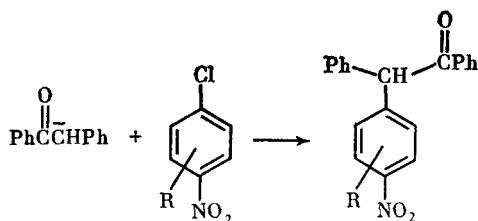
Замещение галогена в нитрогалогенбензолах карбанионами из малонового, ацетоуксусного, циануксусного эфиров и ацетилацетона

№ №	Субстрат	Карбанион из	Замещаемая группа	Растворитель	Выход продукта, %	Ссылки
1	2-Нитрохлорбензол	$\text{NaCH}(\text{COOEt})_2$	Cl	<i>трем</i> -BuOH	54	[32]
2	2-Нитробромбензол	$\text{NaCH}(\text{COOEt})_2$	Br	Et_2O		[31]
3	3-Нитро-4-бромбензонитрил	$\text{NaCH}(\text{COOEt})_2$	Br	Et_2O		[31]
4	2-Нитро-1,3-дихлорбензол	$\text{NaCH}(\text{COOEt})_2$	Cl	<i>трем</i> -BuOH	84	[32]
5	2,4-Динитрохлорбензол	$\text{NaCH}(\text{COOEt})_2$	Cl	EtOH		[30]
6	2,4-Динитробромбензол	$\text{NaCH}(\text{COOEt})_2$	Br	EtOH		[33, 35]
7	2,6-Динитрохлорбензол	$\text{NaCH}(\text{COOEt})_2$	Cl	Et_2O		[25]
8	4-Метил-2,6-динитрохлорбензол	$\text{NaCH}(\text{COOEt})_2$	Cl	Et_2O		[27]
9	2,4-Динитро-1,5-дихлорбензол	$\text{NaCH}(\text{COOEt})_2$	Cl	Et_2O		[28]
10	2,4,6-Тринитрохлорбензол	$\text{NaCH}(\text{COOEt})_2$	Cl	$\text{EtOH} + \text{C}_6\text{H}_6$		[29]
11	2,4-Динитрохлорбензол	$\text{NaCH}(\text{COOEt})\text{COMe}$	Cl	Et_2O	75	[37]
		$\text{NaCH}(\text{COOEt})\text{COMe}$	Cl	Et_2O	74	[45]
		$\text{NaCH}(\text{COOEt})\text{COMe}$	Cl	EtOH		[30, 36]
12	2,6-Динитрохлорбензол	$\text{NaCH}(\text{COOEt})\text{COMe}$	Cl	EtOH	90	[26]
13	3,5-Динитро-1,2-дихлорбензол	$\text{NaCH}(\text{COOEt})\text{COMe}$	Cl	Et_2O	59	[41]
14	3,5-Динитро-1-бром-2-хлорбензол	$\text{NaCH}(\text{COOEt})\text{COMe}$	Cl	Et_2O	88	[38]
15	3,5-Динитро-1-нод-2-хлорбензол	$\text{NaCH}(\text{COOEt})\text{COMe}$	Cl	Et_2O	57,4	[40]
16	3,5-Динитро-1,4-дихлорбензол	$\text{NaCH}(\text{COOEt})\text{COMe}$	Cl	Et_2O	56	[42]
17	3,5-Динитро-1-бром-4-хлорбензол	$\text{NaCH}(\text{COOEt})\text{COMe}$	Cl	Et_2O	98	[39]
18	3,5-Динитро-1-нод-4-хлорбензол	$\text{NaCH}(\text{COOEt})\text{COMe}$	Cl	Et_2O	84	[43]
19	2,4-Динитро-1,5-дихлорбензол	$\text{NaCH}(\text{COOEt})\text{COMe}$	Cl	Et_2O	80	[30]
20	2,4,6-Тринитрохлорбензол	$\text{NaCH}(\text{COOEt})\text{COMe}$	Cl	EtOH		[44]
21	2-Нитрохлорбензол	$\text{NaCH}(\text{CN})\text{COOEt}$	Cl	<i>трем</i> -BuOH	70	[43]
22	4-Нитрохлорбензол	$\text{NaCH}(\text{CN})\text{COOEt}$	Cl	EtOH		[46]
23	2,4-Динитрохлорбензол	$\text{NaCH}(\text{CN})\text{COOEt}$	Cl	EtOH	90	[46]
24	5-Нитро-2-хлорбензонитрил	$\text{NaCH}(\text{CN})\text{COOEt}$	Cl	EtOH		[30]
25	2,4,6-Тринитрохлорбензол	$\text{NaCH}(\text{CN})\text{COOEt}$	Cl	EtOH	53	[46]
26	2,4-Динитрохлорбензол	$\text{NaCH}(\text{COMe})_2$	Cl	EtOH	54	[47, 48]

5-нитро-2-хлорбензойной кислотой [30]. Однако в *трет*-бутаноле удалось успешно провести реакцию калиевых солей циануксусного и малонового эфиров с *о*-хлорнитробензолом, который в эфире и этаноле давал продукты замещения с низкими выходами [32]. Вообще говоря, эти работы довольно сложно проанализировать, так как в них часто не приведены выходы продуктов. Интересно отметить, что строение α -пикрил- и 2,4-динитрофенилпроизводных ацетоуксусного эфира, полученных еще в конце прошлого века [44], установлено только сравнительно недавно. Показано, что они представляют собой енолы не только в растворе [45, 49, 50], но и в твердом состоянии [51]. Полностью енолизован в растворе и α -пикрилацетилацетон [52].

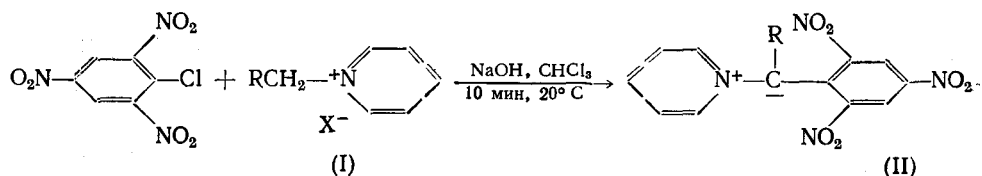
Новый этап в изучении нуклеофильного ароматического замещения связан с применением диполярных апротонных растворителей типа ДМСО, ГМФА, Ру, которые обычно способствуют гладкому протеканию реакции. Так, натриевые соли малонового эфира и ацетилацетона реагируют с 2-нитрохлорбензолом, 4-нитрохлорбензолом, 2-нитро-1,4-дихлорбензолом в ДМФА, ДМСО, ГМФА при 100°С за 1÷5 ч, при этом выходы продуктов арилирования составляют от 20 до 65% [53]. В пиридине в присутствии КОН удалось провести арилирование 4-нитрохлорбензолом фенилацетонитрила [54].

В ДМСО и ДМФА проведено арилирование карбаниона дезоксибензоина различными нитрогалогенбензолами, при этом *п*-нитрогалогенбензолы дают продукты с выходами ~60%, а орто-изомеры реагируют неселективно и выходы продуктов замещения низки [55].



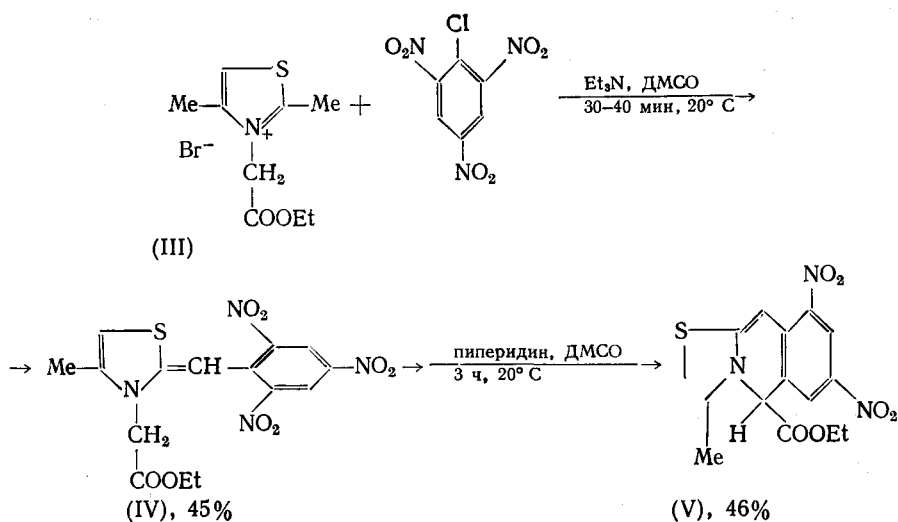
В ароматических нитротолуолах метильная группа, находящаяся в пара-положении к нитрогруппе, может депротонироваться под действием оснований. Было показано, что 2,4,6-тринитротолуол реагирует в присутствии MeONa с пикрилхлоридом, 2,4-динитрохлорбензолом, 2,4-динитрофторбензолом и 2,4,6-тринитро-1,3-дибромбензолом с образованием полинитродифенилметанов [56]. Наиболее высокие выходы продуктов были достигнуты при проведении реакций в смеси ТГФ — ДМСО, однако, даже в этих условиях 2,4,6-тринитротолуол не реагирует с моонитро-, 3,5-динитро- и 2,6-динитрогалогенбензолами [56].

Среди других реакций нитрогалогенбензолов с карбанионами необходимо отметить получение илидов (II) при взаимодействии пикрилхлорида с четвертичными солями пиридина (I) в присутствии щелочи [57].

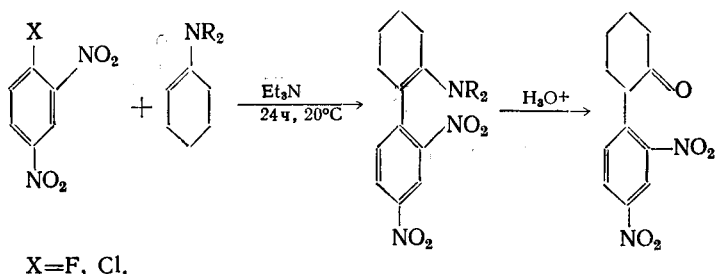


R = PhCO, MeCO и др.

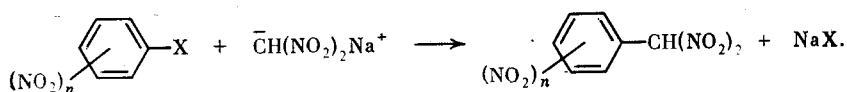
Реакции же пикрилхлорида с солями типа (III) в ДМСО в присутствии оснований приводят к образованию либо илида (IV), либо продукта внутримолекулярного замещения (V) нитрогруппы карбанионом у илида (IV) [58].



С 80—90%-ными выходами были получены продукты замещения атома галогена в 2,4-динитрохлорбензоле или 2,4-динитрофторбензоле енаминами в присутствии эквимольного количества триэтиламина [59]. Отмечается, что в отсутствие Et_3N выходы резко снижаются (до 6—30%).

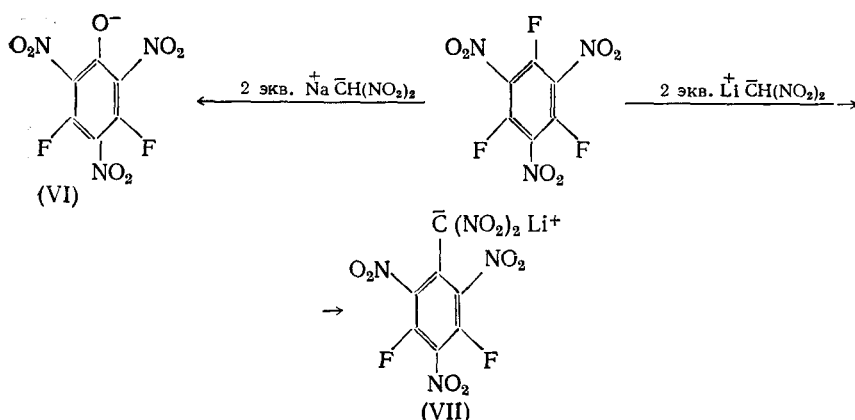


В ДМФА исследованы реакции натриевой соли динитрометана с различными нитрогалогенбензолами [60].

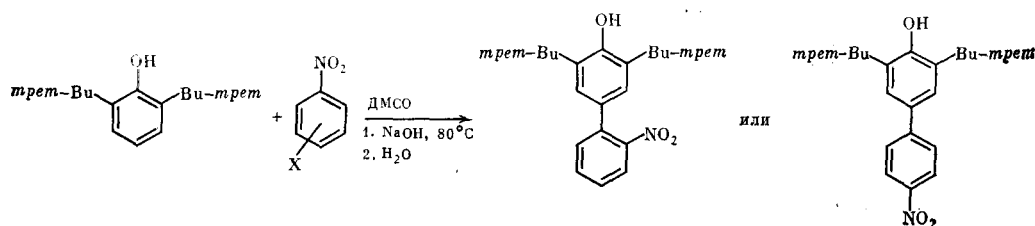


Наибольшую реакционную способность в этой реакции проявляют 2,4-динитрогалогенбензолы. Реакция 4-нитро-1,2-дихлорбензола и 3-нитро-1,4-дихлорбензола с $\text{CH}(\text{NO}_2)_2\text{Na}^+$ не завершается даже через 1 год ($20 \div 25^\circ \text{C}$); *о*- и *п*-нитрохлорбензолы и 2,3,5,6-тетрахлорнитробензол не реагируют вообще.

При попытке ввести в реакцию с 2,4-динитро- и 2,4,6-тринитрохлорбензолами щелочные соли бромдинитрометана и тринитрометана были выделены 2,4-динитрофенолят и пикрат соответственно [60]. Пикрат (VI) был выделен и в реакции 1,3,5-тринитротрифторбензола с Na -солью динитрометана. Однако использование Li -соли позволило получить *С*-ариллированный продукт (VII) с выходом 43% [61] (см. также с. 1298). К сожалению, авторы [60] не высказали своего мнения о возможных путях образования фенолятов и пикратов.



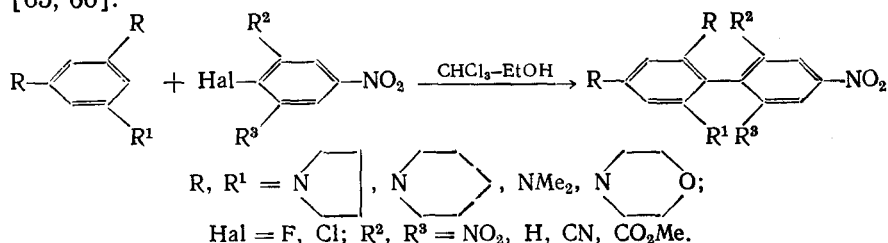
В качестве С-нуклеофилов в реакциях $S_N\text{Ar}$ -типа иногда выступают фенолят-ионы и ароматические амины [62–66] (см. также с. 1309). Обычно 2,6-диалкилфенолы реагируют с *n*-нитрохлорбензолом в ДМСО в присутствии КОН, давая дифениловые эфиры [62]. Однако 2,6-ди-(*трет*-бутил)фенол в этих условиях образует продукты С-арилрования [62, 63] (сравни с. 1310).



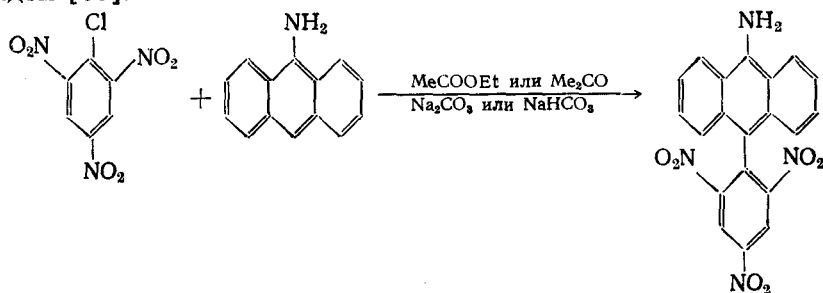
$\text{X} = 2\text{-F, Cl, Br, I, NO}_2, \text{SO}_2\text{Ph, 4-NO}_2$.

64–97%

Диарилы, образующиеся в результате взаимодействия аминобензолов с активированными арилгалогенидами, интенсивно окрашены и представляют собой внутримолекулярные комплексы с переносом заряда [65, 66].



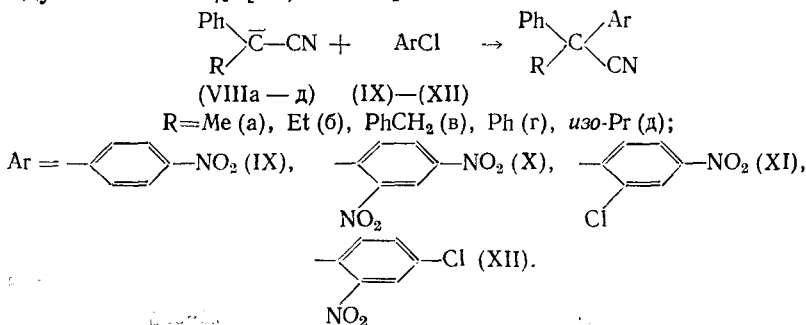
Реакционная способность AgHal и ариламинов в этих реакциях изменяется в широких пределах. Так, взаимодействие пикрилхлорида, наиболее реакционноспособного из всех арилхлоридов, со всеми триаминобензолами протекает гладко, с дипирролидино- и дилиперидинобензолами требует более длительного нагревания, а с моно(диалкиламино)бензолами не происходит вообще [65]. Продукты С-арилрования получены также в реакции 9-аминоантрацена и *N*-метил-2-аминоиндола с пикрилхлоридом [66].



Отметим, что остальные первичные амины, исследованные в этой работе (производные бензола, бифенила, нафталина, пиридина, хинолина, карбазола и т. д.), арилируются по азоту [66].

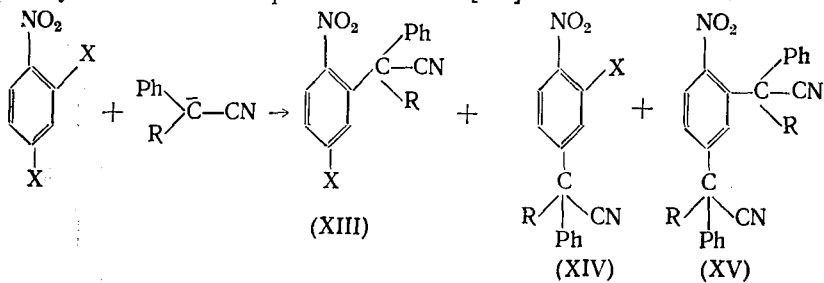
Таким образом, применение дипольярных апротонных растворителей значительно расширило сферу реакций нуклеофильного ароматического замещения, однако высокая стоимость этих растворителей, а главное, трудности, связанные с выделением из них продуктов реакции, значительно ограничивают их использование. В этом смысле перспективнее является применение метода межфазного катализа (МФК) [67—69]. Хорошие результаты были получены при использовании МФК для получения полинитродифенилметанов из 2,4,6-тринитротолуола и пикрилхлорида или 2,4-динитрохлорбензола. Реакцию проводили в хлористом метиле в присутствии водного раствора щелочи и межфазного переносчика (18-краун-6 эфир, $\text{PhCH}_2\text{NEt}_3\text{Cl}^-$), выходы продуктов составили ~90% [70].

Метод МФК был успешно применен для арилирования алкил- и фенилацетонитрилов различными нитрохлорбензолами в системе 50%-ного водного NaOH в присутствии хлорида триэтилбензиламмония. Выходы продуктов 80—90% [54, 71—75].



К сожалению, не все реакции в этих условиях протекают гладко. Например, в случае карбанионов (VIIIг) и (VIIIд) результаты реакции зависят от природы AgCl и условий проведения реакции. Так, оба карбаниона образуют нормальные продукты замещения с динитрохлорбензолом (X), однако с 3-нитро-1,2-дихлорбензолом (XI) нитроарилрование происходит только в присутствии ДМСО. В отсутствие ДМСО при взаимодействии (VIIIг) с (XI) образуется 1,1-дициантетрафенилэтан и продукты восстановления нитрогруппы, а из (VIIIд) и (XII) в присутствии ДМСО образуется 2-нитро-4-хлорфенол [54].

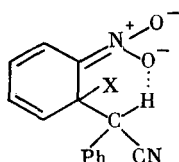
Отметим также, что анионы активных метиленовых соединений (фенилацетонитрила, дезоксибензоина, этилцианоацетата, малонового эфира) не образуют с хорошими выходами продукты арилирования в условиях МФК [55, 74, 75]. Эти реакции удается осуществить в апротонных диполярных растворителях [53—55]. Интересно, что такие карбанионы в реакции с 2,4-дигалогеннитробензолами замещают галоген в орто-положении, хотя выход продукта (XIII) довольно низкий [75]. Эти реакции всегда дают сложную смесь продуктов и сопровождаются в значительной степени осмолением (см. также с. 1324, 1325). Однако карбанионы фенилалкилацетонитрилов, а также α -этилмалоната замещают галоген преимущественно в пара-положении [75].



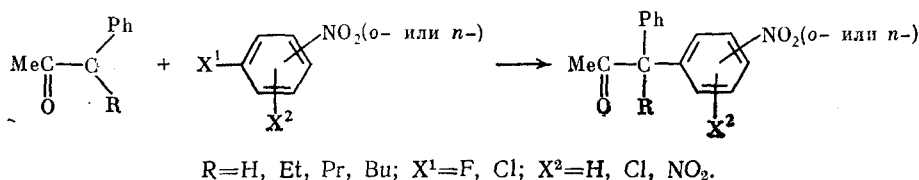
X = Cl, Br; R = Me, PhCH₂, Et, Ph, H.

Выход продукта (XIV) составляет 70—90%, соединения (XIII) и (XV), если и образуются, то в минимальных количествах (2—4%). С несколько большими выходами соединения (XIII) и (XV) были получены из бензилфенилацетонитрила (15,6% и 10,7% соответственно).

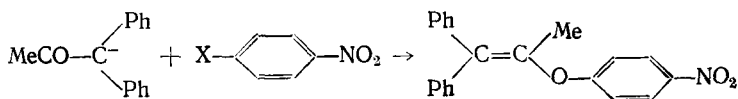
Наблюдаемое явление преимущественного замещения орто-галогена в 2,4-дигалогеннитробензолах объяснено на основании орто-эффекта нитрогруппы, известного и для реакций с другими нуклеофилами. В реакции 2,4-дигалогеннитробензолов с третичными аминами и анионными реагентами более реакционноспособен атом галогена, находящийся в пара-положении, в то время как с первичными и вторичными аминами — орто-галоген [3]. Предполагается, что присутствие атомов водорода в анионе делает возможным образование внутримолекулярной водородной связи с *o*-нитрогруппой в σ -анионном комплексе, что приводит к его дополнительной стабилизации и повышает скорость нуклеофильного замещения атома галогена в орто-положении (см. также гл. IV, раздел 2).



В апротонных диполярных растворителях и в двухфазной каталитической системе проведено нитроарилрование енолятов кетонов [76].

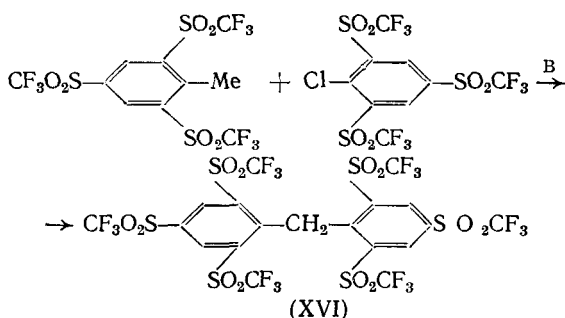


Реакции бензилметилацетона с нитрогалогенбензолами проведены в ДМСО или ДМФА при использовании NaOH или NaH. 1,1-Алкилфенилацетоны лучше арилируются в двухфазной системе, причем реакция ускоряется небольшими добавками ДМСО. Для *o*- и *p*-нитрофторбензолов выходы выше, чем для хлорпроизводных. Отметим, что в этих условиях при арировании 1,1-дифенилацетона был выделен только продукт *O*-арилрования [76].



Из материала, изложенного выше, очевидна перспективность проведения реакций нуклеофильного ароматического замещения в условиях МФК. К сожалению, в этих условиях невозможно вводить в реакцию наиболее реакционноспособные нитроароматические соединения типа пикрилгалогенидов и недостаточно стабильные карбанионы.

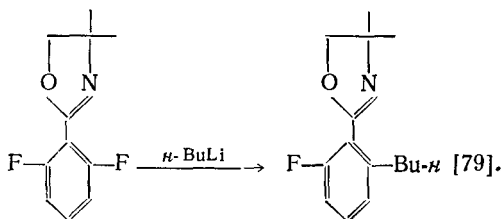
Известно, что еще более сильный, чем нитрогруппа электроноакцепторный эффект проявляет SO_2CF_3 -группа. Аналогично 2,4,6-тринитротолуолу 1-метил-2,4,6-трис-(трифторметилсульфонил)бензол в присутствии различных оснований (B) легко реагирует с 1-хлор-2,4,6-трис-(трифторметилсульфонил)бензолом с образованием соответствующего дифенилметана (XVI) [77]:



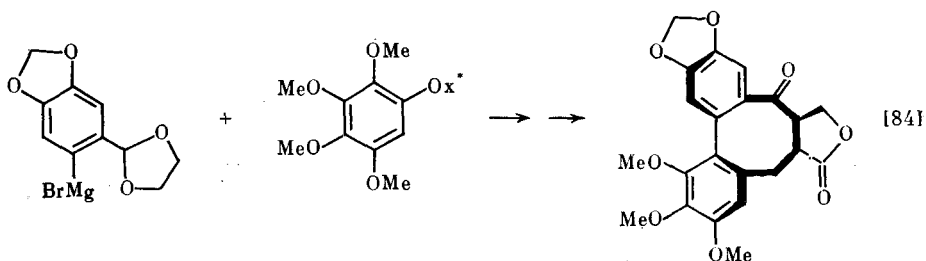
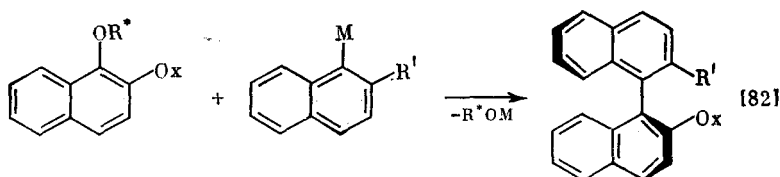
B=MeMgI (выход 16—57%), NaN (17%), KOH (47%), KF (79%).

Наиболее эффективным основанием в этом случае оказался KF.

Совсем недавно появился ряд работ, в которых сообщалось об активирующем влиянии оксазолиновой группы в реакциях нуклеофильного ароматического замещения [78—86]. Эта группа ценна тем, что в ее присутствии гладко протекают реакции нуклеофильного замещения с различными магниевыми и литийорганическими соединениями, а саму оксазолиновую группу можно превратить в карбоксильную, сложноэфирную или амидную [78]. В качестве уходящей группы могут выступать фторид и метоксигруппа в орто-положении к оксазолиновой группе [78].



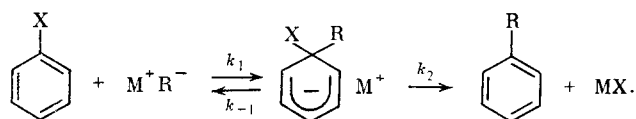
Введение оксазолиновой группы для активации ароматического ядра позволило разработать методы получения хиральных биариллов, при этом хорошие результаты были получены как при использовании хиральной уходящей группы OR*, так и хирального оксазолинового фрагмента Ox* [81—84].



Однако необходимо отметить, что активирующего влияния оксазолиновой группы оказывается часто недостаточно для осуществления реакции нуклеофильного замещения со стабилизированными карбанионами.

Известно несколько работ [52, 87—96] по изучению кинетики реакций нитрогалогенбензолов с карбанионами. Во всех случаях реакция нуклеофильного замещения рассматривается как двухстадийный процесс, где скоростьопределяющей стадией является образование 1,1-σ-

комплекса, а отщепление галогенид-иона происходит в последующей быстрой стадии². Это наиболее распространенная ситуация для S_NAg -механизма [52, 87—90]. Следует отметить, что на основании чисто кинетических данных в этих случаях, вероятно, невозможно установить скоростьопределяющую стадию, хотя косвенные данные свидетельствуют о том, что такой механизм верен [52, 87, 89]. Из общих соображений также очевидно, что стадия отщепления галогенида не должна быть более медленной (k_2), чем отщепления карбаниона (k_{-1}).



Это подтверждается данными по влиянию природы уходящей группы на скорость замещения галогена в реакциях *n*-нитрогалогенбензолов с флуоренильными анионами [91]. Показано, что скорость реакции возрастает в ряду $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. С этим заключением согласуются результаты по изучению конкурирующего замещения атома галогена в дигалогеннитросоединениях под действием анионов малонового и ацетоуксусного эфиров [38—40, 43] (см. также табл. 1) и в пентафторхлорбензоле под действием 9-карбметоксифлуоренил-аниона, где наблюдалось преимущественное замещение фторид-иона, находящегося в пара-положении к хлору [92, 93]. Существенно, что ни в одной из работ, в которых изучалась кинетика замещения галогена, не было зафиксировано образование 1,1- σ -комплекса. Известно, что пикрилхлорид и даже 1-Nal-2,4-ДНБ в реакции с нуклеофилами, в том числе и с карбанионами, образуют стабильные 1,3- σ -комплексы, которые выделены и охарактеризованы спектрами ПМР [97—99]. Эти комплексы иногда бывают настолько устойчивыми, как, например, в случае с $\text{R} = \text{CH}_2\text{COMe}$, что не дают далее продукта замещения или это превращение происходит очень медленно. Образующиеся при взаимодействии пикрилхлорида с анионами малонового, циануксусного эфиров [52, 88, 89], малондинитрила [90] 1,3- σ -комплексы являются, по-видимому, менее устойчивыми (более низкие значения pK_a СН-кислот) и в дальнейшем перегруппировываются в 1,1- σ -комплексы (не регистрируемые), которые и дают продукты замещения.

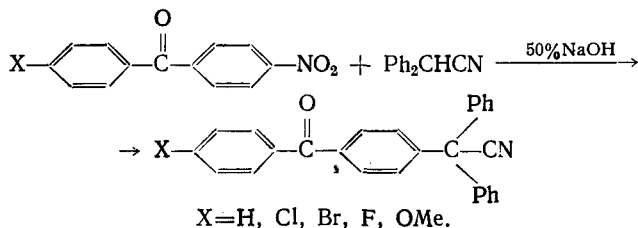
Когда замещаемой группой является MeO^- , вторая стадия может стать медленной. Такая ситуация наблюдается в реакциях 2,4,6-тринитроанизола с анионами малонового или циануксусного эфиров [100, 101].

Выше отмечалось, что высоких выходов продуктов замещения галогена удалось достичь при проведении реакций в ДМСО или в условиях МФК, т. е. в системах, где карбанионы находятся в виде свободных ионов или сольватно-разделенных ионных пар. Напротив, в системах NaN (или NaNH_2) — эфир (или ТГФ, бензол) выходы продуктов, как правило, низки [54]. В этих растворителях карбанионы обычно образуют контактные ионные пары или ассоциаты. Подобные закономерности влияния среды и противоиона подтверждаются результатами по изучению кинетики арилирования Na-солей цианацетамидов и K-соли 9-карбметоксифлуорена нитрогалогенбензолами — и здесь свободные ионы реагируют с большей скоростью, чем ионные пары [92, 93, 102]. Исключение составляет реакция арилирования Na-соли *N,N*-диметилцианацетамида *o*-нитрохлорбензолом, где ионная пара оказалась более реакционноспособной, чем свободный ион, что авторы связывают со стабилизацией образующегося σ -анионного комплекса за счет координации противоиона с кислородом нитрогруппы [102].

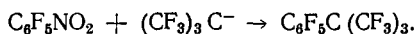
² Скоростьопределяющее отщепление галогенид-иона предполагалось в работах [95, 96], однако выводы этих авторов неверны, поскольку они исходили из неправильной предпосылки, считая 1,1- σ -комплексы более устойчивыми, чем 1,3- σ -комплексы.

б) Замещение других групп

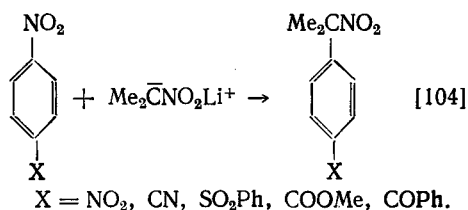
В принципе известно, что нитрогруппа является достаточно хорошей уходящей группой при условии, что она активирована другим электроноакцепторным заместителем [4]. Однако примеры такого замещения под действием карбанионов пока немногочисленны. В условиях МФК легко происходит замещение нитрогруппы в нитробензофенонах [54].



Замещение нитрогруппы имеет место также в реакции перфторнитробензола с перфтор-*трет*-бутильным анионом [103]

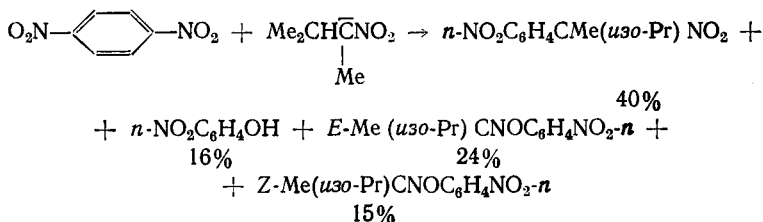


В большинстве работ по замещению нитрогруппы использовались анионы нитроалканов (Li-соли 2-нитропропана, 2-нитробутана [104] и 2-R-5-нитро-1,3-диоксана [105, 106])

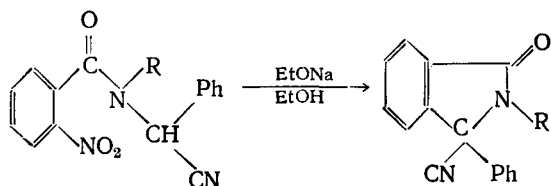


Отмечается, что тетрабутиламмониевые соли нитроалканов более реакционноспособны, чем литиевые соли [107, 108]. Например, реакция *n*-динитробензола (*n*-ДНБ) с тетрабутиламмониевыми солями в ДМСО, бензоле и ацетоне заканчивается менее чем за 5 мин, в то время как с Li-солями — за время от 3 до 30 ч [107].

Реакция *n*-ДНБ с анионом 1-нитро-1,2-диметилпропана в бензоле и в ДМСО происходит более сложным образом: наряду с продуктом нормального замещения образуются *n*-нитрофенол и *n*-нитрофеноловые эфиры метилизопропилкетоксима [107, 108].

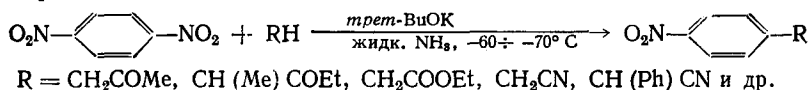


Известно несколько реакций внутримолекулярного замещения орто-нитрогруппы с образованием циклов [109].

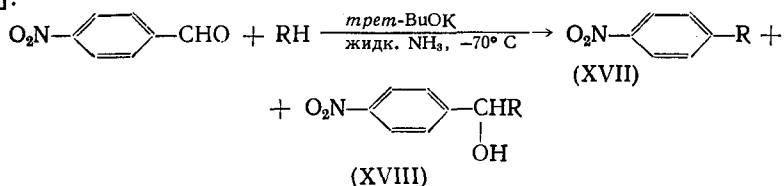

$$R = \text{Me}, \text{PhCH}_2.$$

Реагирующие карбанионы могут быть получены *in situ* из соответствующих СН-кислот в присутствии *трет*-BuOK, как показано для реакции

p-ДНБ с различными RH в жидком NH₃ [110].



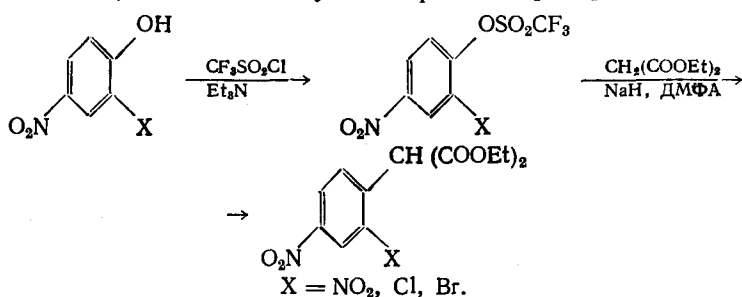
В этих условиях на примере *p*-нитробензальдегида наблюдалось необычное замещение, происходящее с разрывом углерод-углеродной связи [111].



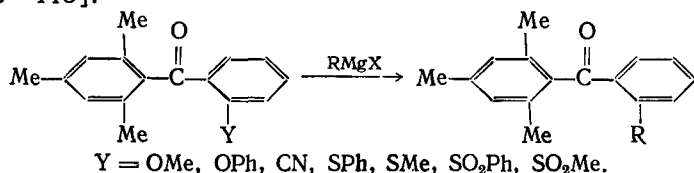
R = CH₂COOMe, CH₂COBu-*трет*, CH₂COOEt, CH (CN) Ph и др.

Реакцию *p*-нитробензальдегида с MeCOBu-*трет* проводили в присутствии различных оснований. Оказалось, что системы *трет*-BuOK/жидк. NH₃ и KNH₂/жидк. NH₃ являются наиболее эффективными, выходы продуктов замещения (XVII) составили 64% и 71% соответственно. Использование других систем, а именно, *трет*-BuOK/*трет*-BuNH₂, *трет*-BuOK/ТГФ, *трет*-BuOK/эфир, *трет*-BuOK/ДМФА, NaNH₂/жидк. NH₃ привело к снижению выхода продукта (XVII). При использовании системы *n*-BuLi/ТГФ был получен с 76%-ным выходом только спирт (XVIII), R = CH₂COBu-*трет*. Механизм реакции не известен. Строго говоря, механизм не установлен и для перечисленных выше реакций замещения нитрогруппы, возможно, что в некоторых из них реализуется S_{RN}1-механизм.

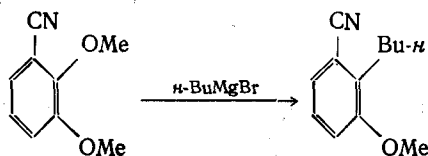
Одной из лучших уходящих групп в реакциях S_NAg-типа является трифлатная группа, которая замещается легче нитрогруппы. Приведенный ниже пример иллюстрирует возможности применения реакции для синтеза нитроарилмалоновых эфиров (а в итоге нитроарилуксусных кислот и оксиндолов) из соответствующих фенолов [112].



Имеются также сведения о замещении других групп. Например, метилфенилкетоны, имеющие в орто-положении уходящую группу Y, реагируют с RMgX с образованием продуктов ароматического замещения Y [113—115].



Замещение OR-группы под действием реактива Гриньяра показано в работах [116—118].

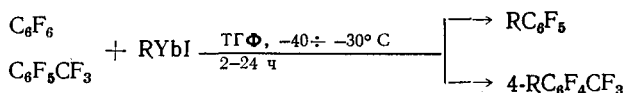


Большинство из рассматриваемых в S_NAg -реакциях карбанионов являются амбидентными, в связи с этим возникает вопрос о возможности арилирования по двум центрам. Отметим, что одним из главных факторов, контролирующих направление С- и О-арилирования щелочных солей карбонильных соединений, является природа уходящей группы. Например, в реакции пикрилхлорида с енолятами β -дикарбонильных соединений с увеличением жесткости уходящей группы уменьшается количество С-изомера: $O\text{Ph} < \text{Hal} < \text{OMe} < \text{OAc} < \text{OSO}_2\text{Me}$. Структура енолят-иона, природа щелочного металла и растворителя также существенным образом влияют на ход реакции. При прочих равных условиях преимущественному образованию С-изомера способствует использование более мягких енолят-ионов, катионов меньшего радиуса и малополярных апротонных растворителей [119—122].

2. Реакции нуклеофильного замещения в ряду перфтораренов

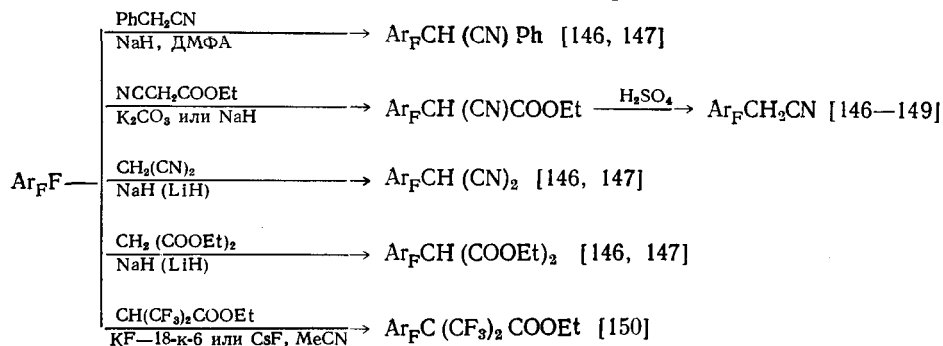
Как уже отмечалось во Введении, перфторарены довольно легко вступают в реакции S_NAg -типа, в том числе с литий- или магнийорганическими соединениями и с карбанионами. Действием RMgX или RLi были введены арильные (Ph , 3,5-дибромпиридил, тиенил) и алкильные (Me , Bu) группы в перфторароматическое кольцо [123—141]. В ряде случаев выходы продуктов замещения достаточно высоки (до 70%), однако реакционная способность Mg -органических соединений иногда оказывается недостаточной, а более реакционноспособные производные лития обычно приводят к образованию побочных продуктов дизамещения. Даже в случае менее реакционноспособных пропенильных и ацетиленильных производных лития, как правило, образуется смесь моно- и дизамещенных продуктов [138—141].

Сравнительно недавно показано, что прекрасными нуклеофильными реагентами в реакциях замещения у винильного и ароматического атомов углерода являются иттербийорганические соединения



Сравнительное изучение реакций нуклеофильного замещения в ряду перфтораренов под действием RYbI , RLi и RMgX ($\text{R} = \text{Ph}$, Bu , $\text{PhC}\equiv\text{C}$) показало, что RYbI ($\text{R} = \text{Ph}$, Bu) превосходят RLi по селективности замещения и предпочтительнее RMgX в плане выходов целевых продуктов. Однако из фенилацетиленильных производных только $\text{PhC}\equiv\text{CLi}$ способен замещать фторид-ион в реакции с C_6F_6 или $\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_3$ [144]. Отметим, что под действием фенилацетиленида меди в пентафториодбензоле замещается иодид-ион [145].

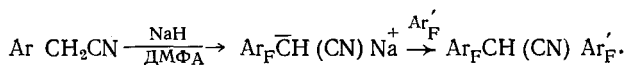
В реакции нуклеофильного замещения с перфторароматическими соединениями вовлечены разнообразные карбанионы, генерируемые *in situ* из СН-кислот при использовании в качестве оснований NaH , LiH , K_2CO_3 (обычно в среде ДМФА), KF или CsF [146—150].



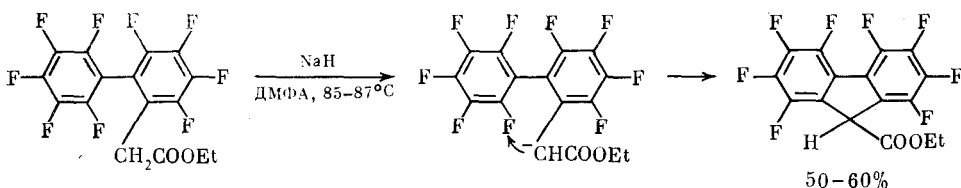
$\text{Ar}_\text{F} = 4\text{-RC}_6\text{F}_4$ ($\text{R} = \text{Me}$, H , F , Cl , Br , COOEt , CF_3 , $\text{C}(\text{CF}_3)_3$, CN), $2,4,6\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{F}_2$, $\beta\text{-C}_{10}\text{F}_7$.

Для проведения таких реакций требуются довольно жесткие условия (100—135° С), при этом выходы продуктов замещения умеренные (20—60%). Однако при использовании перфтораренов с электроноакцепторными заместителями типа CN, CF₃, C(CF₃)₃, реакция проходит, как правило, при комнатной температуре, а выходы продуктов значительно повышаются (70—85%).

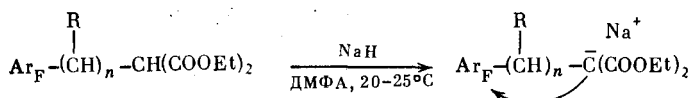
Синтезированные таким образом полифтораренсодержащие соединения являются сильными СН-кислотами. Соответствующие им карб-анионы, обладающие малозэкранированным реакционным центром, являются довольно активными реагентами в реакциях S_NAr-типа и используются, например, для синтеза полифторированных бензгидрильных производных [149]



Анион полифторированного бифенилэтилацетата предложено использовать для синтеза фторированного флуорена [151, 152].

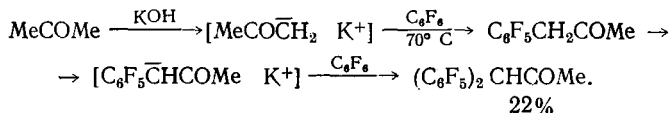


Этот пример можно рассматривать как частный случай общего метода получения полифторированных карбоциклических соединений реакцией внутримолекулярного нуклеофильного замещения атома фтора в аралкилзамещенном малоновом или циануксусном эфирах [147].



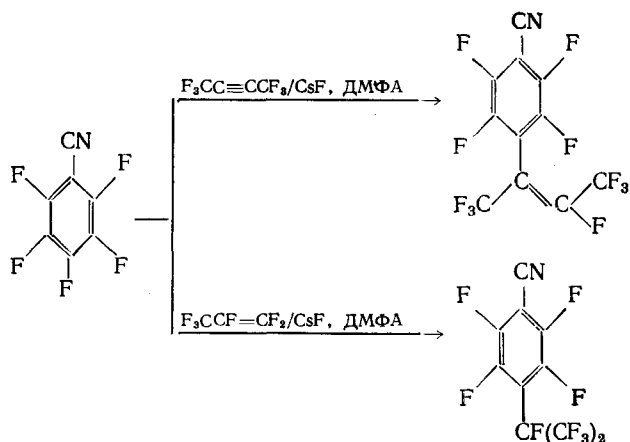
Таким образом были получены производные индана ($n=2$), аценафтена ($n=2$) и 9,10-дигидрофенантрена ($n=1$, $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{F}_4-2$) [153, 154].

Амбидентные анионы могут реагировать с перфтораренами по обоим реакционным центрам. Так анионы ацетоуксусного эфира [155, 156] и ацетофенона [157] реагируют с гексафторбензолом и перфтортолуолом по атому углерода с последующей внутримолекулярной циклизацией по кислороду с образованием 4,5,6,7-тетрафторбензофуранов (80—140° С). При более низких температурах удается остановить реакцию на стадии С-арилрования [157, 158].

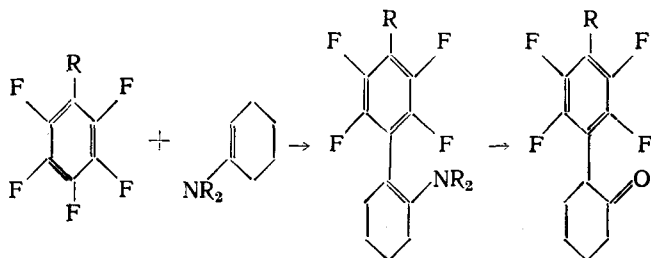


Однако в зависимости от природы субстрата, растворителя и енолят-иона может образоваться смесь О- и С-изомеров или даже преимущественно О-изомер. Так, замена фторид-иона на ацетат или мезитат в октафтортолуоле приводит к преимущественному О-арилрованию К-ацетоуксусного эфира (ДМЭ, диметилацетамид, EtOH) [122]. При взаимодействии аниона пентафторацетофенона с C₆F₅CF₃ образуется смесь О- и С-продуктов арилрования, соотношение которых зависит от природы растворителя [158].

Определенный интерес представляет реакция перфторароматических соединений с перфторалкенами или алкинами в присутствии фторид-иона, поскольку она является нуклеофильным вариантом реакции Фриделя—Крафта [103, 159, 160].



Конденсацией α,β -ненасыщенных аминов с перфтораренами можно получить кетоны, эфиры, амиды, содержащие в α -положении перфторарильную группу [161].

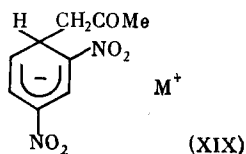


III. ПОЛУЧЕНИЕ АНИОННЫХ σ -КОМПЛЕКСОВ СО СВЯЗЯМИ C—C

Еще один путь введения C—C-связи в электронодефицитные арены заключается в получении и окислении анионных σ -комплексов, в том числе и 1,3- σ -комплексов, содержащих в ароматическом кольце хорошие уходящие группы типа галогенов.

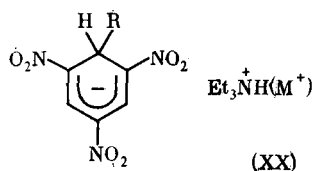
1. Реакции ароматических соединений с карбанионами и элементоорганическими соединениями

Наиболее простым методом получения анионных σ -комплексов ароматических соединений, содержащих электроноакцепторные группы (NO_2 , CN, SO_2CF_3 и т. д.), с карбанионами является взаимодействие ароматического субстрата с CH_3COOH в присутствии основания. Впервые возможность образования устойчивых комплексов такого типа была показана Яновским [162, 163] еще в 1886 г. на примере реакции *m*-динитробензола (*m*-ДНБ) с щелочным водным ацетоном. Однако только в 1963 г. удалось выделить этот σ -комплекс в твердом виде [164] и доказать его структуру (XIX) [165].



Исторически сложилось так, что наибольшее число работ связано с изучением σ -комплексов нитроароматических соединений с ацетонил-анионом. В качестве оснований для их получения использовали поташ [166], гидроксиды и алкоксиды щелочных металлов [164, 167—169], амины [170, 171]. σ -Комплекс 1,3,5-тринитробензола (ТНБ) с ацетонил-анионом был получен при проведении реакции в среде ацетона ($\sim 20^\circ\text{C}$).

30-кратный избыток) в присутствии двукратного избытка КОН (спектрофотометрический контроль), выход (XX) для $R=CH_2COMe$ — 73% [164].



С помощью спектроскопии ПМР было показано, что в присутствии триэтил- или диэтиламина ТНБ образует σ -комплексы (XX) с различными кетонами, которые одновременно служат и растворителями ($R=CH_2COMe$, $CH(Me)COEt$, $CH(Ph)COCH_2Ph$, $\overset{||}{CH}(CH_2)_4CO$, $CH(CH_2)_3CO$ [170, 171], $CH(CH_2)_5CO$, CH_2COPh), выход 78% [172]. Эти комплексы легко можно выделить осаждением эфиром. С несимметричными кетонами, например с метилэтилкетонам, образуется смесь изомерных комплексов (XX) ($R=CH_2COEt$ или $CH(Me)COMe$) [171], исключением является метилизопропилкетон, в этом случае образуется только один комплекс типа (XX) ($R=CH_2COPr$ -изо) [170].

Для получения комплексов ТНБ с анионами пара-замещенных ацетофенонов XC_6H_4COMe ($X=NO_2$, OMe , CN) реакцию проводили в диксане в присутствии большого избытка (~20-кратного) Et_3N [172]. В этом случае использовались двукратные количества СН-кислот (выходы комплексов не указаны). Комплексы ТНБ с анионами α -галогенкетонных были получены при проведении реакции в $MeCN$ в присутствии Et_3N [173].

С помощью спектроскопии ПМР было доказано образование аддуктов (XX) с анионами нитроалифатических соединений ($R=CH_2NO_2$, $CH(Me)NO_2$, $CH(Et)NO_2$, $C(Me)_2NO_2$) [174], ацетонитрила [175], пропионового альдегида [176], фенилацетонитрила [170], причем во всех случаях реакцию проводили в присутствии большого избытка СН-кислот. Комплекс ТНБ с анионом нитрометана был выделен при использовании в качестве основания NaN (выход 35%) [177]. Эквимольное количество СН-кислоты применяли для получения комплекса ТНБ с анионом ацетилцимантрена, который образуется в присутствии Et_3N в среде $MeCN$ (выход 50%) [178].

Эффективными основаниями для получения анионных σ -комплексов являются метилаты щелочных металлов [168, 169]. При проведении реакции в среде кетона были выделены с количественными выходами комплексы ТНБ с анионами ацетона, циклобутанона, циклопентанона, циклогексанона [169]. Для получения комплексов ТНБ с анионами циануксусного и малонового эфиров теми же авторами были использованы эквимольное и двукратное количество соответствующей СН-кислоты, реакции проводили в $MeOH$, выходы комплексов количественные [179]. С выходами 80% и 63% были выделены σ -комплексы ТНБ с CCl_3^- и $SVBr_2^-$ -анионами [180]. В этих случаях реакции проводили в $DMSO$ с избытком (~10-кратным) хлороформа или бромформа в присутствии $MeONa$. Комплекс ТНБ с трихлорметильным анионом образуется также из трихлоруксусной кислоты и ТНБ в $DMSO$; при окислении этого комплекса бромом в пиридине был выделен соответствующий продукт замещения [181].

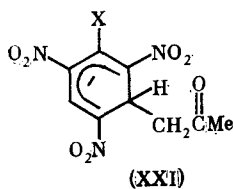
Известно, что ацетоуксусный эфир реагирует с ТНБ в присутствии различных оснований (KOH , Et_3N , $MeONa$) с образованием бициклического комплекса (см. гл. III раздел 3). Однако при взаимодействии ТНБ с калий-ацетоуксусным эфиром удалось получить также комплекс типа (XX) ($R=CH(COMe)COOEt$) с выходом 33% [182].

Наконец, были синтезированы σ -комплексы ТНБ с анионами ДМФА, диметилацетамида и $DMSO$ в присутствии KOH или Bu_4NOH в среде

диоксана, причем в каждом случае СН-кислота вводилась в избытке (выходы комплексов 40, 75 и 80% соответственно) [183]. σ -Комплекс ТНБ с индолом с выходом 60—90% был получен в двухфазной системе $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$ в присутствии солей *N*-метилхинолиния, *N*-метилизохинолиния или тетраметиламмония [184].

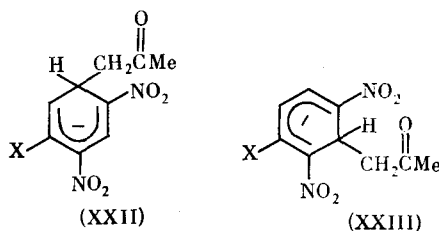
Как уже говорилось, в полинитроароматических соединениях метильная группа, расположенная в пара-положении к нитрогруппе, может депротонироваться под действием основания в полярных растворителях (ДМСО). Образующийся при этом карбанион реагирует с ТНБ, давая анионные σ -комплексы [185, 186]. При использовании эквимольных количеств СН-кислот и КОН или MeONa в качестве оснований были выделены (с выходами ~50%) и охарактеризованы комплексы ТНБ с анионами 2,4,6-тринитротолуола [185, 186]; 2,4-динитротолуола; 4,6-динитро-*m*-ксилола; 2,4,6-тринитро-*m*-ксилола [186]; причем для последнего возможно присоединение (в избытке основания) двух молекул ТНБ.

В присутствии Et_3N , MeONa или КОН 1-*X*-2,4,6-тринитробензолы ($\text{X}=\text{OEt}$, OMe, OPh, Me, Cl, NMe_2 , COOH, COOMe, SMe) реагируют с ацетоном, образуя 1,3- σ -комплексы (XXI) ($\text{R}=\text{CH}_2\text{COMe}$), которые были зафиксированы с помощью спектроскопии ПМР [98, 187—189].



В отличие от кетонов, которые образуют с 1-*X*-2,4,6-тринитробензолами стабильные 1,3- σ -комплексы, более кислые СН-кислоты, такие, как ацетоуксусный, малоновый, циануксусный эфиры, малондинитрил реагируют с 1-*X*-2,4,6-тринитробензолами ($\text{X}=\text{OMe}$, OCOMe , Cl, OAr) в присутствии MeONa, давая 1,3- σ -комплексы, которые перегруппировываются в 1,1- σ -комплексы с последующим образованием продукта замещения [52, 88—90, 100, 101].

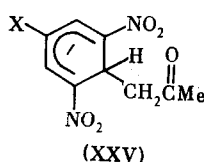
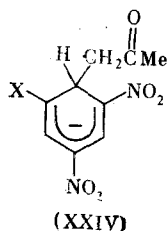
Известно, что анионные σ -комплексы производных *m*-динитробензола (ДНБ) являются гораздо менее стабильными, чем комплексы ТНБ. Например, для комплекса ТНБ с метилат-ионом константы равновесия равны $17 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$, тогда как для комплекса *m*-ДНБ с метилат-ионом константа равновесия составляет только $1 \cdot 10^{-6} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ [190]. Как уже отмечалось выше, при использовании КОН в качестве основания σ -комплексы ТНБ с ацетонил-ионом были получены с 73%-ным выходом. В этих же условиях *m*-ДНБ дает σ -комплекс только с 34%-ным выходом [164]. Аналогично реагируют в щелочной среде с ацетоном 1-*X*-2,4-динитробензолы с образованием изомерных комплексов (XXII) и (XXIII).



При $\text{X}=\text{H}$, OMe, COOMe, Cl, Br, I, Me, *n*-Pr, *n*-Bu, SO_2Ph в основном образуются σ -комплексы (XXII) [99, 164, 191—193], а при $\text{X}=\text{F}$, SEt, SCN, SPh преобладает σ -комплекс типа (XXIII) [164, 192, 193]. При проведении реакции в среде ацетона и при использовании в качестве основания КОН выход комплексов составляет всего 10—35% [99, 164, 191—193, 195], однако при использовании метилатов щелочных металлов (Na, K, Rb, Cs) выходы σ -комплексов становятся почти количественными [167].

Получены и охарактеризованы σ -комплексы 2,4-динитронафталина, 2,4,5,7-тетранитронафталина и 9-нитроантрацена с ацетонил- и нитрометил-анионами [174, 187].

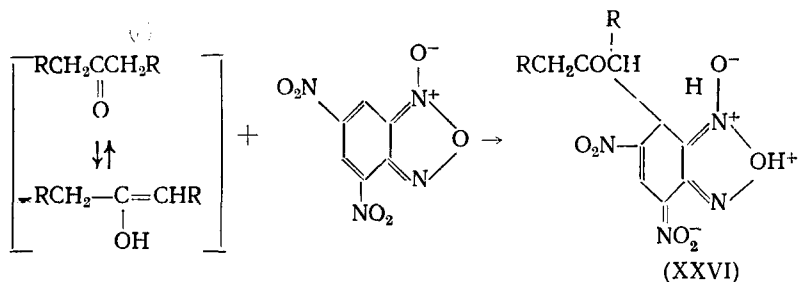
1-X-3,5-Динитробензолы в щелочной среде реагируют с ацетоном, давая два изомерных продукта (XXIV) и (XXV). В том случае, когда $X=OMe$ или Me , в присутствии KOH были получены только комплексы (XXIV) с выходами 7,5 и 18% [194]. При $X=COOEt$ [194, 195], CF_3 [194–196], CN [196], $COOMe$ и COO^- [197], $CONH_2$ и $CONMe_2$ [198] образуется смесь σ -комплексов (XXIV) и (XXV).



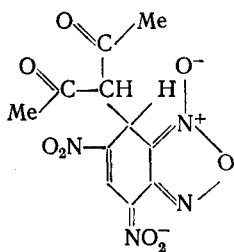
Для σ -комплексов, полученных из енолята циклогексанона и 1-X-3,5-динитробензолов ($X=CON(CH_2)_5$, $COOMe$, CN) были измерены также константы изомеризации σ -комплекса (XXIV) в (XXV) [199].

Комплексы, полученные на основе 1,3,5-трис-(трифторметилсульфонил)бензола (ТФМСБ), оказались на несколько порядков стабильнее комплексов ТНБ. Комплекс ТФМСБ с ацетонил-анионом при использовании в качестве основания KOH в среде ацетона был выделен с 24%-ным выходом [200], а при использовании $EtOH$ — с 97%-ным выходом [177]. При использовании $NaNH$ был получен также комплекс ТФМСБ с анионом нитрометана (выход 67%) [177]. Комплексы ТФМСБ с анионами диэтилмалоната и пропионового альдегида не выделялись, а были окислены до соответствующих продуктов замещения [201].

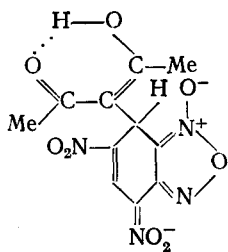
4,6-Динитробензофураксан (ДНБФкс) и 4,6-динитробензофуразан (ДНБФз) являются еще более сильными электроноакцепторными субстратами, способными образовывать анионные σ -комплексы даже в отсутствие основания. В отсутствие основания ДНБФкс реагирует с водой и метанолом, образуя гидроксильный и метоксильный комплексы, а также с кетонами. Доказано образование σ -комплексов (XXVI) с анионами ацетона, цикlopentanона, цикlopентандиона, 2,4-пентандиона, 3-метил-2,4-пентандиона [202]. Предполагается, что реакция осуществляется с участием енольной формы кетона или с енолят-ионом, образующимся в результате ее частичной ионизации [202]



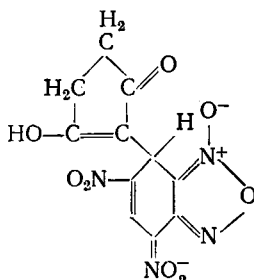
β -Дикарбонильные соединения, подобные 2,4-пентандиону или 1,3-циклопентандиону, дают аддукты, которые могут существовать как в кетонной (XXVII), так и енольной формах (XXVIII) и (XXIX) [202].



(XXVII)



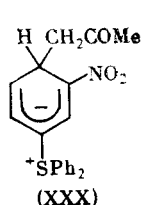
(XXVIII)



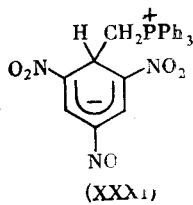
(XXIX)

Соединения ДНБФкс и ДНБФз образуют комплексы даже с таким слабым основанием, как 1,3,5-триметоксибензол (см. также с. 1317) [203].

Цвиттер-ионные σ -комплексы (XXX) и (XXXI) получены в результате реакций спиртового раствора КОН с ацетоновым раствором борфторида *m*-нитрофенилдифенилсульфония [204] и метилентрифенилфосфорана с ТНБ [205]

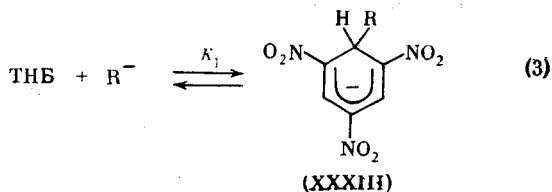
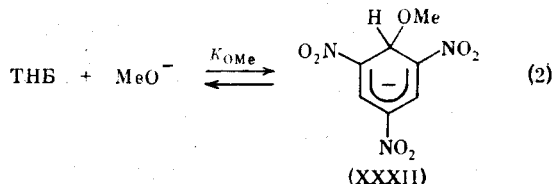
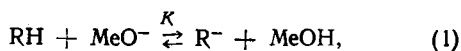


(XXX)



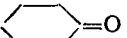
(XXXI)

В присутствии MeONa для ряда СН-кислот изучена кинетика образования и определены константы стабильности σ -комплексов ТНБ с соответствующими карбанионами [179, 90]. Авторы предлагают следующую схему образования σ -комплекса с С—С-связью, где лимитирующей стадией является реакция присоединения карбаниона к ТНБ (реакция (3))



В табл. 2 приведены константы скоростей образования и разложения (k_1 и k_{-1}) σ -комплексов ТНБ, а также константы равновесия (K_1). Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что с увеличением силы СН-кислот стабильность σ -комплексов уменьшается. Авторы [179] отмечали, что комплексы ТНБ с С—С-связью обладают большей стабильностью, чем комплексы с О-нуклеофилами. Комплекс с ацетоном более чем на 10 порядков стабильнее, чем комплекс с метилатом. Анионы метилацетата, метилцианоацетата, диметилмалоната и малондинитрила являются менее основными, чем MeO^- , но их комплексы с ТНБ оказываются стабильнее метоксильного (константа равновесия образования ком-

Кинетические и равновесные параметры реакции ТНБ с карбанионами в метаноле [179]

Карбонильные соединения	K , л·моль ⁻¹	k_1 , л·моль ⁻¹ ·с	k_{-1} , с ⁻¹	K_1 , л·моль ⁻¹
MeCOMe	10 ⁻⁶	3,30·10 ⁶	8,2·10 ⁻⁸	4·10 ¹¹
 =O	10 ⁻⁴	1,62·10 ⁵	1,76·10 ⁻⁴	9,2·10 ⁸
CH ₂ (COOMe) ₂	0,5	2,5·10 ⁵	20,5	1,22·10 ⁴
CH ₂ (CN)COOMe	54	1,3·10 ⁵	62	1,66·10 ³
CH ₂ (CN) ₂ *	590	3·10 ⁵	6,5·10 ³	40
MeCOCH ₂ COOMe	418	5,5·10 ³	470	11,7

* Приведены данные работы [90].

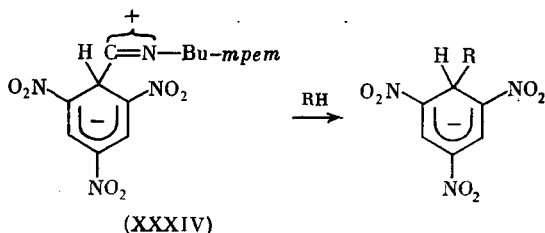
плекса (XXXII) $K_{\text{OMe}} = 17$ л·моль⁻¹ сравнима только с константой равновесия образования наименее стабильного комплекса ТНБ с метилацетоацетатом). Высокая стабильность комплексов с енолят-ионами подтверждается также низкими значениями констант скоростей разложения σ -комплексов (в некоторых случаях значения k_{-1} имеют настолько низкие значения, что их трудно измерить) [172].

В большинстве описанных выше реакций СН-кислота, которая служит источником карбаниона, берется в избытке, а часто служит и растворителем. Избытка СН-кислоты можно избежать, если проводить реакции в двухфазной системе твердое основание — растворитель. В то же время использование такой системы позволяет значительно расширить границы pK_a СН-кислот, которые вступают в реакцию. Так, в системе ТГФ—твердое основание (KF, K₂CO₃, KOH)—18-краун-6 эфир удалось получить σ -комплексы ТНБ с такими радикалами R, как СН(Ph)COOEt(Me), СН(Ph)CN, C₆F₅, флуоренил [206], которые ранее получали реакциями с ртуть- и оловоорганическими соединениями [207—210]. Эти комплексы содержат в своем составе 1 моль 18-краун-6 эфира. Наиболее слабой СН-кислотой, которая реагировала с ТНБ в этих условиях (основание — KOH) является пентафторбензол (KF и K₂CO₃ оказались не эффективны). Фенилацетилен (pK_a 29,4 в ДМСО [211]) в реакцию с ТНБ не вступает даже в присутствии KOH. Следует отметить, что конечный результат реакции зависит не только от силы основания и СН-кислоты, но и от стабильности σ -комплекса (XXXII) ароматического субстрата с основанием, образование которого часто предшествует образованию σ -комплекса (XXXIII) с карбанионом. По этой причине KF оказался более эффективным основанием, чем K₂CO₃. Стабильностью образующегося σ -комплекса с основанием можно объяснить тот факт, что ТФМСБ, значительно превосходящий по электрофильности ТНБ, реагирует в условиях МФК только с довольно сильной СН-кислотой — диэтилмалонатом, тогда как для ТНБ были получены σ -комплексы с анионами более слабых кислот — фенилацетонитрила, этилфенилацетата, пентафторбензола, флуорена [206].

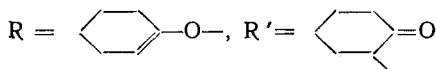
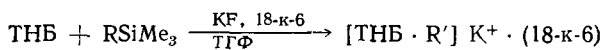
Для получения σ -комплексов были использованы не только СН-кислоты, но и металлоорганические соединения. С помощью спектроскопии ПМР было показано, что в условиях нуклеофильного катализа иодионом ртутьорганические соединения R₂Hg (или RHgX), где R = CH₂COMe, СН(Ph)COOEt, CCl₃, C₆F₅, СН(CF₃)₂, *o*-карборанил, реагируют с ТНБ, образуя σ -комплексы (XX) [207, 208]. В реакцию с ТНБ удалось ввести также некоторые оловоорганические соединения RSnMe₃, где R — ацетонил, флуоренил, инденил, циклопентадиенил; в этом случае роль нуклеофильного катализатора играет растворитель ДМСО [209, 210].

Было показано, что для синтеза σ -комплексов ТНБ можно использовать медь- и сереброорганические соединения. Реакции ТНБ с фенил- и

2,6-диметоксифенилмедью [212], 2,6-диметокси- и 2,4,6-триметоксифенилсеребром [213], фенилацетиленидами меди и серебра [214], гексенилмедью [214], 2-фурил- и 2-тиенилмедью [215], цимантренилсеребром [216], циклопентадиенил- и инденилсеребром [217, 218] происходят при комнатной или более низкой температурах в пиридине или хинолине. Медьорганические соединения оказались несколько более реакционно-способными, чем производные серебра. В некоторых случаях σ -комплексы были выделены [212, 213, 215—218] и окислены до соответствующих продуктов замещения (см. гл. III, раздел 5). Интересный σ -комплекс (XXXIV) получен из ТНБ и *трет*-BuNC в присутствии меди или Cu_2O [219]. Комплекс (XXXIV) является неустойчивым и реагирует с CH -кислотами с образованием σ -комплексов с CCl_3 -, инденил-, циклопентадиенил-анионами.



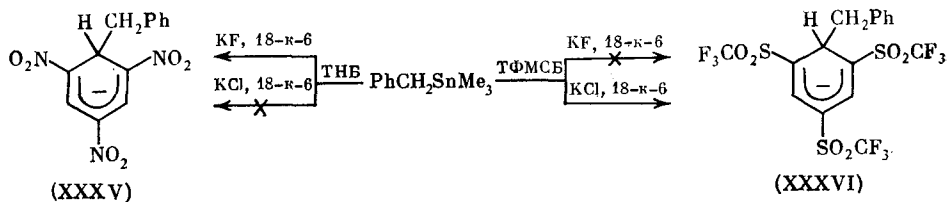
При катализе фторид-ионом в реакцию с ТНБ вступают также кремнийорганические соединения RSiMe_3 различного типа — бензильные и аллильные производные, силилированные кетоны, эфиры, ацилсиланы (pK_a соответствующих RH равны 20—35), — образуя анионные σ -комплексы с хорошими, а иногда и количественными выходами [220, 221].



$\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_2\text{COOMe}, \text{CH}_2\text{COOEt}, \text{CH}_2\text{COEt}, \text{COPh}, \text{COMe}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{AlI}, \text{C}\equiv\text{CPh}.$

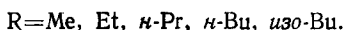
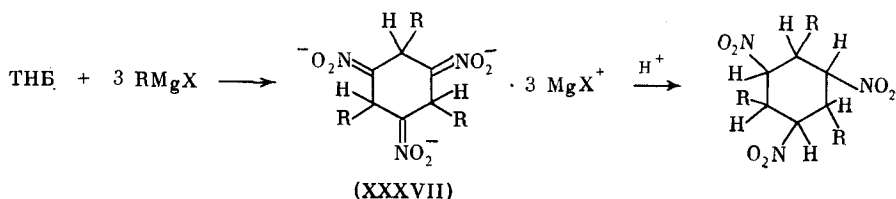
Следует отметить, что кремнийорганические реагенты оказались полезными при синтезе различных σ -комплексов, которые трудно получить другими путями, например σ -комплексов с алкильными (CH_2Ph , $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) и ацильными (COMe , COPh) группами. Применение кремнийорганических соединений позволяет селективно вводить тринитрофенильную группу в несимметричные кетоны, тогда как реакция ТНБ с этими кетонами в присутствии оснований дает смесь изомеров. В некоторых случаях, например, при получении комплексов $[\text{ТНБ} \cdot \text{C}\equiv\text{CR}]^-$ и $[\text{ТНБ} \cdot \text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}]^-$ использование RSiMe_3 более удобно, чем CH -кислот или серебро- и медьорганических соединений и дает лучшие выходы.

В условиях катализа фторид-ионом ТФМСБ в отличие от ТНБ реагирует только с наиболее реакционноспособным из изученных RSiMe_3 — триметилсилиловым эфиром енола циклогексанона. Во всех остальных случаях реакция останавливается на стадии образования анионного σ -комплекса с фторид-ионом. Выше отмечалось, что такая же ситуация наблюдается в реакциях ТФМСБ с CH -кислотами. В присутствии фторид-иона ТФМСБ не образует σ -комплекс со связью $\text{C}-\text{C}$ даже с $\text{PhCH}_2\text{SnMe}_3$, тогда как ТНБ реагирует легко, давая комплекс (XXXVI). Однако для получения σ -комплекса ТФМСБ с PhCH_2 -группой (XXXVI) оказалось достаточным заменить фторид-ион на хлорид-ион, который, если и образует комплекс с ТФМСБ, то, безусловно, менее стабильный, чем комплекс с фторидом. Отметим, что в реакции ТНБ с $\text{PhCH}_2\text{SnMe}_3$ в присутствии KCl комплекс (XXXV) не образуется [211].



Кремнийорганические соединения предложено использовать и для введения С—С-связи в 1-Х-2,4-динитробензолы. Однако образующиеся при этом комплексы менее стабильны, чем комплексы ТНБ, и их окисление проводилось без выделения [222] (см. с 1315).

Для СН-кислот с pK_a 30—33 в качестве источника карбанионов используют литий- и магнийорганические соединения. Однако ТНБ при проведении реакции в эфире или ТГФ присоединяет три молекулы $RMgX$, давая после подкисления реакционной смеси 1,3,5-триалкил-2,4,6-тринитроциклогексаны (промежуточные продукты (XXXVII) идентифицированы не были) [223, 224].

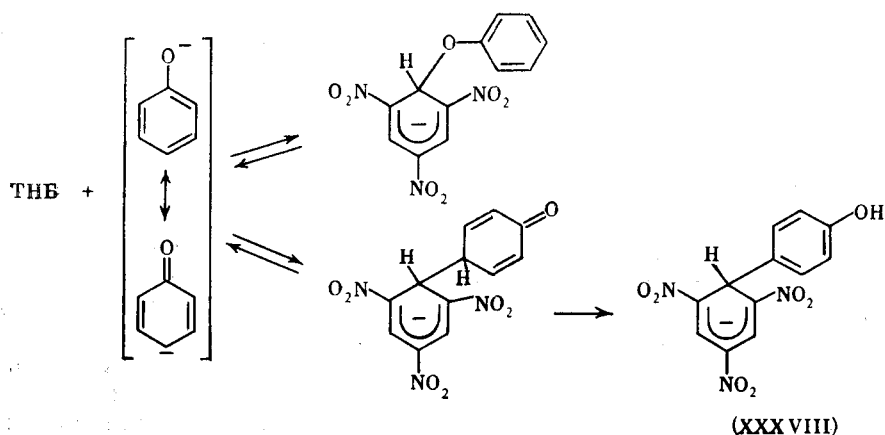


Аналогично протекают реакции $RMgX$ с *м*-ДНБ, 2,4-динитрохлорбензолом, 2,4-динитроанизолом [225]. Однако в большинстве случаев реакции литий- и магнийорганических соединений с полинитроароматическими соединениями дают смесь продуктов окислительно-восстановительных реакций и присоединения по нитрогруппе. Поэтому получение анионных σ -комплексов из слабых СН-кислот ($pK_a \geq 30$ —33) является достаточно сложной проблемой. Тейлору удалось получить σ -комплексы ТНБ с метильной и *н*-бутильной группами при использовании соответствующих триалкилборатов $Alk_3B-Me_4N^+$ (или Ph_4As^+) [226].

Аналогично получены σ -комплексы с Me_3ECH_2 -группами, где $E = Si, Sn, Ge$ [227]. При использовании тетраалкиламмониевых солей $Me_4N^+B^-(CH_2EMe_3)_4$ удалось получить σ -комплексы ТНБ с Me_3ECH_2 -группами, тогда как применение литиевых солей — Me_3SiCH_2Li или $(Me_3SiCH_2)_4BLi$ — привело к смеси неидентифицированных продуктов [227].

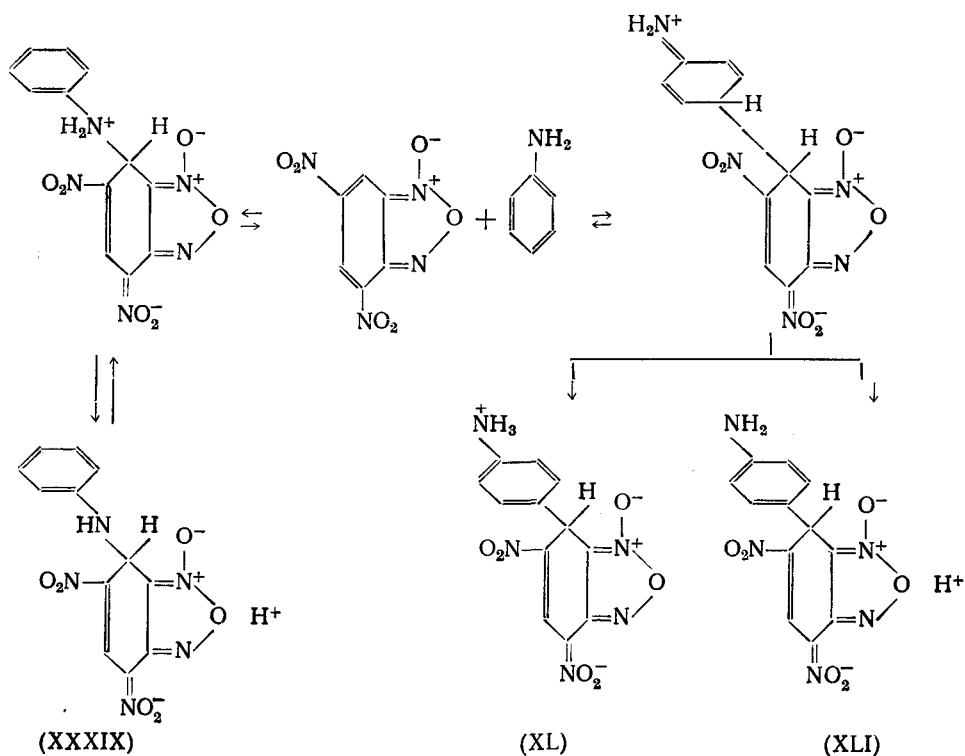
2. Взаимодействие с фенолят-ионами и азотистыми основаниями

В гл. II отмечалась способность фенолов и ароматических аминов в присутствии оснований выступать в качестве С-нуклеофилов в реакциях S_NAg -типа. Фенолят-ионы, анионы азотистых гетероциклов и анилины в присутствии Et_3N или 1,4-диазабициклооктана в ряде случаев также образуют σ -комплексы с С—С-связями [228—234], а следовательно, могут применяться для введения гомо- или гетероциклических радикалов, содержащих сильные электронодонорные заместители, в электронодефицитные ароматические субстраты. В реакциях фенолов σ -комплексы с С—О-связями обычно являются кинетически контролируемыми продуктами реакции, которые затем перегруппировываются в комплексы с С—С-связями — продукты реакции, контролируемые термодинамически [234].



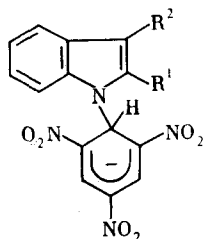
Аддукт (XXXVIII) был получен реакцией ТНБ с PhOH в ДМСО, либо в ДМСО—МеОН в присутствии MeONa (выход 80%) [231]. Наряду с пара-изомером (XXXVIII) в небольшом количестве образуется соответствующий орто-изомер, который был обнаружен с помощью спектроскопии ПМР [231]. По орто-положению осуществляется связь в комплексе ТНБ с анионом α -нафтола [232].

В отличие от фенолят-иона анилин в присутствии Et₃N или 1,4-диазабиклооктана дает с ТНБ только комплекс с С—N-связью [235, 236]. Однако с более сильным электронодефицитным субстратом, каким является ДНБФкс, в зависимости от условий эксперимента можно получить как комплекс с С—N-связью (XXXIX), так и σ -комплексы с С—С-связью (XL) и (XLI) [237—240]. При использовании эквимольных количеств анилина и ДНБФкс образуется только комплекс (XLI). Применение двукратного избытка PhNH₂ приводит к смеси продуктов (XXXIX) и (XLI), а при добавлении Et₃N выделен только комплекс (XXXIX), что было зафиксировано методом ПМР [238].

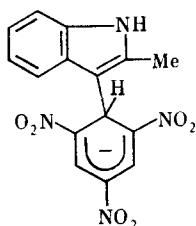


1,8-бис-(Диметиламино)нафталин реагирует с ДНБФкс или 4,6-ДНБФз, давая с количественным выходом аддукты типа (XLI) [241, 242].

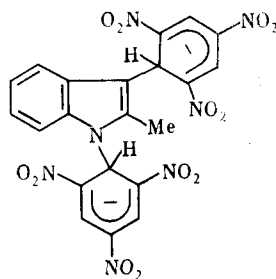
В присутствии оснований ТНБ реагирует с азотистыми гетероциклами, образуя смесь комплексов с C—N- и C—C-связями, стабильность которых определяется природой гетероцикла [231—234, 243—246]. Так, 3-метил- и 2,3-диметилиндолы в ДМСО в присутствии MeONa дают только комплексы со связью C—N (XLII), в то время как 2-метилиндол образует с ТНБ смесь комплексов (XLII)—(XLIV) с преобладанием комплекса (XLIII), который, спустя некоторое время, становится единственным [243].



(XLII)

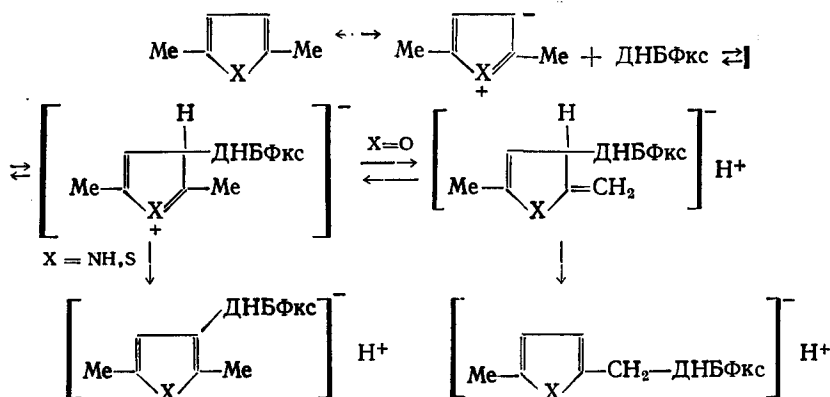


(XLIII)



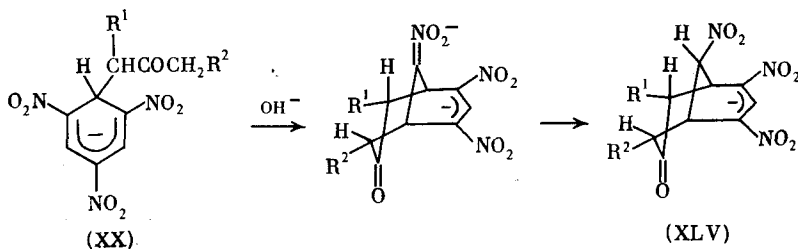
(XLIV)

Соединения ДНБФкс и ДНБФз способны реагировать с азотистыми гетероциклами и в отсутствии оснований [247—249]. При этом в реакциях с имидазолом или N-алкилимидазолом образуются только комплексы с C—N-связями, а с пирролом, индолом, тиофеном, а также с их N-алкиламещенными производными — только комплексы со связью C—C. Однако в 2,5-диметилфуране более реакционноспособной оказывается метильная группа [249].



3. Образование би- и трициклических комплексов

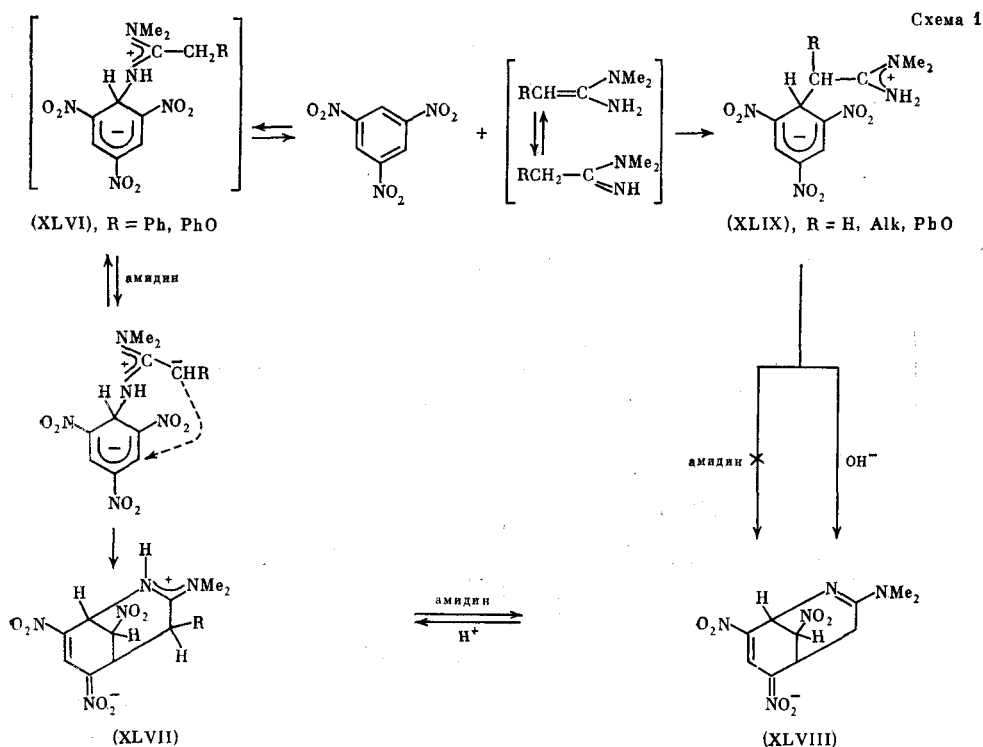
Как отмечалось выше, σ -комплексы ТНБ с анионами кетонов достаточно стабильны, однако в присутствии сильных оснований типа КОН или NaOH они могут подвергаться дальнейшим превращениям, образуя в итоге бициклические аддукты (XLV) [250].



При использовании же в качестве основания Et_3N реакция останавливается на стадии образования σ -комплекса (XX) [170, 171]. Интересно, что бициклические аддукты образуются при взаимодействии ТНБ с кетонами в присутствии диэтиламина (Et_2NH), хотя основности Et_3N и Et_2NH близки [251]. Считают, что в этом случае к ТНБ присоединяются соответствующие енамины [252]. Из циклогексанона в присутствии Et_2NH был получен трициклический комплекс, тогда как цикlopentanон дает обычный σ -комплекс (XX) с $\text{R}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}$ [253].

Результатом взаимодействия ТНБ с β -дикарбонильными соединениями в присутствии Et_3N являются только бициклические аддукты типа (XLV), а комплексы типа (XX) при этом выделить не удается [15, 254—258]. Аналогично реагируют с β -дикарбонильными соединениями (ацетоуксусным эфиром, 1,3-дикарбметоксиацетоном) 1-циано-3,5-динитробензол, метил-3,5-динитробензоат, метил-2,4,6-тринитробензоат, пикриламид, пикриновая кислота [254, 255, 259]. Бициклические продукты образуются также при взаимодействии 1,3-дикарбметоксиацетона с динитро- и тетранитронафталинами [255].

В последние годы интенсивно изучаются реакции нитроароматических соединений с амидами [260—264]. Продукты этих реакций могут представлять значительный интерес для фармакологии [260]. В общем случае при взаимодействии ТНБ с амидом возможно образование нескольких комплексов (XLVI)—(XLIX) (схема 1).



Хотя образование аддукта (XLVI) не было зафиксировано с помощью спектроскопии ПМР предполагается, что именно этот σ -комплекс является предшественником в реакции получения бициклического аддукта (XLVIII). Этот вывод был сделан на том основании, что альтернативный σ -комплекс (XLIX), который иногда можно выделить наряду с бициклическим продуктом (XLVII), под действием амида не превращается в (XLVIII) [260, 262]. Комплекс (XLIX) можно превратить в бициклический аддукт, однако для проведения подобного превращения необходимо применение более сильного основания, например KOH [261].

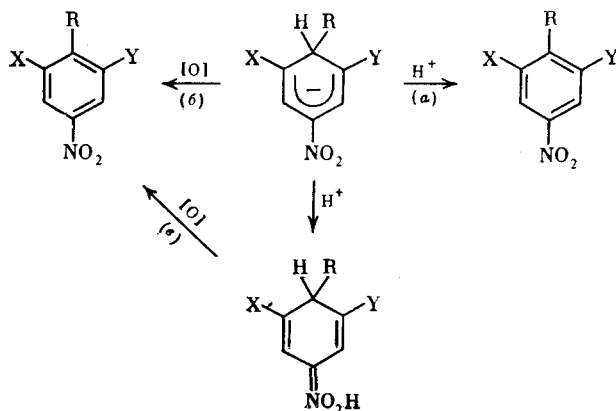
Аддукты, аналогичные (XLVIII), образуют также 1,3-динитро- и 1,3,6,8-тетранитронафталины [262]. С менее сильным электронодефицит-

ным субстратом — 1-циан-3,5-динитробензолом — бициклический аддукт не образуется [263]. Следует отметить, что продукты внутримолекулярной атаки атомом кислорода с образованием бициклических аддуктов не были обнаружены [253].

4. Окисление анионных σ -комплексов

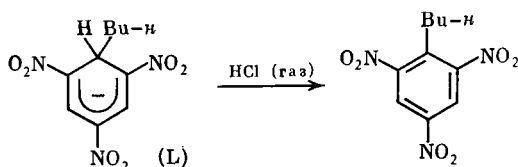
Продукты замещения гидрид-иона могут быть получены из анионных σ -комплексов по одному из методов, представленных на схеме 2

Схема 2



(a) — действие кислоты на σ -комплекс, (б) — окисление σ -комплекса, (в) — протонирование σ -комплекса в нитроновую кислоту с последующим ее окислением.

Методом ПМР было показано, что при пропускании газообразного HCl в раствор σ -комплекса (L) в CD_3CN количественно образуется 2,4,6-тринитро-*n*-бутилбензол [226]



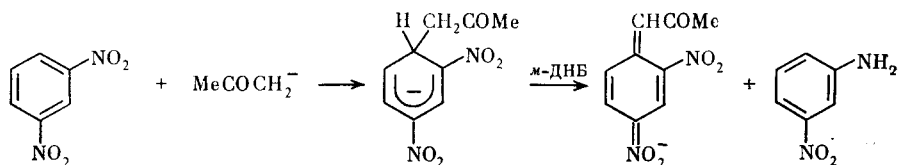
При подкислении σ -комплекса Яновского (XIX) выделен 2,4-динитрофенилацетон (24%) [265]³.

Обычно же при подкислении растворов анионных σ -комплексов происходит либо их разложение до исходных соединений, либо образование нитроновых кислот, которые можно перевести в продукты замещения действием подходящего окислителя (путь (в)). Таким способом были получены продукты замещения из σ -комплексов ТНБ с инденильной, циклопентадиенильной [217, 218], 1,3-диметоксифенильной [213], тиенильной и фурильной [215] группами.

Чаще всего окисляют непосредственно σ -комплексы (путь (б)). В работе [218] показано, что выходы продуктов при окислении σ -комплексов ТНБ (R — инденил, циклопентадиенил) *n*-бензохиноном или H_2O_2 несколько ниже, чем при использовании метода (в) (так, 2,4,6-тринитрофенилциклопентадиен был получен с выходом 80% по методу (в) и с выходом 52% по методу (б)).

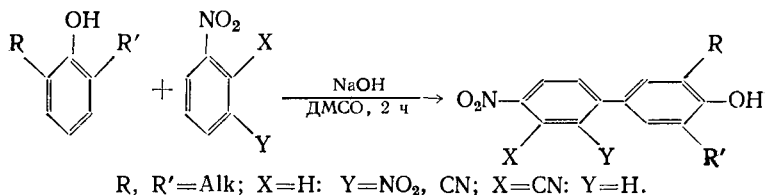
³ Образование продуктов замещения отмечалось и в других случаях, однако их выходы составляли не более 10—15% [188, 214].

Иногда роль окислителя может выполнять исходное нитроароматическое соединение. Такая ситуация реализуется, например, в известной реакции Циммермана

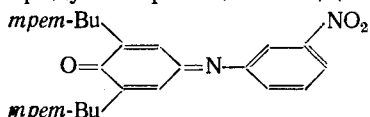


В пользу этой схемы свидетельствует наличие среди продуктов реакции *m*-нитроанилина [266, 267]. Похожий случай описан в работе [63].

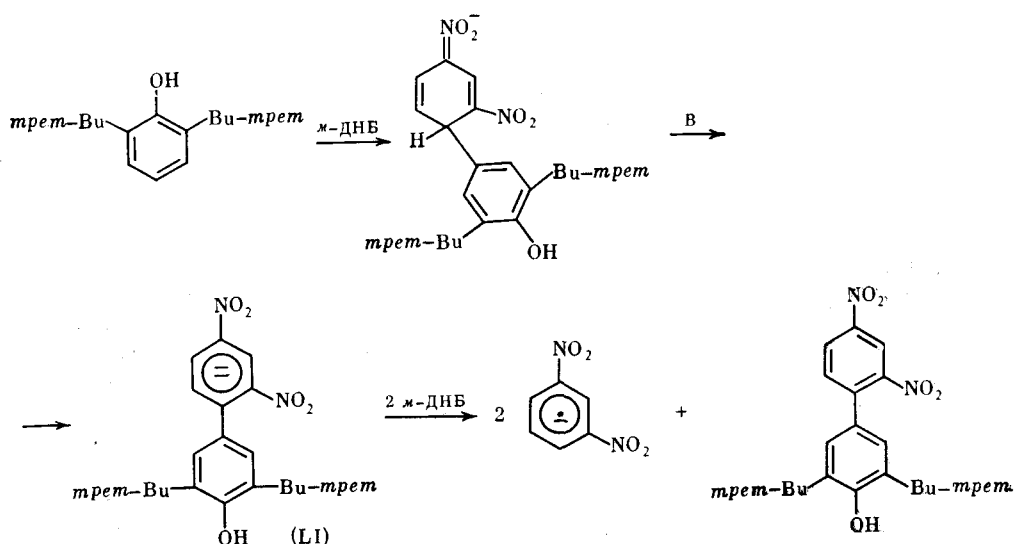
Взаимодействие *m*-ДНБ, а также *m*- и *o*-нитроцианбензолов с *o,o'*-диалкилфенолами (Alk=*трет*-Bu или Me) в щелочной среде приводит к диарилам (выходы 28—69%). В случае незамещенного фенола выход продуктов снижается до 17%. Мононитросоединения (нитробензол, 2-нитроацетофенон, 9-нитроантрацен) реагируют с фенолами иначе, а ДНБ образует только σ -комплексы [63].



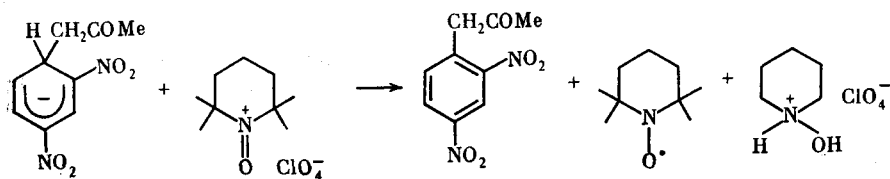
Возможно, что механизм реакции включает образование σ -комплекса и последующее его окисление нитроареном до диарила [63, 268]. Среди продуктов реакции с *m*-ДНБ обнаружен имин



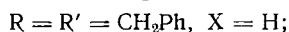
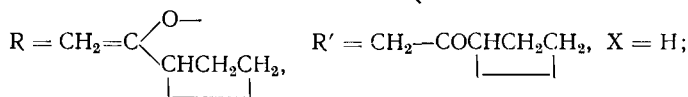
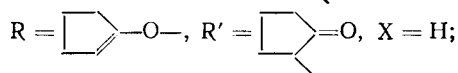
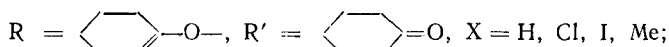
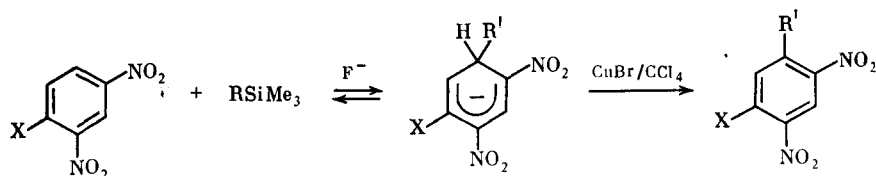
, т. е. в ходе реакции происходит восстановление нитросоединения [63].



В работе [269] осуществлено окисление комплекса Яновского до 2,4-динитробензилметилкетона ацетатом марганца(III) (выход не указан) и перхлоратом *N*-оксопиперидиния (80%) [270].



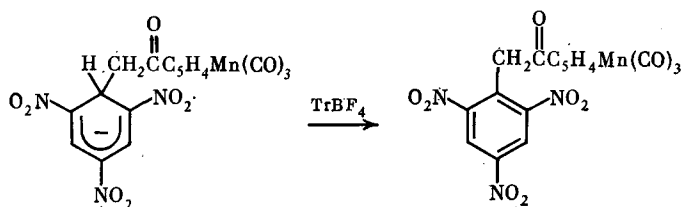
На примере σ -комплекса *m*-ДНБ с анионом циклогексанона показано, что для окисления комплексов ДНБ можно применять и другие окислители, такие, как 2,3-дихлор-5,6-дицианбензохинон (ДДБХ), $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, Br_2 в гексане, CuBr_2 в ДМФА. Не менее эффективной оказалась также система, включающая каталитическое количество CuBr (или CuBr_2)/ CCl_4 в MeCN , которая была использована для окисления ряда σ -комплексов 1-*X*-2,4-ДНБ, полученных *in situ* из кремнийорганических соединений в присутствии фторид-иона [222]



Эффективность системы CuBr/CCl_4 подтверждается опытом по окислению заведомо полученного и выделенного комплекса Яновского. Выход ацетонил-2,4-динитробензола составил 80% [222], т. е. оказался таким же, как при окислении перхлоратом *N*-оксопиперидиния [270].

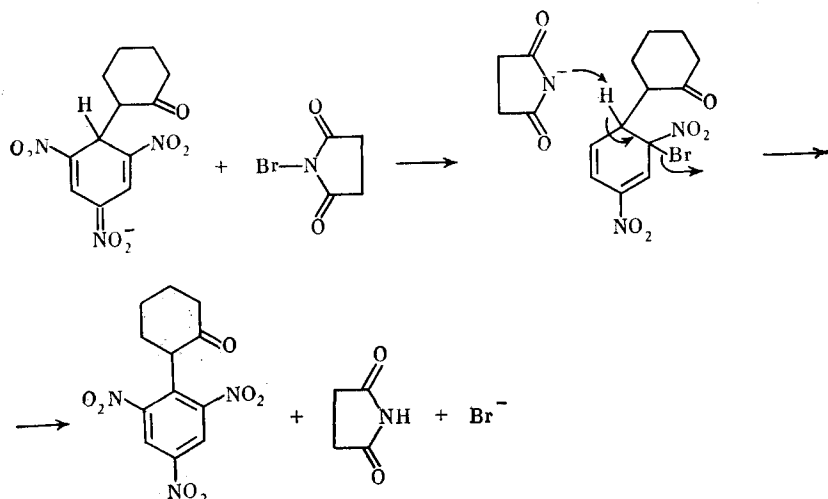
Наиболее широко изучено окисление σ -комплексов ТНБ. В качестве окислителей предложены различные органические и неорганические соединения, причем использование последних удобно и выгодно вследствие их доступности. Кроме того, применение неорганических реагентов упрощает, как правило, стадию выделения продуктов реакции. Бесспорным преимуществом органических окислителей является их эффективность. Наиболее успешно в реакциях окисления σ -комплексов использовались хлоранил, 2,3-дихлор-5,6-дицианбензохинон, борфторид тропилия, перхлорат *N*-оксопиперидиния, *N*-бромсукцинимид (БСИ) [269—272]. Из неорганических реагентов для окисления σ -комплексов применяли FeCl_3 , AgNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, H_2O_2 , $\text{Pb}(\text{OAc})_4$, растворы галогенов в воде или органических растворителях (Pu , *трет*- BuOH) [180, 181, 271]. Следует отметить, что широко изучено окисление только σ -комплекса $[\text{ТНБ} \cdot \text{CH}_2\text{COMe}]^-\text{K}^+$. Этот комплекс прекрасно окисляется практически любым окислителем. В большинстве же случаев, по-видимому, невозможно предсказать, какой из окислителей окажется наиболее эффективным [221].

Известно, что σ -комплекс ТНБ с анионом цимантрена окисляется борфторидом тропилия, образуя с выходом 80% продукт замещения, однако при окислении борфторидом тритила (Tr) образуется ТНБ [178].



Растворами брома или хлора в пиридине или *трет*-BuOH были окислены комплексы $[ТНБ \cdot CHal_3]^-$ ($Hal = Cl, Br$) [128, 129], а также комплексы ТФМСБ с $R = CH_2COMe, CH(COOEt)_2, CH_2NO_2, CH_2C(O)H$ [201].

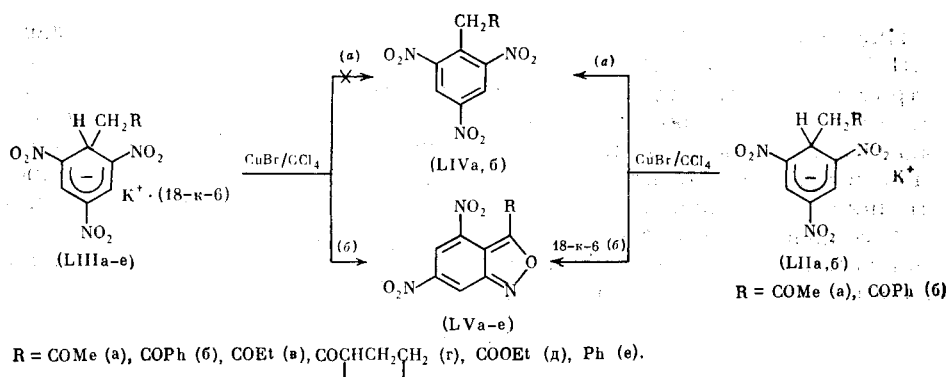
В качестве окислителя для комплексов ТНБ с анионами кетонов успешно использовали БСИ [221, 272]. Вероятно, реакция происходит следующим образом:



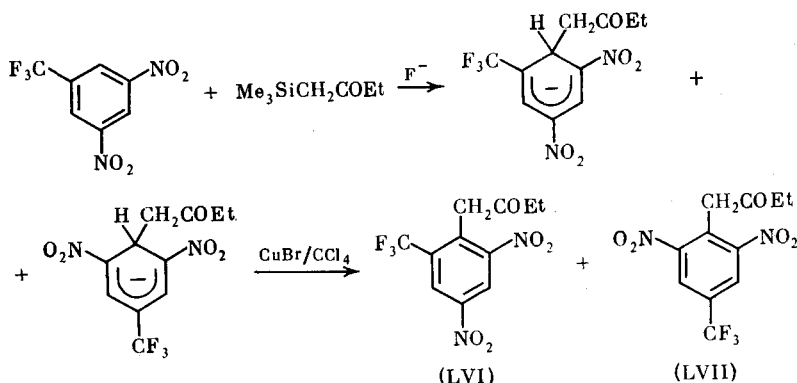
Этот механизм предложен на основании данных, полученных при окислении σ -комплекса ТНБ с амидином [20, 264]. При окислении избытком БСИ бициклические комплексы ТНБ с β -дикарбонильными соединениями образуют N-окиси изоксалинов [273]. N-Бромсукцинимид оказался эффективным окислителем и для ряда других σ -комплексов, таких, как $[ТНБ \cdot R]^-K^+ \cdot 18\text{-краун-6}$ эфир, где $R = CH(CH_2)_4CO, COMe, CPh,$

CH_2Ph [221]. Для окисления σ -комплекса ТНБ (XX) с $R = CH_2COOMe$, требуется двукратный избыток БСИ, при этом с выходом 60% образуется метиловый эфир (2,4,6-тринитрофенил)бромуксусной кислоты [221]. Для получения эфира тринитрофенилуксусной кислоты в качестве окислителя использовали $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$. Этот реагент оказался эффективным и для окисления σ -комплексов ТНБ с $R = C_6F_5, CH_2COEt$. При $R = All$ и $C \equiv CPh$ предложено использовать Cl_2O в CCl_4 , поскольку перечисленные выше окислители оказались неэффективны [221].

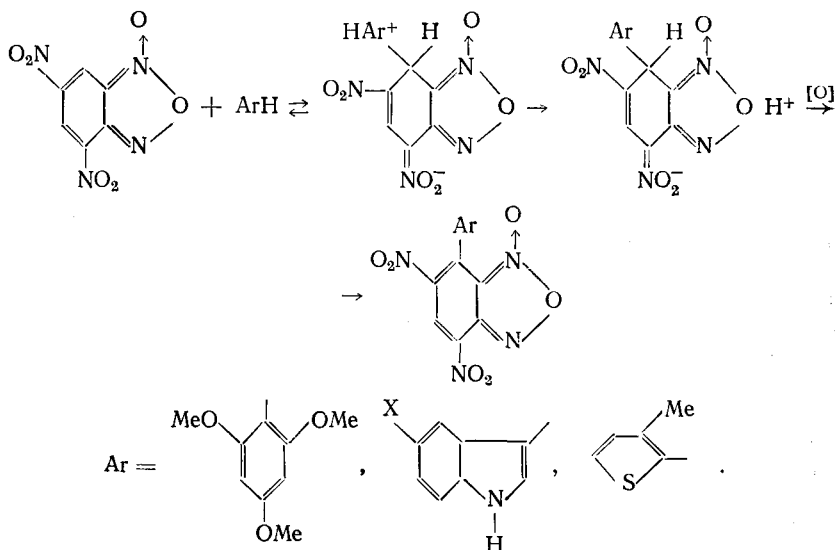
Неожиданный результат получен при окислении σ -комплексов ТНБ системой $CuBr/CCl_4$ [274]. При окислении σ -комплексов (LII), где $R = CH_2COMe$ и CH_2COPh , образуются продукты замещения (LIV). Однако если окисление проводится в присутствии 18-краун-6 эфира (18-к-6), то вместо ожидаемых продуктов (LIV) образуются производные 4,6-динитроантраила (LVa—e) (выходы 30—70%). При этом результат не зависит от того, проводится ли реакция с σ -комплексами (LVa—e), заведомо содержащими 18-к-6, или краун-эфир вводится в реакционную смесь одновременно с $CuBr/CCl_4$ и комплексами (LIIa, б). Необходимым условием для такого превращения является наличие CH_2R -группы в геминальном узле σ -комплекса.



Наконец, еще одно необходимое условие образования антранилов — наличие трех нитрогрупп в ароматическом ядре. Так, при окислении σ -комплекса 3,5-динитробензотрифторида выделены только продукты замещения (LVI) и (LVII) (1 : 1).

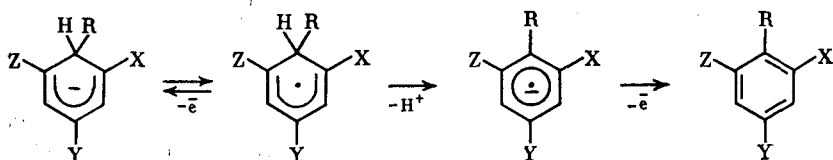


Интересно, что комплексы ДНБФкс и ДНБФз, содержащие в качестве противоиона протон, способны к самопроизвольному окислению в ДМСО. Эта способность теряется при замене H^+ на катион другого металла, например Ag^+ [203].



Этот факт тем более удивителен, что такие комплексы окисляются только ко достаточно сильными окислителями типа KMnO_4 [203].

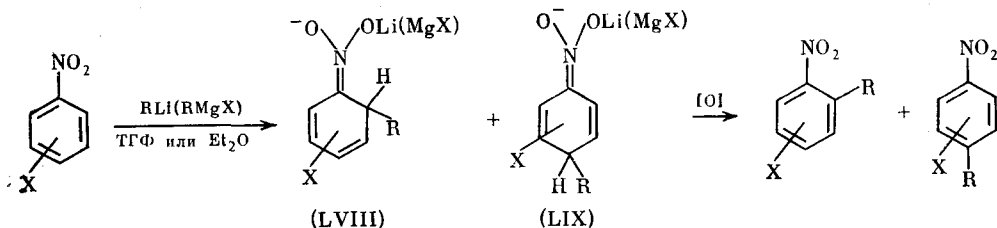
Изучено электрохимическое окисление ацетоновых комплексов *м*-ДНБ, ТНБ и ТФМСБ, а также комплексов ТНБ и ТФМСБ с анионом нитрометана [177, 269, 275]. Показано, что электрохимическое окисление σ -комплексов протекает в одну необратимую двухэлектронную стадию, а потенциалы окисления σ -комплексов ТНБ (0,82—0,92 В) существенно выше, чем комплекса *м*-ДНБ (0,33 В) и ниже по сравнению с потенциалами окисления σ -комплексов ТФМСБ (1,37—1,60 В). Потенциалы окисления σ -комплексов увеличиваются в том же ряду, что и их термодинамическая стабильность. Предложена следующая схема окисления анионных σ -комплексов



IV. АЛКИЛИРОВАНИЕ МОНОНИТРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Реакции с металлоорганическими соединениями и с карбанионами

При действии сильноосновных литий- и магниорганических соединений на нитроарены обычно образуется сложная смесь продуктов окислительно-восстановительных реакций и присоединения по нитрогруппе [5, 276—285]. И только сравнительно недавно было показано, что эту реакцию можно с успехом применять для синтеза различных алкилнитроароматических соединений, если проводить ее при низкой температуре ($-30 \div 0^\circ \text{C}$) и буквально через несколько минут после смешения реагентов обрабатывать реакционную смесь подходящими окислителями, восстановителями или кислотами [286—304]. Очевидно, что при действии RLi или RMgX на нитроарен образуются неустойчивые σ -комплексы типа (LVIII) и (LIX) (продукты 1,4- и 1,6-сопряженного присоединения) [289]



Процесс обратим, если использовать эквимольные соотношения реагентов, значительное количество нитросоединения возвращается после реакции неизменным. Наилучшие результаты получены с использованием двойного избытка RMgX. Обратимость реакции подтверждается также тем фактом, что соотношение аддуктов (LVIII) и (LIX) изменяется со временем. Так, в реакции *о*-нитротолуола с AlkLi соотношение продуктов (LVIII) : (LIX) = 1 : 4 через 1 ч и 3 : 4 через 5 ч [289, 298].

Для получения нитроалкилароматических соединений аддукты (LVIII) и (LIX) должны быть окислены. В качестве окислителей используются ДДБХ, Br₂, O₃, Na₂[Fe(CN)₆], KMnO₄, Pb(OAc)₄ [287, 289—292]. Из них наиболее эффективен, вероятно, ДДБХ, однако вследствие его высокой стоимости и трудной доступности применение его целесообразно в исключительных случаях, когда требуется хемоселективный окислитель, не затрагивающий других групп [290, 291].

Во многих случаях хорошие результаты были достигнуты при использовании KMnO₄ в щелочном водном ацетоне [289]. Таким образом

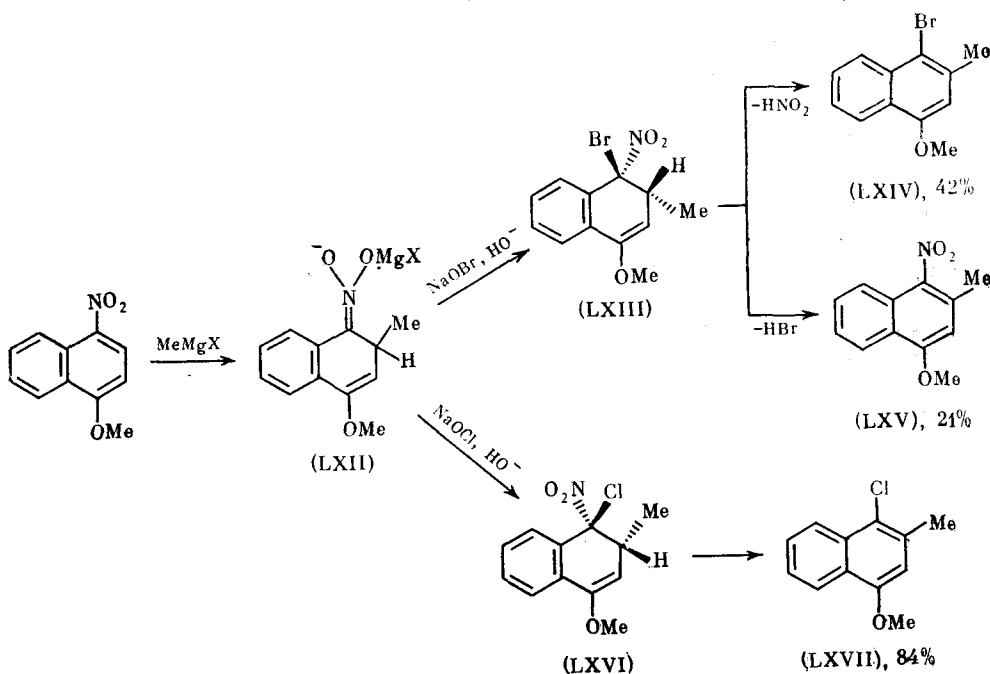
Выходы 1-нитро-2-метил-4-бутилнафталина (LXI), полученного окислением аддукта (LX) различными окислителями

Окислитель	Растворитель	Выход (LXI), %	Окислитель	Растворитель	Выход (LXI), %
ДДБХ	Эфир	75	$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Эфир	40
Br_2	»	70	$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	Гексан	26
O_2	Гексан	30			

были получены алкилированные производные нитробензола, нафталина и ряда гетероциклов. Для окисления аддуктов RMgX с полициклическими нитросоединениями более эффективным оказался $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ [292]. Следует отметить, что высоких выходов продуктов окисления (70—71%) удалось достичь только на би- и трициклических соединениях [287, 289, 292], т. е. когда аддукты типа (LVIII) и (LIX) достаточно стабильны. В случае нитробензола выходы не превышают 50% [287, 289]. Как это ни странно, крайне низкие выходы получены при алкилировании *m*-ДНБ (5%) и 2,4-динитротолуола (12%) [287] (см. однако, с. 1315).

В работе [287] проведено сравнение эффективности различных окислителей по отношению к аддукту 2-метил-1-нитронафталина с BuLi (LX) (табл. 3). Как видно из данных табл. 3, для этой системы ДДБХ и Br_2 оказались сравнимыми по эффективности.

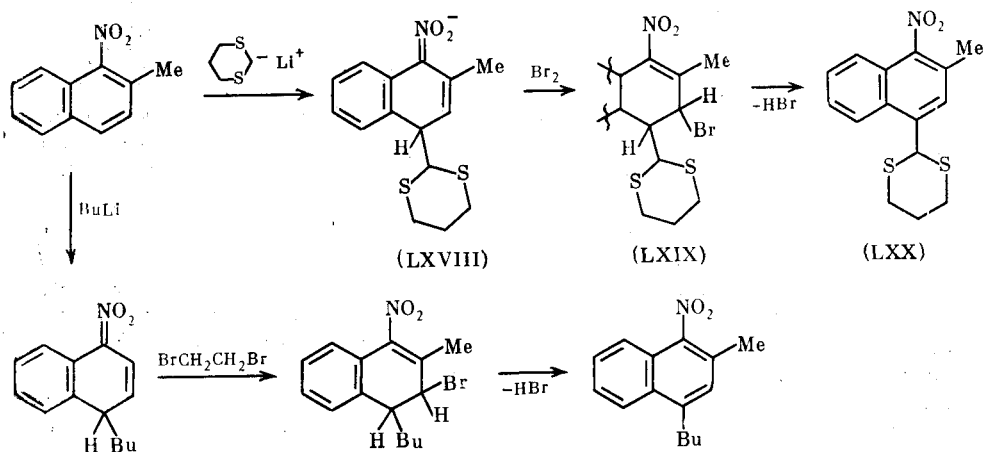
Интересно, что при окислении аддуктов типа (LVIII) и (LIX) гипогалогенитами в щелочной среде нитрогруппа заменяется на галоген [293, 294]. Так, при обработке аддукта (LXII) щелочным раствором гипобромита с высоким выходом образуется дигидроизомер (LXIII), в котором бром и метильная группа находятся в *транс*-конфигурации.



В щелочной среде аддукт (LXIII) элиминирует HNO_2 (процесс E_2 -типа), при этом *транс*-элиминирование (HNO_2) происходит легче, чем *цис*-элиминирование (HBr), что и определяет преимущественное образование продукта (LXIV) (соотношение (LXIV)/(LXV)=2 : 1) [288,

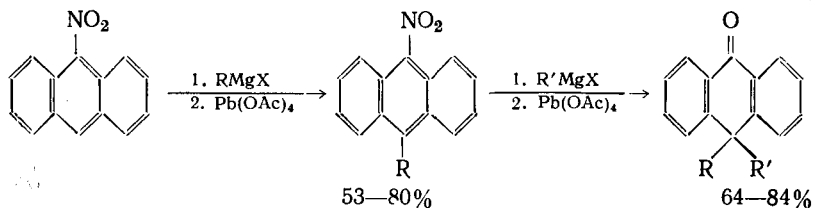
294]. При замене брома на более плохую уходящую группу — хлор, т. е. при окислении соединения (LXII) гипохлоритом, образуется исключительно хлорпроизводное (LXVII) [293, 294]. Последняя реакция использовалась для синтеза ряда хлоралкиларенов [293].

Предполагается, что при окислении аддуктов типа (LVIII) и (LIX) бромом или дибромэтаном также происходит, хотя бы частично, бромирование ядра с последующей ароматизацией промежуточного соединения за счет отщепления HBr [287]. Действительно, при окислении аддукта (LXVIII) бромом с 50%-ным выходом выделено соединение (LXIX), которое при обработке Et₃N отщепляет HBr и превращается в продукт окисления (LXX).

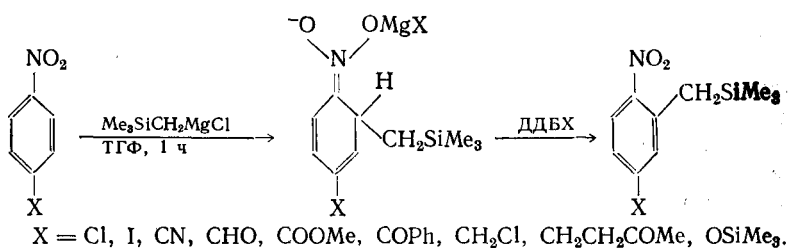


Из аддуктов (LVIII) и (LIX) могут быть получены и другие ценные соединения, такие, как нитрозоалкиларены (обработкой BF₃ или конц. HCl) [290, 295—297], амины и гидросиламины (действием избытка RMgX и каталитических количеств CuI или соединений фосфора(III)) [298, 299]. Хорошим методом получения ариламинов является восстановление аддуктов (LVIII) и (LIX) гидридами (LiAlH₄ или NaBH₄) в присутствии каталитических количеств Pd/C (−30° C, ~20 мин, выходы 30—75%) [300].

Следует отметить, что реакция RM с нитроаренами чрезвычайно региоселективна. При наличии в орто- или пара-положениях нитроаренов таких заместителей, как OMe, OAr, SMe, SPh, Cl, F алкильная группа R вступает почти исключительно в незамещенное положение [288, 290]. Однако при наличии алкильных заместителей образуется смесь 1,4- и 1,6-продуктов присоединения в соотношении 2 : 1 [288, 297]. Эту особенность можно использовать для алкилирования 1-R-2-нитронафталинов по атому C-1 [301] или для двухступенчатого синтеза 10-R-10-R'-антронов из 9-нитроантрацена [292].



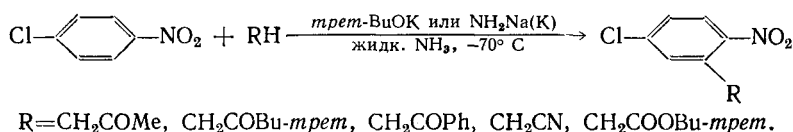
Реакцию нитроаренов с Me₃SiCH₂MgCl предложено использовать для синтеза кремнийорганических соединений бензильного типа [302, 303]. Высокая регио- и хемоселективность этой реакции позволила получить бензильные соединения кремния, содержащие такие заместители, как галогены, карбонильная и цианогруппы [303]. Выходы продуктов составляют 53—80%.



Реакцию в этом случае проводят со стехиометрическим количеством RMgX и, как правило, при низкой температуре ($-70 \div 0^\circ \text{C}$). Лучшим окислителем оказался ДДБХ, однако в работе [302] окисление проводилось KMnO_4 . Такие же высокие выходы кремнийорганических соединений получены в реакции $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ с гомо- и гетерополициклическими нитроароматическими соединениями ряда нафталина, хинолина, индола, антрацена [303].

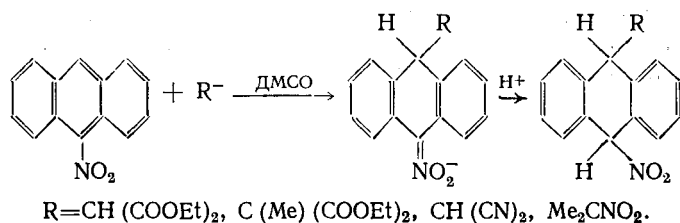
В отличие от алкилмагниихлорида аллилмагниихлорид дает с AgNO_2 аддукты 1,2-присоединения по нитрогруппе, обработка которых *in situ* LiAlH_4 в присутствии каталитических количеств Pd/C приводит к N-аллил-N-арилгидроксиламинам или N-аллианиинам [304].

Как уже отмечалось, реакция моонитроаренов является обратимой даже с RLi или RMgX , тем более удивительно, что в жидком NH_3 нитроарены вступают в реакцию с достаточно стабильными карбанионами (для соответствующих CH -кислот pK_a 20—12) [305, 306].

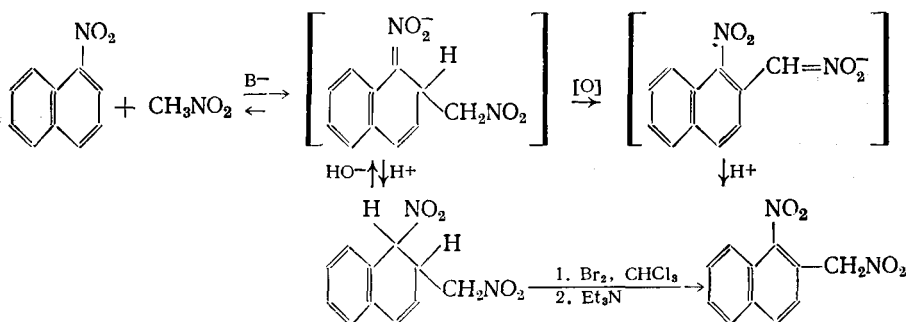


Окислителем, по-видимому, является частично сам $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, частично O_2 , поскольку выходы продуктов замещения (22—62%) снижаются при проведении реакции в инертной атмосфере.

В случае 1-нитронафталина или 9-нитроантрацена можно с хорошими выходами выделить соответствующие дигидропроизводные [307].



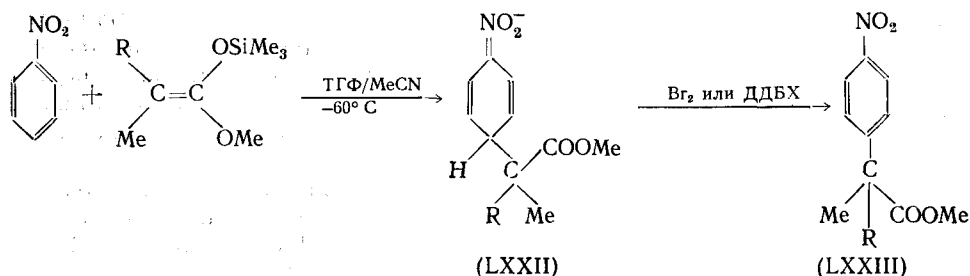
Нитрометан реагирует с 1-нитронафталином в ДМСО в присутствии NaOH , образуя анионный σ -комплекс, который можно окислить непосредственно либо через стадию получения дигидропроизводного



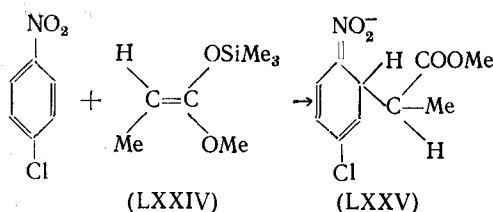
В этих условиях моноциклические арены в реакцию не вступают [308].

В реакцию с моонитроаренами в присутствии F-иона удалось ввести и такие реакционноспособные кремнийорганические соединения как силиленолэфиры или кетенсилилацетали, а также С-силилированный метилацетат [309, 310]. Источником F-иона служит растворимая в органических растворителях соль — *трис*-(диметиламино)сульфонийдифлор-триметилсиликонат, $(Et_2N)_3S^+Me_3SiF_2^-$. При использовании Bu_4NF выходы продуктов снижаются [310].

Методом ПМР при $-60^\circ C$ в реакции зафиксированы аддукты 1,4- и 1,6-присоединения $RSiMe_3$. Так, кетенацеталь (LXXI) с нитробензолом дает аддукт (LXXII) [310]

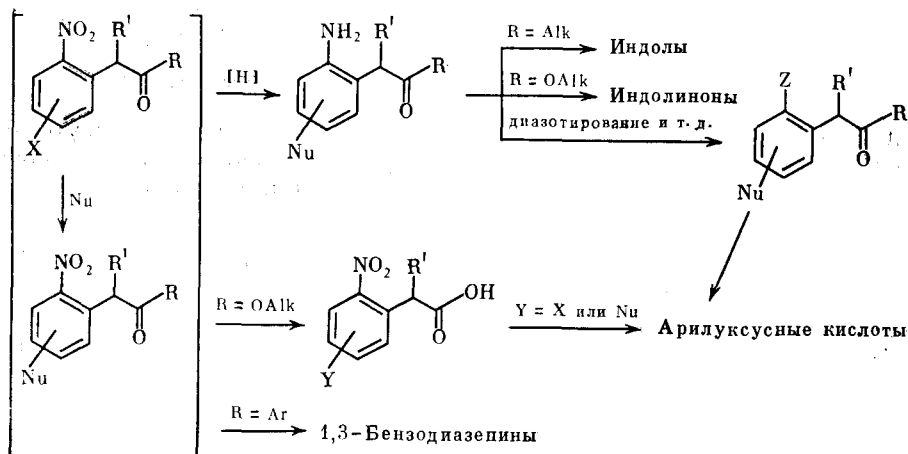


Аддукт (LXXV) зафиксирован в реакции кетенацеталей (LXXIV) с 4-нитрохлорбензолом [310]



Авторы отмечают, что енолаты щелочных металлов не присоединяются в этих условиях к нитроаренам [310].

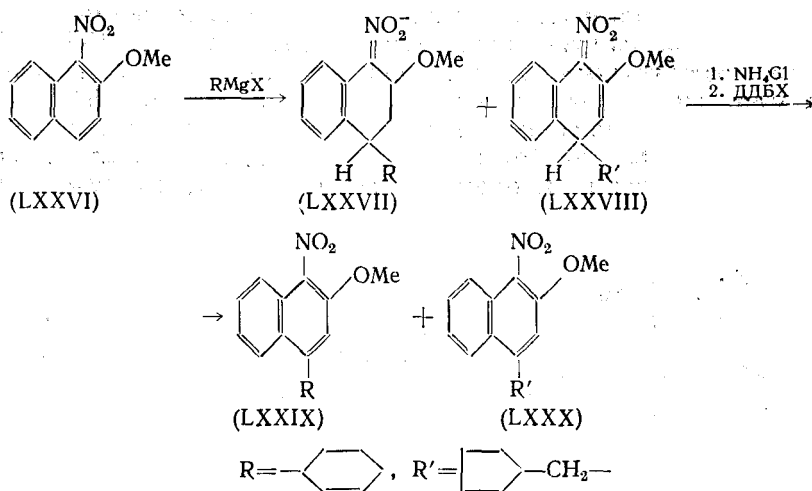
Применение силилкетенацеталей, силиленолэфиров и триметилсилилуксусного эфира дает возможность синтезировать α -нитроариллированные кетоны и эфиры, которые предложено использовать для синтеза индолов, индолинонов и арилукусных кислот с различными заместителями [311].



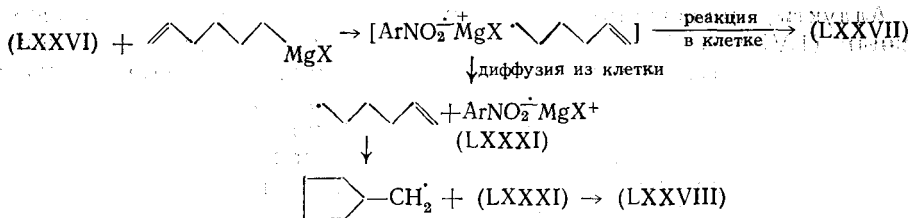
Закономерности, обнаруженные при изучении реакций нитроаренов с реактивами Гриньяра [288] и $RSiMe_3$ [309, 310], весьма схожи. Региохимия присоединения контролируется объемом кремнийорганического

соединения. Например, в приведенной выше реакции соединение (LXXIII) является единственным изомером. С менее пространственно затрудненными кетенсиллацеталами, так же как с $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{COOMe}$, преимущественно образуются орто-изомеры. В реакциях нитроаренов с RSiMe_3 , как и в реакциях с RMgX , атом галогена в ядре не затрагивается [288, 310]. В случае аренов би- и трициклического рядов можно изолировать соответствующие дигидропроизводные обработкой реакционной смеси кислотой. При окислении аддуктов бромом обнаружены дигидросоединения, подобные (LXIX), содержащие атом брома в ядре [310].

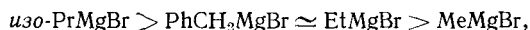
Хорошо известно, что в реакциях нитроаренов с RMgX [284] или карбанионами [312] неоднократно наблюдалось образование анион-радикалов (AP). Более того, некоторые карбанионы, такие, как дифенилацетонитрильный [54], дифенилаллильный [313], флуоренильный [314, 315] и другие окисляются нитробензолом до димеров, т. е. в определенных условиях реакции ArNO_2 с RM могут протекать по механизму SET. В связи с этим возникает вопрос о том, образуются ли аддукты (LVIII) и (LIX) обычным гетеролитическим путем или в результате переноса электрона (SET). В качестве теста на реализацию механизма SET была выбрана реакция 2-метокси-1-нитронафталина с гексен-5-илмагнийбромидом [288, 291]. (Известно, что гексен-5-ильный радикал при комнатной температуре быстро циклизуется в циклопентилметильный радикал ($K \approx 10^5 \text{ c}^{-1}$) [316].) После добавления в реакционную смесь ДДБХ выделены два алкилнитросоединения (LXXIX) и (LXXX) в соотношении 64 : 36 (суммарный выход 78%).



Этот результат дал основание авторам [288, 291] заключить, что по крайней мере на 36% реакция протекает по радикальному пути, но вполне вероятно, что и весь процесс в целом является радикальным.

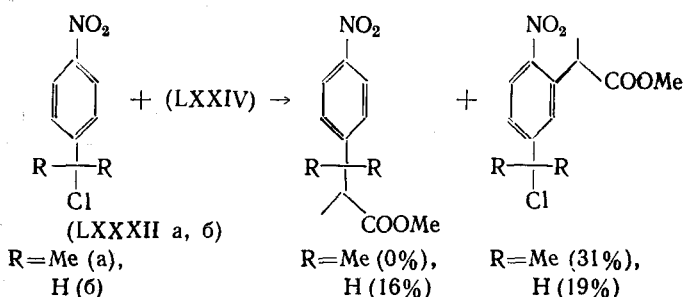


В пользу радикального механизма реакции свидетельствует также порядок реакционной способности различных RMgX (в реакции с нитроареном (LXXVI))



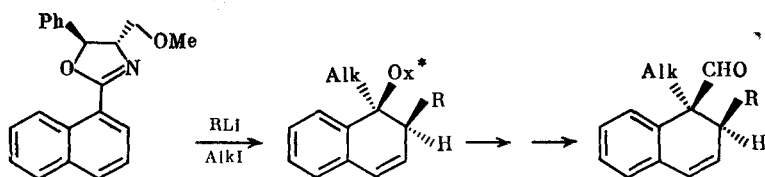
который определяется легкостью их окисления [291, 317].

Авторы работы [310] считают реакцию NO_2Ar с кремнийорганическими соединениями процессом гетеролитическим. Их доводы сводятся к следующему. Во-первых, в этих реакциях не затрагивается галоген в ядре, в случае же образования АР должно наблюдаться элиминирование галогена. Во-вторых, в реакции енолята (LXXIV) с *n*-нитрокумилхлоридом (LXXXIIa) не происходит замещение хлора и не обнаружено дикумила или димера енолята.



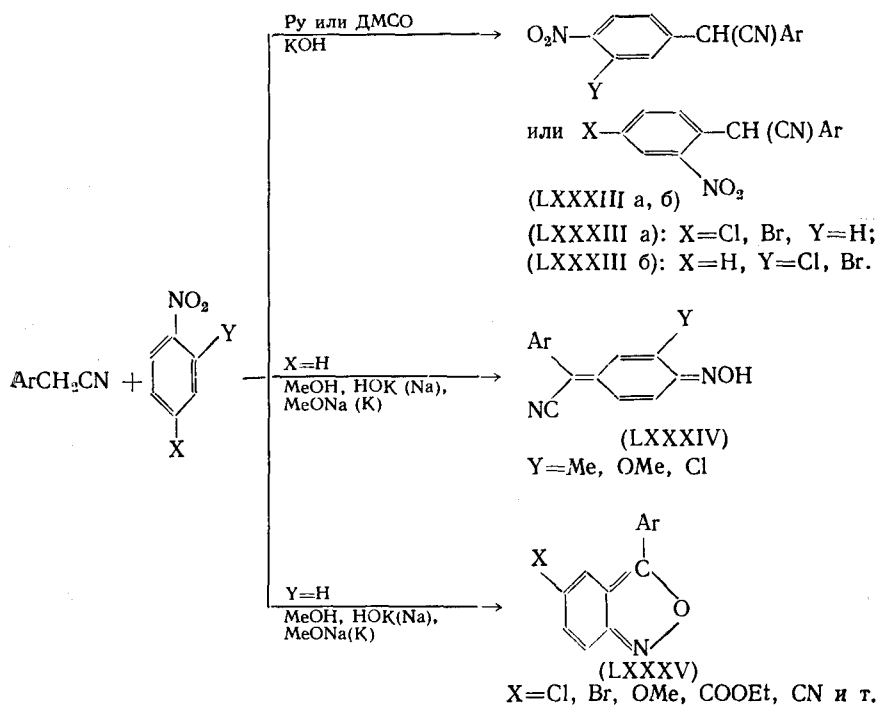
Однако замещение хлора имеет место в случае незатрудненного $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ (LXXXIIб). Кроме того, 4-циклопропилнитробензол реагирует с (LXXIV) без раскрытия циклопропанового кольца. И наконец, как уже отмечалось выше, методом ПМР обнаружено образование аддуктов (LXXII) и (LXXV), причем при -60°C сигналы в спектрах ПМР не были уширены [310].

Обычно описанные выше реакции алкилирования возможны только для нитроаренов; наличие таких заместителей, как CF_3 , CN , COR , оказывается недостаточным для активации арена. Однако сравнительно недавно было найдено, что подобные реакции (с RLi или RMgX) происходят также при активации аренового ядра оксазолиновой группой (см. также с. 1296). При обработке полученных аддуктов различными электрофилами с высоким выходом образуются продукты *транс*-присоединения [318—321].

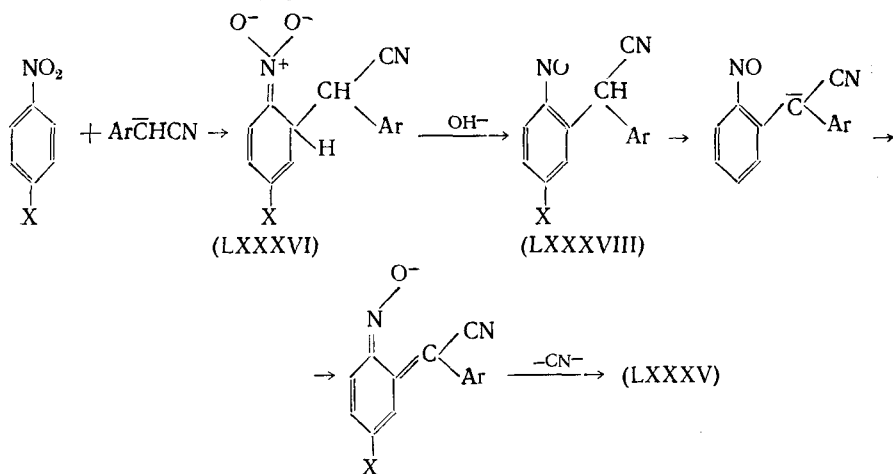


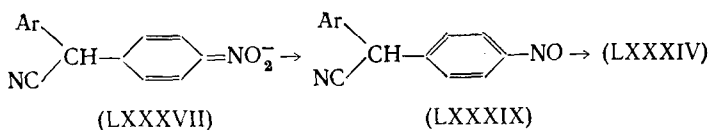
Такое «тандем-присоединение» RLi , RMgX и углеродсодержащих электрофилов описано для (1-нафтил)- и (2-нафтил)оксазолинов [318, 319]. В качестве электрофилов использованы также различные источники протонов [319—321].

Аддукты, образованные присоединением карбанионов к нитросоединениям (LVIII) и (LIX), в некоторых случаях способны к дальнейшим самопроизвольным превращениям, которые можно рассматривать как окислительно-восстановительные процессы с участием NO_2 -группы. Так, на протяжении многих лет пристальное внимание исследователей привлекает реакция фенилацетонитрила и его замещенных производных с нитроаренами, которая иногда приводит к образованию необычных продуктов [54, 322—333]. Взаимодействие AgCH_2CN с нитрогалогенбензолами в зависимости от природы нитросоединения и растворителя может протекать по трем различным направлениям [54, 322—333]



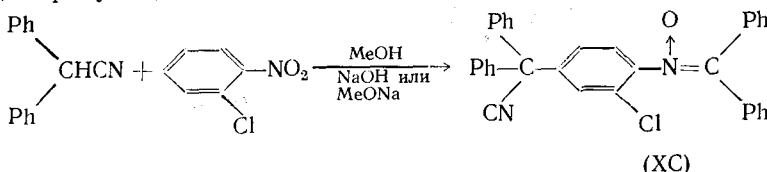
В апротонных диполярных растворителях типа ДМСО или Py наблюдается, как уже отмечалось ранее, замещение галогена [54, 322, 323]. Однако ситуация резко изменяется при замене апротонных растворителей на метанол. При этом, если пара-положение в нитроарене свободно, образуются производные хиноноксима (LXXXIV) (оксим 4- α -цианоарилден-2,5-циклогексадиен-1-она) [324—328]. Это направление реакции осуществлено с самыми разнообразными производными ацетонитрила (Ar — гомо- или гетероарил) и различными нитроаренами, в том числе бициклическими и гетероциклическими. При блокированном пара-положении и свободном орто-положении образуются 3-арилантра-нилы (LXXXV), которые использованы для синтеза 9-акридинона, акридина, бензофенонов и 1,4-бензодиазепинов [323, 329—331, 334]. Образование обоих соединений (LXXXIV) и (LXXXV) можно объяснить в рамках одного и того же механизма, включающего атаку карбаниона по орто- или пара-положениям бензольного кольца (образование аддуктов (LXXXVI) и (LXXXVIII)), элиминирование гидроксил-аниона, которое приводит к нитрозосоединениям (LXXXVIII) и (LXXXIX), внутримолекулярную циклизацию *o*-нитрозосоединения (LXXXVIII) в антралил (LXXXV) или изомеризацию *p*-нитрозосоединения (LXXXIX) в хиноноксим (LXXXIV) [54, 323, 325].



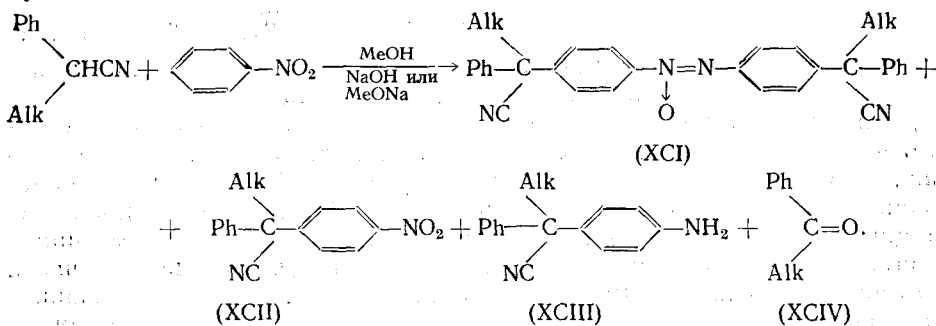


К сожалению, пока остается неясным, каким образом происходит превращение (LXXXVI) → (LXXXVIII) или (LXXXVII) → (LXXXIX). Не понятно и столь сильное влияние растворителя на направление реакции.

Замещенные в α-положение фенилацетонитрилы, очевидно, не могут давать продукты типа (LXXXIV) и (LXXXV). Дифенилацетонитрил в реакции с нитроаренами со свободным пара-положением бензольного кольца, образует с высоким выходом нитрон (XC) [54, 323, 332—334].



В этих же условиях α-алкилфенилацетонитрилы с PhNO₂ дают сложную смесь соединений (XCI)—(XCIV), среди которых имеется и продукт замещения гидрид-иона [54, 332].

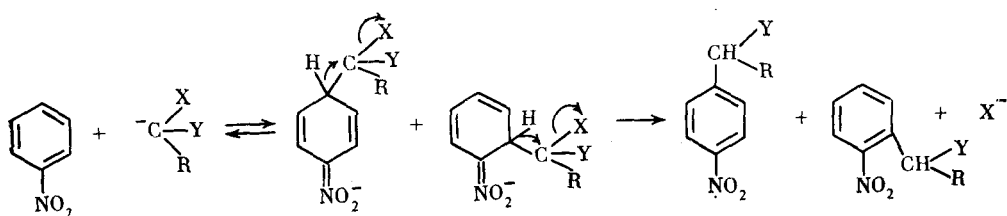


Наличие в реакционной смеси амина (XCIII), вероятно, свидетельствует о том, что 1 моль нитросоединения выступает в качестве окислителя по отношению к аддукту, подобному (LXXXVII). Образование всех остальных продуктов легко объясняется дальнейшими превращениями нитрозосоединений [54, 332, 333]. Отметим, что в слабополярных растворителях типа бензола анион дифенилацетонитрила окисляется нитроаренами до димера [54, 332].

2. Викариозное нуклеофильное замещение водорода

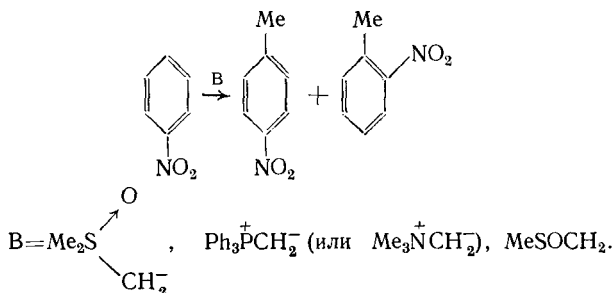
Выше были описаны реакции алкилирования нитроароматических соединений карбанионами, в которых удаление гидрид-иона из промежуточных комплексов осуществляется под действием окислителей. Окислитель специально вводится в реакционную смесь или его роль выполняет исходный нитроарен, при этом происходит внутри- или межмолекулярное окисление σ-комплекса.

Другой путь превращения аддуктов (LVIII) и (LIX) в алкилнитроарены появляется при использовании карбанионов, содержащих «хорошие» уходящие группы. Суть реакции заключается в том, что под действием карбаниона замещается атом водорода в орто- или пара-положении к нитрогруппе нитроарена, при этом заместитель X действует как викариозная («vicarious») уходящая группа, а весь процесс в целом Макоша с сотр. [335—339] предложили назвать викариозным нуклеофильным замещением (ВНЗ).

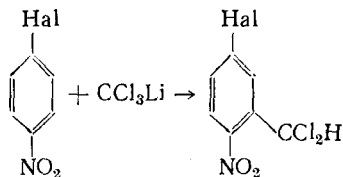


X — уходящая группа: Cl, Br, PhS, PhO, $R_2NC(S)S$ и т. д.; Y — группа, стабилизирующая карбанион: SO_2Ar , SO_2NR_2 , SO_2OR , $SOAr$, CN, COOR, CONR₂, $P(O)Ph_2$, $P(O)(OEt)_2$ и т. д.; R=H, Alk, Ar. Несмотря на то, что отдельные примеры подобных реакций были известны и ранее [340—346], только систематические работы Макоши с сотр. привлекли к подобным реакциям всеобщее внимание, а их изучение вылилось в самостоятельное направление.

Известно, что при действии на нитробензол и некоторые его замещенные производные метилидов серы, фосфора или димсилкалия происходит его метилирование [340, 341].



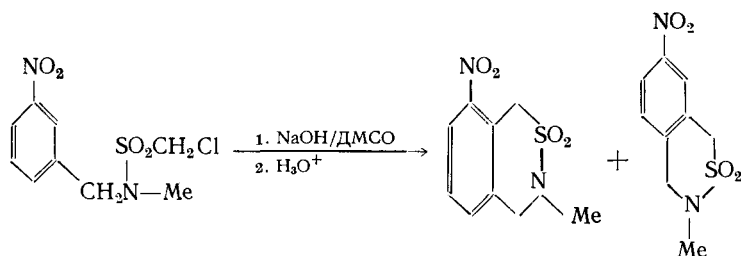
Реакцию галогеннитробензолов с CCl_3Li , которая может служить методом дихлорметилирования и формилирования нитроаренов, также следует рассматривать как ВНЗ [342, 347].



В работах [343—346] показана возможность нуклеофильного замещения водорода в нитрогетероаренах.

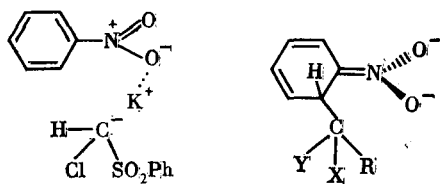
В общем случае, как показали Макоша с сотр. [336—339], для успешного осуществления реакции ВНЗ необходимо, чтобы карбанионы были достаточно стабильны и не реагировали с СН-кислотами, из которых они образуются. Это достигается соответствующим сочетанием групп X и Y. Однако при X=Hal этим требованиям отвечает не так уж много СН-кислот, поэтому используются СН-кислоты с более «плохими» уходящими группами, такими, как PhS, PhO, $R_2NC(S)S$ и т. д. [336—339].

Другим важным требованием является выбор основания и растворителя. Наиболее подходящими оказались такие системы, как NaOH(КОН)/ДМСО или NH_3 , NaOH/ДМФА, $R_4NOH/PhH(PhCl)$. Это означает, что наибольшей реакционной способностью обладают сольватно-разделенные ионные пары или свободные ионы. В таких условиях реакция ВНЗ дает возможность вводить различные α -функционализированные алкильные группы в орто- или пара-положения нитроароматических соединений [335—368]. Следует отметить, что продукты ВНЗ содержат, по крайней мере, один кислый атом водорода в α -положении, поэтому их можно вводить в реакции с другими электрофилами, например с RHal, RCHO и т. д. [347] (схема 3).

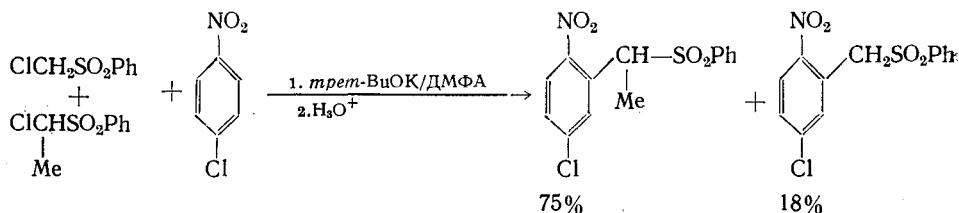


Реакция внутримолекулярного ВНЗ использована для синтеза производных тетрациклина [370].

Реакция ВНЗ отличается рядом характерных особенностей. Третичные карбанионы обычно замещают атом водорода в пара-положении нитроарена [337, 338, 357], хотя имеется и ряд исключений [349, 357]. В случае же вторичных карбанионов при использовании в качестве растворителей ДМСО, ДМФА или жидк. NH_3 образуется смесь орто/пара-изомеров, соотношение которых зависит от размера групп X и Y [349, 350]. Напротив, применение системы ТГФ/*трет*-BuOK дает возможность селективного замещения водорода в орто-положении к нитрогруппе [351, 352, 356]. Этот факт объясняется тем, что в ТГФ, в отличие от ДМСО, карбанионы находятся в основном в виде контактных ионных пар или агрегатов с ионом калия. Катион калия, образуя связь с отрицательно заряженным кислородом NO_2 -группы, направляет ассоциированный карбанион в орто-положение [352, 356].



Однако в определенных условиях (ДМФА, *трет*-BuOK, $-40 \div -30^\circ \text{C}$)⁴ и третичные карбанионы, подобные α -хлоралкилфенилсульфонам, легко замещают водород в орто-положении нитроарена. Более того, в конкурирующей реакции третичного и вторичного карбанионов первый реагирует с большей скоростью [366].



Для большинства 3-замещенных нитробензолов из двух возможных орто-изомеров образуется наиболее затрудненный (1,2,3-изомер) [353, 356]. Эта же особенность реакции наблюдалась при метилировании нитроаренов илидами [342]. Таким образом, меняя растворитель и варьируя группы R, X, Y в карбанионе, можно существенным образом изменять региоселективность реакции ВНЗ.

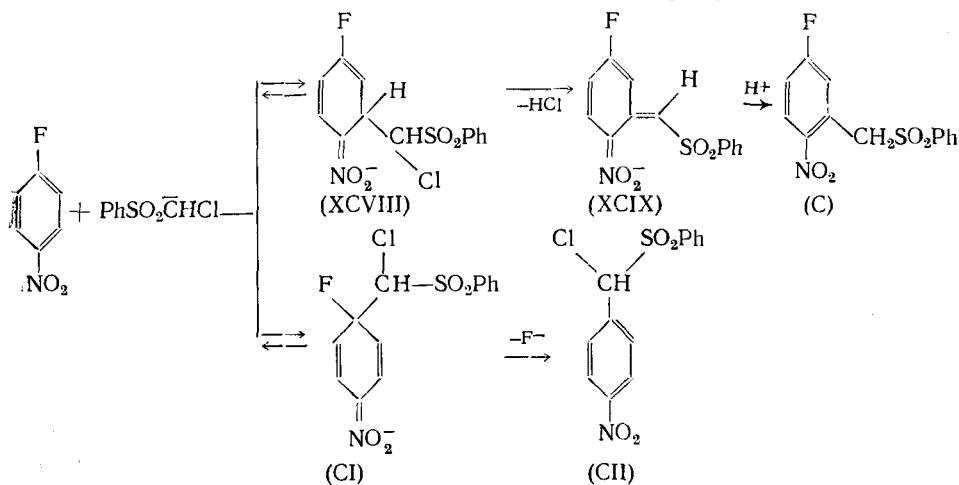
Реакции ВНЗ в ряду нафталинов отличаются своими особенностями [365]. 1-Нитронафталин дает смесь 2- и 4-замещенных продуктов (в реакциях с $\text{ClCH}(\text{R}^2)\text{SO}_2\text{R}^1$ соотношение 2-изомер : 4-изомер = 10 : 1). Предпочтительность атаки карбанионом в положение 2 становится понятной при рассмотрении мезомерных структур соответствующих σ -аддуктов. Реакция 2-нитронафталина с вторичными карбанионами происходит исключительно по положению 1; эта тенденция настолько велика, что

⁴ Третичные карбанионы и *о*-нитробензильные карбанионы соответствующих продуктов нестабильны при более высоких температурах [367].

при блокировании положения 1 группой MeO, происходит не реакция ВНЗ, а реакция нуклеофильного ароматического замещения MeO-группы. С третичным карбанионом (например, с α -хлорпропил-*n*-толилсульфоном) реакция не идет [365].

Донорные группы (NMe₂, Me, OR) и даже отрицательно заряженные группы типа COO⁻ не оказывают существенного влияния на реакцию ВНЗ [355, 361]. Мононитрофеноляты не вступают в реакцию ВНЗ, однако для ди- и тринитрофенолятов эта реакция возможна [362]. В этом случае она, вероятно, происходит как нуклеофильное присоединение к циклогексадиеннитронатной системе [362]. Отметим также, что известны реакции ВНЗ в ДНБ и ТНБ, причем можно заместить соответственно два и три атома водорода [362].

Как и реакции с RLi, RMgX или RSiMe₃ викаринное нуклеофильное замещение можно использовать для алкилирования галогензамещенных нитробензолов, поскольку скорость замещения водорода гораздо выше, чем Cl, Br, I. В *n*- и *o*-фторнитробензолах и *n*-динитробензоле в зависимости от условий наблюдается замещение как водорода, так и фтора или нитрогруппы [336—339, 363, 368]. Обнаружена интересная зависимость направления реакции от концентрации основания [363]. Так, при взаимодействии *n*-фторнитробензола с хлорметилфенилсульфоном (XCVII) при соотношении (XCVII)/*трет*-BuOK=2 наблюдается образование обоих возможных продуктов (C) и (CII), а при 4-кратном избытке *трет*-BuOK получается исключительно продукт ВНЗ (C).



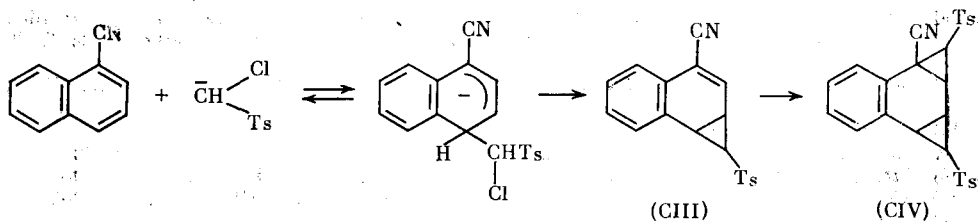
Еще ярче эта зависимость проявляется в конкурирующей реакции феноксифенилацетонитрила (CIII) со смесью NO_2Ph и *n*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$. При соотношении (CIII)/*трет*-BuOK, равном 2, образуются примерно одинаковые количества продукта ВНЗ и замещения фторид-иона, а при соотношении (CIII)/*трет*-BuOK=4 получен практически только продукт замещения водорода. Отсюда следует, что присоединение карбаниона к незамещенному атому углерода (аддукт (XCVIII)) происходит быстрее, чем образование аддукта, содержащего атом фтора в геминальном узле (CI) [339, 363].

Несомненно, что реакция ВНЗ включает обратимое образование промежуточного σ -комплекса. Предполагается, что его превращение в продукт реакции может происходить либо путем отщепления уходящей группы X из карбаниона с одновременным 1,2-гидридным сдвигом, либо путем катализируемого основанием элиминирования HX [336—339, 363]. Наблюдаемая зависимость направления реакции от концентрации основания, а также изотопные эффекты $K_{\text{H}}/K_{\text{D}}$, найденные в ряде случаев [339, 363, 368], свидетельствуют о том, что справедлив второй механизм. Таким образом, механизм ВНЗ включает быстрое и обратимое образование σ -комплекса и последующее медленное элиминирование HX . Скорость элиминирования, тем не менее, должна быть выше, чем ско-

рость присоединения карбаниона к углероду, связанному с галогеном [339].

Что касается механизма образования σ -комплекса, то авторы считают эту реакцию ионной [339]. Об этом свидетельствует ярко выраженное влияние сольватации катиона на направление присоединения карбаниона к NO_2Ar . Кроме того, в реакции 1-хлор-5-гексенилфенилсульфона с нитроаренами не обнаружено продуктов циклизации [339] (ср. с реакцией присоединения RMgX к NO_2Ar [285]).

В заключение отметим, что реакции BH_3 , так же, как и реакции алкилирования, описанные в гл. IV раздел 1, возможны только для нитроароматических соединений, арены с менее сильными электроноакцепторными заместителями в ядре, как правило, в эту реакцию не вступают. Тем более неожиданной оказалась реакция 1-цианонафталина с анионом хлорметил-*n*-толилсульфона, приводящая к бис-циклопропановому производному (CIV) [364].



Этот результат, вероятно, объясняется присоединением карбаниона по атому С-4 с последующим внутримолекулярным нуклеофильным замещением, которое приводит к моноаннулированному продукту (CIII). Последний, являясь активным акцептором Михаэля, присоединяет вторую молекулу карбаниона, образуя в итоге (CIV) [364].

Отметим, что более подробно викариозное нуклеофильное замещение освещено в обзоре [371].

ЛИТЕРАТУРА

1. Bunnett J. F., Zahler R. E. // Chem. Rev. 1951. V. 49. P. 273.
2. Ross S. S. // Progr. Phys. Org. Chem. 1963. V. 1. P. 31.
3. Де Бур Т. Дж., Диркс И. П. // Химия нитро- и нитрозогрупп. / Под ред. Г. Фойера. М.: Мир, 1973. Т. 1. С. 371.
4. Beck J. R. // Tetrahedron. 1978. V. 34. P. 2057.
5. Buck P. // Angew. Chem. Intern. Ed. 1969. V. 8. P. 120.
6. Miller J. Aromatic nucleophilic substitution. N. Y.: Elsevier, 1968. 389 p.
7. Bunce E., Norris A. R., Russel K. E. // Quart. Rev. 1968. V. 22. P. 123.
8. Foster R., Fyfe C. A. // Ref. Pure Appl. Chem. 1966. V. 16. P. 61.
9. Crampton M. R. // Adv. Phys. Org. Chem. 1969. V. 7. P. 211.
10. Холл Т., Порански Ч. // Химия нитро- и нитрозогрупп. / Под ред. Г. Фойера. М.: Мир, 1973. Т. 2. С. 254.
11. Штраус М. // Методы и достижения в физико-органической химии. М.: Мир, 1971. С. 422.
12. Гутис С. С., Каминский А. Я. // Успехи химии. 1978. Т. 47. С. 1970.
13. Prousek J. // Chem. listy. 1986. V. 80. P. 714.
14. Kohashi K., Ohkura Y. // J. Japan Chem. 1973. V. 27. P. 303.
15. Strauss M. J. // Accounts Chem. Res. 1974. V. 7. P. 181.
16. Князев В. Н., Дрозд В. Н. // Изв. ТСХА. 1977. Вып. 6. С. 203.
17. Чупахин О. Н., Постовский И. Я. // Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 908.
18. Terrier F. // Chem. Rev. 1982. V. 82. P. 77.
19. Artamkina G. A., Egorov M. P., Beletskaya I. P. // Chem. Rev. 1982. V. 82. P. 427.
20. Bunce E., Crampton M. R., Strauss M. J. et al. Electron deficient aromatic- and heteroaromatic-base interactions. N. Y.: Elsevier, 1984. 499 p.
21. Prentiss P. N., Tennant C. // Chem. Rev. 1972. V. 72. P. 627.
22. Мизачев Г. И., Даниленко В. А. // Химия гетероцикл. соединений. 1982. С. 867.
23. Illuminate G., Stegel F. // Adv. Heterocycl. Chem. 1983. V. 34. P. 306.
24. Chupakin O. N., Charushin V. N., van der Plas H. C. // Tetrahedron. 1988. V. 44. P. 1.
25. Richter V. // Chem. Ber. 1888. B. 21. S. 2470.
26. Borsche W., Rautschkeff D. // Ann. Chem. 1911. B. 379. S. 152.
27. Borsche W., Fiedler A. // Chem. Ber. 1913. B. 46. S. 2117.
28. Borsche W., Bahr M. // Ann. Chem. 1913. B. 402. S. 81.
29. Hantzsch A., Picton N. // Chem. Ber. 1909. B. 42. S. 2119.
30. Dey B. B., Doraiswami V. G. // J. Indian Chem. Soc. 1933. V. 10. P. 309.

31. Borsche W., Stackmann L., Makaroff-Semljanski J.//Chem. Ber. 1916. B. 49. S. 2222.
32. Grob C. A., Weissbah C.//Helv. chim. acta. 1961. V. 44. P. 1748.
33. Jackson G. L., Robinson W. S.//Chem. Ber. 1888. B. 21. S. 2034.
34. Jackson G. L., Sock C. A.//Amer. Chem. J. 1896. V. 18. P. 134.
35. Heckmann J.//Ann. Chem. 1883. B. 220. S. 128.
36. Reissert A., Heller H.//Chem. Ber. 1904. B. 37. S. 4364.
37. Borsche W.//Ibid. 1909. B. 42. S. 601.
38. Sen A. B., Bhargava P. M.//J. Indian Chem. Soc. 1947. V. 24. P. 268.
39. Sen A. B., Bhargava P. M.//Ibid. 1947. V. 24. P. 371.
40. Sen A. B., Bhargava P. M.//Ibid. 1948. V. 25. P. 282.
41. Sen A. B., Bhargava P. M.//Ibid. 1948. V. 25. P. 403.
42. Sen A. B., Bhargava P. M.//Ibid. 1948. V. 25. P. 538.
43. Sen A. B., Bhargava P. M.//Ibid. 1949. V. 26. P. 71.
44. Dittrich E.//Chem. Ber. 1890. B. 23. S. 2720.
45. Hussein F. A., Al-Tikriti K. A.//J. Iraqi Chem. Soc. 1978. P. 95.
46. Fairbourn A., Fawson U. R.//J. Chem. Soc. 1927. P. 46.
47. Muttlet F.//Bull. Soc. chim. France. 1897. V. 17. P. 308.
48. Joschi S. S., Gambhir I. R.//J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 2222.
49. Hall G. E., Hughes D., Rae D. et al.//Tetrahedron. Lett. 1967. P. 241.
50. Chudek J. A., Foster R., Stewart W. A.//J. Chem. Soc. Perkin. Trans. I. 1983. P. 1605.
51. Егоров М. П., Бельский В. К., Петров Э. С. и др.//Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. С. 2033.
52. Machacek V., Andrie J., Sterba V.//Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1983. V. 48. P. 1608.
53. Boardis J., Machien C.//C. r. Acad. Sci. C. 1966. P. 263.
54. Makosza M., Jagustyn-Grochowska J. M.//Tetrahedron. 1974. V. 30. P. 3723.
55. Jawdosiuk M., Wilezynski W., Cwikiewicz W.//Rocz. Chem. 1977. V. 51. P. 595.
56. Shipp K. C., Kaplan L. A., Sitzmann M. E.//J. Org. Chem. 1972. V. 37. P. 1966.
57. Kröhnke F., Schemeiss H.//Chem. Ber. 1937. B. 70. S. 1728.
58. Reuschling O. B., Krönke F.//Ibid. 1971. B. 104. S. 2110.
59. Kuchne M. E.//J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 837.
60. Целинский И. В., Колецкая Т. И.//Журн. орг. химии. 1973. Т. 9. С. 2471.
61. Korpes W. M., Lawrence G. W., Sitzmann M. E. et al.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1981. P. 1815.
62. Wright J., Jorgensen E. C.//J. Org. Chem. 1968. V. 33. P. 1245.
63. Stahly G. P.//Ibid. 1985. V. 50. P. 3091.
64. Effenberger F., Nagel K., Agster W.//Angew. Chem. 1971. V. 83. S. 619.
65. Effenberger F., Agster W., Fischer P. et al.//J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 4649.
66. Гридунова Г. В., Петров В. Н., Стручков Ю. Т. и др.//Кристаллография. 1989. Т. 35. С. 59.
67. Макоша М.//Успехи химии. 1977. Т. 46. С. 2174.
68. Вебер В., Гоккель Г. Межфазный катализ в органическом синтезе. М.: Мир, 1980. 290 с.
69. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ. М.: Мир, 1987. 482 с.
70. Пат. 110196 ПНР//С. А. 1982. V. 96. P. 122398.
71. Makosza M.//Pure and Appl. Chem. 1975. V. 43. P. 439.
72. Makosza M., Patchornik A., Seebach D.//Conference paper of the Intern workshop on modern synthetic methods. 1976.
73. Makosza M.//Tetrahedron. Lett. 1969. P. 673.
74. Makosza M., Jagustyn-Grochowska J. M., Jawdosiuk M.//Rocz. Chem. 1971. V. 45. P. 851.
75. Makosza M., Jagustyn-Grochowska J. M., Jawdosiuk M.//Ibid. 1976. V. 50. P. 1841.
76. Jawdosiuk M., Kmiolek-Skarzynska I.//Pol. J. Chem. 1979. V. 53. P. 2259.
77. Ягупольский Л. М., Кондратьев Н. В., Коломейцев А. А. и др.//Журн. орг. химии. 1982. Т. 18. С. 2390.
78. Reuman M., Meyers A. I.//Tetrahedron. 1985. V. 41. P. 837.
79. Meyers A. I., Williams B. E.//Tetrahedron. Lett. 1978. P. 223.
80. Meyers A. I., Gabel R., Mikelich E. D.//J. Org. Chem. 1978. V. 43. P. 1372.
81. Meyers A. I., Lutomski K. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 879.
82. Wilson J. M., Gram D. J.//Ibid. 1982. V. 104. P. 881.
83. Meyers A. I., Himmelsbach R. J.//Ibid. 1985. V. 107. P. 682.
84. Meyers A. I., Flisak J. R., Aitken R. A.//Ibid. 1987. V. 109. P. 5446.
85. Cram D. J., Braynt J. A., Doxsee K. M.//Chem. Lett. 1987. P. 19.
86. Canary J. W., Knobler C. B., Cram D. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 3098.
87. Kaválek J., Macháček V., Lyčka A. et al.//Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1976. V. 41. P. 590.
88. Kaválek J., Pastrnek M., Stěrba V.//Ibid. 1978. V. 43. P. 1401.
89. Macháček V., Stěrba V., Lyčka A.//Ibid. 1987. V. 52. P. 132.
90. Crampton M. R., Kee T. P., Wilcock J. R.//Canad. J. Chem. 1986. V. 64. P. 1714.
91. Bordwell F. G., Hughes D. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 5591.
92. Артамкина Г. А., Мильченко А. Ю., Белецкая И. П. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 2826.
93. Артамкина Г. А., Мильченко А. Ю., Белецкая И. П. и др.//Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. С. 616.
94. Leffek K. T., Tremaine P. H.//Can. J. Chem. 1973. V. 51. P. 1659.
95. Leffek K. T., Matinopoulos-Scordon A. E.//Ibid. 1977. V. 55. P. 2656.

96. *Leffek K. T., Matinopoulos-Scordon A. E.*//*Ibid.* 1977. V. 55. P. 2664.
97. *Kimura M., Obi N., Kawasoi M.*//*Chem. Pharm. Bull.* 1969. V. 17. P. 531.
98. *Kimura M., Obi N., Kawasoi M.*//*Ibid.* 1972. V. 20. P. 452.
99. *Гигус С. С., Мякишова Э. А., Каминский А. Я. и др.*//*Журн. орг. химии.* 1975. Т. 11. С. 2106.
100. *Kaválek J., Macháček V., Pastrnek M. et al.*//*Collect. Czechosl. Chem. Commun.* 1977. V. 42. P. 2928.
101. *Kaválek J., Ashfag A., Stěrba V.*//*Ibid.* 1979. V. 44. P. 1453.
102. *Germain C.*//*Tetrahedron.* 1976. V. 32. P. 2389.
103. *Делягина Н. И., Первова Е. Я., Дяткин Б. Л. и др.*//*Журн. орган. химии.* 1972. Т. 8. С. 851.
104. *Kornblum N., Cheng L., Kerber R. C. et al.*//*J. Org. Chem.* 1976. V. 41. P. 1560.
105. *Кириллов И. Т., Куковицкий Д. М., Зорин В. В. и др.*//*Журн. орган. химии.* 1987. Т. 23. С. 444.
106. *Зорин В. В., Трифонова В. Н., Куковицкий Д. М. и др.*//*Там же.* 1986. Т. 22. С. 1566.
107. *Burt B. L., Freeman D. J., Gray P. G. et al.*//*Tetrahedron Lett.* 1977. P. 3063.
108. *Norris R. K., Randles D.*//*Austral. J. Chem.* 1979. V. 32. P. 2413.
109. *Spence T. W. M., Tennant G.*//*J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* 1972. P. 835.
110. *Iwasaki G., Saeki S., Hamama M.*//*Chem. Lett.* 1986. P. 31.
111. *Iwasaki G., Saeki S., Hamama M.*//*Ibid.* 1986. P. 173.
112. *Atkinson J. G., Wassen B. K., Fuentes J. J. et al.*//*Tetrahedron Lett.* 1979. P. 2857.
113. *Fuson R. C., Friedlander W. S.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1953. V. 75. P. 5410.
114. *Fuson R. C., Friedlander W. S.*//*Ibid.* 1954. V. 76. P. 5782.
115. *Fuson R. C., Wiegert P. E.*//*Ibid.* 1955. V. 77. P. 1138.
116. *Richtzenchain H.*//*Chem. Ber.* 1944. B. 77. S. 1.
117. *Richtzenchain H., Nippus P.*//*Ibid.* 1944. B. 77. S. 566.
118. *Richtzenchain H., Nippus P.*//*Ibid.* 1949. B. 82. S. 408.
119. *Куриц А. Л., Давыдов Д. В., Бундель Ю. Г.*//*Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия.* 1982. С. 483.
120. *Куриц А. Л., Давыдов Д. В., Бундель Ю. Г.*//*Там же.* 1983. С. 292.
121. *Куриц А. Л., Давыдов Д. В., Бундель Ю. Г.*//*Там же.* 1983. С. 385.
122. *Куриц А. Л., Давыдов Д. В., Бундель Ю. Г.*//*Там же.* 1984. С. 68.
123. *Birchall J. M., Buxton M. W., Coe P. L. et al.*//*J. Chem. Soc.* 1961. P. 808.
124. *Birchall J. M., Huszeldine R. N.*//*Ibid.* 1961. P. 3719.
125. *Cething B., Patrick C. R., Tatlow J. C.*//*Ibid.* 1962. P. 186.
126. *Chaudhry M. T., Stephens R.*//*Ibid.* 1963. P. 4281.
127. *Aroskar E. V., Chaudhry M. T., Stephens R. et al.*//*Ibid.* 1964. P. 2975.
128. *Wale L. A., Pummer W. T., Fearn J. E. et al.*//*J. Res. Nation. Bur. Stand.* 1963. V. 67A. P. 481.
129. *Burdow J., Hollyhead W. B., Tatlow J. C.*//*J. Chem. Soc.* 1965. P. 5152.
130. *Callander D. D., Coe P. L., Tatlow J. C.*//*Tetrahedron.* 1966. V. 22. P. 419.
131. *Cummaggi G., Gozzo F.*//*J. Chem. Soc. A.* 1969. P. 489.
132. *Harper R. J., Soloski E. J., Tamborski C.*//*J. Org. Chem.* 1964. V. 29. P. 2385.
133. *Respass W. L., Tamborski C.*//*J. Organometal. Chem.* 1968. V. 11. P. 619.
134. *Respass W. L., Tamborski C.*//*Ibid.* 1970. V. 22. P. 251.
135. *Chem L. S., Chem C. J., Tamborski C.*//*Ibid.* 1981. V. 215. P. 281.
136. *Yakobson G. G., Vlasov Y. M.*//*Synthesis.* 1976. P. 652.
137. *Dua S. S., Howells R. D., Gilman H. S.*//*J. Fluor. Chem.* 1974. V. 4. P. 381.
138. *Birchall J. M., Clarke T., Huszeldine R. N.*//*J. Chem. Soc.* 1962. P. 4977.
139. *Wiles M. R., Massey A. G.*//*Tetrahedron Lett.* 1967. P. 5137.
140. *Wiles M. R., Massey A. G.*//*Chem. Ind.* 1967. P. 663.
141. *Yokoo K., Kijima Y., Fujiwara T. et al.*//*Chem. Lett.* 1984. P. 1321.
142. *Сигалов А. Б., Петров Э. С., Белецкая И. П.*//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1983. С. 1692.
143. *Сигалов А. Б., Петров Э. С., Белецкая И. П.*//*Там же.* 1984. С. 2386.
144. *Давыдов Д. В., Белецкая И. П.*//*Металлоорг. химия.* 1988. Т. 1. С. 899.
145. *Raush M. D., Siegel A., Klemann L. P.*//*J. Org. Chem.* 1969. V. 34. P. 468.
146. *Власов В. М., Захарова О. В.*//*Журн. орган. химии.* 1975. Т. 11. С. 785.
147. *Власов В. М.* Дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск: ИОХ СО АН СССР, 1983.
148. *Filler R., Woods S. M., Frenden H. et al.*//*J. Org. Chem.* 1973. V. 38. P. 811.
149. *Norris W. P.*//*Ibid.* 1972. V. 37. P. 147.
150. *Власов В. М., Аксенов В. В., Якобсон Г. Г.*//*Журн. орган. химии.* 1979. Т. 15. С. 2156.
151. *Filler R., Fiebig A. E., Pelister M. Y.*//*J. Org. Chem.* 1980. V. 45. P. 1290.
152. *Filler R., Fiebig A. E.*//*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1970. P. 546.
153. *Vlasov V. M., Petrova T. D., Yakobson G. G.*//*J. Fluor. Chem.* 1972/1973. V. 2. P. 373.
154. *Власов В. М., Петрова Т. Д., Якобсон Г. Г.*//*Изв. СО АН СССР. Сер. хим.* 1980. P. 117.
155. *Якобсон Г. Г., Петрова Т. Д., Канн Л. И. и др.*//*Докл. АН СССР.* 1964. Т. 158. С. 926.
156. *Петрова Т. Д., Канн Л. И., Бархаш В. А. и др.*//*Химия гетероцикл. соединений.* 1969. С. 778.
157. *Рожков И. Н., Кулешова Н. Д.*//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1976. С. 2048.

158. Захарова О. В., Власов В. М., Якобсон Г. Г.//Журн. орган. химии. 1979. Т. 15. С. 2169.
159. Chambers R. D. Fluorine in organic chemistry. N. Y.: John Wiley and Sons, 1973. P. 296.
160. Исикава Н., Кобаяси Е. Фтор. Химия и применение. М.: Мир, 1982. 280 с.
161. Blazejewski J.-C., Wakselman C.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1980. P. 2845.
162. Janovsky J. V., Erb L.//Chem. Ber. 1886. B. 19. S. 2155.
163. Janovsky J. V.//Ibid. 1891. B. 24. S. 971.
164. Гитис С. С., Каминский А. Я.//Журн. общ. химии. 1963. Т. 32. С. 3297.
165. Fyfe C. A., Foster R.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1967. P. 1219.
166. Kimura M.//J. Pharm. Soc. Jap. 1953. V. 73. P. 1219.
167. Каминский А. Я., Гитис С. С., Бронштейн Э. А.//Журн. орган. химии. 1971. Т. 7. С. 1200.
168. Каминский А. Я., Гитис С. С., Голополосова Т. В. и др.//Там же. 1985. Т. 21. С. 226.
169. Macháček V., Stěrba V., Lyčka A. et al.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1982. P. 355.
170. Foreman M. I., Foster R., Strauss M. J.//J. Chem. Soc. B. 1970. P. 147.
171. Foster R., Fyfe C. A.//J. Chem. Soc. 1966. P. 53.
172. Renfrow R. A., Strauss M. J., Terrier F.//J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 471.
173. Gold V., Wassef W. W.//J. Chem. Res. Synop. 1986. P. 24.
174. Fyfe C. A.//Can. J. Chem. 1968. V. 46. P. 3047.
175. Гитис С. С., Гершкович И. М., Грудцын Ю. Д. и др.//Журн. орган. химии. 1975. Т. 11. С. 1566.
176. Strauss M. J.//Tetrahedron Lett. 1969. P. 2021.
177. Сосонкин И. М., Бойко В. Н., Игнатьев Н. В. и др.//Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. С. 2385.
178. Калинин М. И., Коломникова Г. Д., Пузанова В. Е. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. С. 1453.
179. Kolb I., Macháček V., Stěrba V.//Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1976. V. 41. P. 1914.
180. Шейн С. М., Хмелинская А. Д.//Журн. орган. химии. 1972. Т. 8. С. 1237.
181. Atkins P. J., Gold V.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. P. 140.
182. Онысько П. П., Проклина Н. В., Гололобов Ю. Г.//Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. С. 1647.
183. Гитис С. С., Каминский А. Я., Бронштейн Э. А. и др.//Там же. 1971. Т. 8. С. 1830.
184. Шейнкман А. К., Нездийминога Т. Н., Чмиленко Т. С.//Там же. 1985. Т. 21. С. 668.
185. Гитис С. С., Каминский А. Я., Грудцын Ю. Д. и др.//Докл. АН СССР. 1972. Т. 206. С. 102.
186. Гольтеузен Э. Э., Грудцын Ю. Д., Гитис С. С. и др.//Журн. орган. химии. 1972. Т. 8. С. 1916.
187. Foster R., Fyfe C. A., Emslie P. H. et al.//Tetrahedron. 1967. V. 23. P. 227.
188. Kimura M., Obi N., Kawasoi M.//Chem. Pharm. Bull. 1969. V. 17. P. 531.
189. Каминский А. Я., Гитис С. С., Грудцын Ю. Д. и др.//Журн. орган. химии. 1974. Т. 10. С. 1205.
190. Crampton M. R., Khan H. A.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1973. P. 710.
191. Гитис С. С., Гольтеузен Э. Э., Каминский А. Я.//Журн. орган. химии. 1971. Т. 7. С. 1203.
192. Алехина Н. Н., Гитис С. С., Грудцын Ю. Д. и др.//Там же. 1984. Т. 20. С. 1045.
193. Алехина Н. Н., Гитис С. С., Грудцын Ю. Д. и др.//Там же. 1986. Т. 22. С. 1263.
194. Гитис С. С., Грудцын Ю. Д., Бронштейн Э. А. и др.//Докл. АН СССР. 1972. Т. 203. С. 1063.
195. Гитис С. С., Каминский А. Я., Бронштейн Э. А. и др.//Журн. орган. химии. 1973. Т. 9. С. 2091.
196. Foreman M. I., Foster R.//Can. J. Chem. 1969. V. 47. P. 729.
197. Crampton M. R., Khan H. A.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1972. P. 733.
198. Kaválek J., Macháček V., Stěrba V. et al.//Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1974. V. 39. P. 2063.
199. Ashfag A., Macháček V., Stěrba V.//Ibid. 1975. V. 40. P. 1910.
200. Бойко В. И., Игнатьев Н. В., Щупак Г. М. и др.//Журн. орган. химии. 1979. Т. 15. С. 806.
201. Игнатьев Н. В., Бойко В. Н., Ягупольский Л. М.//Там же. 1980. Т. 16. С. 1501.
202. Terrier F., Simmonnin M. P., Pouet M. J. et al.//J. Org. Chem. 1981. V. 46. P. 3537.
203. Halle J. C., Pouet M. J., Simmonnin M. P. et al.//Tetrahedron Lett. 1985. P. 1307.
204. Птицына О. А., Игнатьев Л. Я., Реутов О. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 2403.
205. Егоров М. П., Артамкина Г. А., Белецкая И. П. и др.//Там же. 1982. С. 1194.
206. Артамкина Г. А., Коваленко С. В., Белецкая И. П. и др.//Журн. орган. химии. 1990. Т. 26. С. 225.
207. Beletskaya I. P., Artamkina G. A., Reutov O. A.//J. Organometal. Chem. 1972. V. 42. P. 16.
208. Артамкина Г. А., Белецкая И. П., Реутов О. А.//Журн. орган. химии. 1973. Т. 9. С. 1776.
209. Белецкая И. П., Артамкина Г. А., Реутов О. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. С. 1919.
210. Устынюк Ю. А., Артамкина Г. А., Лузиков Ю. Н. и др.//Журн. орган. химии. 1976. Т. 12. С. 1615.

211. Mathews W. C., Bares J. E., Bartness J. E. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 7006.
212. Börklung C., Nilssen M., Wennerström O.//Acta. chem. scand. 1970. V. 24. P. 3599.
213. Wennerström O.//Ibid. 1971. V. 25. P. 2341.
214. Wennerström O.//Ibid. 1971. V. 25. P. 789.
215. Nilssen M., Ullenices C., Wennerström O.//Tetrahedron Lett. 1971. P. 2713.
216. Коломникова Г. Д., Калинин М. И., Третьякова Г. Н. и др.//Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. С. 592.
217. Währon R., Wennerström O.//Acta chem. scand. 1970. V. 24. P. 3064.
218. Weberg C., Wennerström O.//Ibid. 1971. V. 25. P. 2871.
219. Hansen A. I., Nilssen M.//Ibid. 1980. V. 34B. P. 119.
220. Артамкина Г. А., Коваленко С. В., Белецкая И. П. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 2411.
221. Artamkina G. A., Kovalenko S. V., Beletskaya I. P. et al.//J. Organometal. Chem. 1987. V. 329. P. 139.
222. Коваленко С. В., Артамкина Г. А., Белецкая И. П. и др.//Металлоорг. химия. 1988. С. 125.
223. Severin T. H.//Angew. Chem. 1958. B. 70. S. 164.
224. Severin T. H., Schmitz R.//Chem. Ber. 1963. B. 96. S. 3081.
225. Severin T., Adam M.//Ibid. 1964. B. 97. S. 186.
226. Taylor R. T.//J. Org. Chem. 1970. V. 35. P. 3578.
227. Артамкина Г. А., Тузиков А. Б., Белецкая И. П. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 2480.
228. Bernasconi C. F., Muller M. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 5530.
229. Шейн С. М., Бивалькевич О. Г.//Журн. орган. химии. 1972. Т. 8. С. 323.
230. Buncel E., Webb J. G. K.//J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 8470.
231. Buncel E., Jonczyk A., Webb J. G. K.//Can. J. Chem. 1975. V. 53. P. 3761.
232. Шейн С. М., Бивалькевич О. Г., Хмелинская А. Д.//Журн. орган. химии. 1976. Т. 12. С. 134.
233. Buncel E., Murarka S. K., Norris A. R.//Can. J. Chem. 1984. V. 62. P. 534.
234. Buncel E., Moir R. Y., Norris A. R. et al.//Ibid. 1981. V. 59. P. 2470.
235. Buncel E., Eggimann W.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 5958.
236. Buncel E., Eggimann W.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1978. P. 673.
237. Strauss M. J., Renfrow R. A., Buncel E.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 2473.
238. Buncel E., Renfrow R. A., Strauss M. J.//J. Org. Chem. 1987. V. 52. P. 488.
239. Spear R. J., Norris A. R., Read R. W.//Tetrahedron Lett. 1983. P. 1555.
240. Read R. W., Spear R. J., Norris A. R.//Austral. J. Chem. 1984. V. 37. P. 985.
241. Terrier F., Halle J. C., Pouet H. J. et al.//J. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 409.
242. Simmonnin M. P., Halle J. C., Pouet H. J. et al.//Can. J. Chem. 1987. V. 65. P. 404.
243. Halle J. C., Terrier F., Pouet M. J. et al.//J. Chem. Res. S. 1980. P. 360.
244. Macháček V., Stěha V., Stěrbova A.//Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1975. V. 41. P. 2556.
245. Halle J. C., Pouet M. J., Simmonnin H. P. et al.//Can. J. Chem. 1982. V. 60. P. 1988.
246. Terrier F., Debleds F., Halle J. C. et al.//Tetrahedron Lett. 1982. P. 4079.
247. Halle J. C., Pouet M. J., Simmonnin H. P. et al.//Ibid. 1983. P. 493.
248. Halle J. C., Simmonnin H. P., Pouet M. J. et al.//Ibid. 1983. P. 2255.
249. Terrier F., Halle J. C., Simmonnin H. P. et al.//J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 4363.
250. Momose T., Ohkura Y., Kohashi K.//Chem. Pharm. Bull. 1969. V. 17. P. 858.
251. Strauss M. J., Schram M.//J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 3974.
252. Schram M., Strauss M. J.//J. Org. Chem. 1971. V. 36. P. 856.
253. Strauss M. J., Taylor S. P. B., Shindo H.//Ibid. 1972. V. 37. P. 3658.
254. Strauss M. J., Jensen T. C., Schram H. et al.//Ibid. 1970. V. 35. P. 383.
255. Strauss M. J., Taylor S. P. B.//Ibid. 1973. V. 38. P. 1330.
256. Gnanadoss L. M., Radha N.//Ibid. 1983. V. 48. P. 570.
257. Gnanadoss L. M., Radha N.//Indian. J. Chem. 1984. V. 23B. P. 1071.
258. Gnanadoss L. M., Radha N.//Ibid. 1984. V. 23B. P. 1077.
259. Kabeya T., Kohashi K., Ohkura Y. et al.//Chem. Pharm. Bull. 1973. V. 21. P. 2168.
260. Bard R. R., Strauss M. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 3789.
261. Strauss M. J., Terrier F.//Tetrahedron. Lett. 1979. P. 313.
262. Bard R. R., Strauss M. J.//J. Org. Chem. 1976. V. 41. P. 2421.
263. Strauss M. J., Bard R. R.//Ibid. 1978. V. 43. P. 3600.
264. Bard R. R., Strauss M. J.//Ibid. 1977. V. 42. P. 435.
265. Kimura M., Kawata M., Nakadate M.//Chem. Ind. 1965. V. 51. P. 2065.
266. King T., Newall C. E.//J. Chem. Soc. 1962. P. 367.
267. Kimura M., Kawata M., Nakadate M. et al.//Chem. Pharm. Bull. 1968. V. 16. P. 634.
268. Guthrie R. D., Nutter D. E.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 7478.
269. Сосонкин И. М., Колб Г. Л.//Журн. орган. химии. 1974. Т. 10. P. 1333.
270. Шейнман А. К., Чмиленко Т. С., Вдовкина Т. Г.//Там же. 1983. Т. 19. С. 2218.
271. Калинин М. И., Парнес Э. Н., Пузанова В. Е. и др.//Там же. 1973. Т. 9. С. 2354.
272. Reznick A., Strauss M. J.//Tetrahedron Lett. 1970. P. 4439.
273. Strauss M. J., Taylor S. P. B.//J. Org. Chem. 1971. V. 36. P. 3059.
274. Коваленко С. В., Артамкина Г. А., Белецкая И. П. и др.//Химия гетероцикл. соединений. 1990. В печати.
275. Сосонкин И. М., Строгов Г. Н., Каминский А. Я. и др.//Журн. орган. химии. 1979. Т. 15. С. 1895.
276. Mourén C.//C. r. Acad. Sci. 1901. V. 132. P. 837.

277. *Pickard R. H., Kenyon J.*//Proc. Chem. Soc. 1907. V. 23. P. 153.
278. *Иоцич З. И.*//Журн. русск. физ.-хим. о-ва. 1903. Т. 35. С. 555.
279. *Gilman H., McGracken R.*//J. Amer. Chem. Soc. 1929. V. 51. P. 821.
280. *Курсанов Д. Н., Солодовков П. А.*//Журн. общ. химии. 1935. Т. 5. С. 1487.
281. *Yost Y., Gutman H. R., Muscoplat C. C.*//J. Chem. Soc. C. 1971. P. 2119.
282. *Lemaire H., Marshal Y., Rammasseul R. et al.*//Bull. Soc. chim. France. 1965. P. 372.
283. *Morat C., Rassut A.*//Ibid. 1971. P. 891.
284. *Савин В. И.*//Журн. орган. химии. 1978. Т. 14. С. 2090.
285. *Июффе С. Т., Несмеянов А. Н.*//Методы элементоорганической химии. Магний, бериллий, кальций, стронций, барий. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 411.
286. *Bartoli G., Rosini G.*//Synthesis. 1976. P. 270.
287. *Kienzle F.*//Helv. chim. acta. 1978. V. 61. P. 449.
288. *Bartoli G.*//Accounts Chem. Res. 1984. V. 17. P. 109.
289. *Bartoli G., Bosco M., Baccolini G.*//J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 522.
290. *Bartoli G., Bosco M., Melandri et al.*//Ibid. 1979. V. 44. P. 2087.
291. *Bartoli G., Bosco M., Pozzo P. D. et al.*//Ibid. 1982. V. 47. P. 5227.
292. *Armiliotta N., Bartoli G., Bosco M. et al.*//Synthesis. 1982. P. 836.
293. *Bartoli G., Bosco M.*//Ibid. 1980. P. 616.
294. *Bartoli G., Bosco M., Foresli E. et al.*//J. Org. Chem. 1981. V. 46. P. 3109.
295. *Bartoli G., Leardini R., Rosini G.*//J. Chem. Soc. Perkin. Trans. I. 1977. P. 884.
296. *Bartoli G., Leardini R., Rosini G.*//Ibid. 1978. P. 692.
297. *Bartoli G., Bosco M., Pezzi G.*//J. Org. Chem. 1978. V. 43. P. 2932.
298. *Bartoli G., Medici A., Rosini G. et al.*//Synthesis. 1978. P. 436.
299. *Bartoli G., Bosco M., Cantagalli G. et al.*//Tetrahedron. 1984. V. 40. P. 3437.
300. *Bartoli G., Bosco M., Dal Pozzo R. et al.*//Ibid. 1987. V. 43. P. 4221.
301. *Bartoli G., Bosco M., Boicelli A. C.*//Synthesis. 1981. P. 570.
302. *Нуканоров В. А., Розенберг В. И., Крайнова Н. Н. и др.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 1437.
303. *Bartoli G., Bosco M., Dal Pozzo R. et al.*//J. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 3694.
304. *Bartoli G., Marcantoni E.*//Tetrahedron Lett. 1988. P. 2251.
305. *Hamana M., Iwasaki G.*//Heterocycle. 1982. V. 17. P. 177.
306. *Iwasaki G., Hamana M., Saeki S.*//Ibid. 1984. V. 19. P. 162.
307. *Williams R. H., Snyder H. R.*//J. Org. Chem. 1971. V. 76. P. 2327.
308. *Dunkewicz W., Makosza M.*//Tetrahedron Lett. 1985. P. 3599.
309. *RajanBabu T. V., Fukunaga T.*//J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 4571.
310. *RajanBabu T. V., Riddy G. S., Fukunaga T.*//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 5473.
311. *RajanBabu T. V., Chenard B. L., Petti M. A.*//J. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 1704.
312. *Russel G. A., Jonzen R. G., Strom E. T.*//J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 1807.
313. *Boche G., Schneider D. R.*//Angew. Chem. 1977. B. 89. S. 907.
314. *Guthrie R. D., Weisman G. R., Burdon L. G.*//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 6955.
315. *Guthrie R. D., Wesley D. P., Pendygraft G. W. et al.*//Ibid. 1976. V. 98. P. 5870.
316. *Lae D., Griller D., Husband S.*//Ibid. 1974. V. 96. P. 6355.
317. *Holm T.*//Acta chem. scand. B. 1974. V. 28. P. 809.
318. *Barner B. A., Meyers A. I.*//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 1865.
319. *Meyers A. I., Hoyer D.*//Tetrahedron Lett. 1984. P. 3667.
320. *Meyers A. I., Barner B. A.*//J. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 120.
321. *Meyers A. I., Higashitama K.*//Ibid. 1987. V. 52. P. 4591.
322. *Пат. 603622. Германия*//С. А. 1935. V. 29. P. 817³.
323. *Davis R. B., Pizzini L. C.*//J. Org. Chem. 1960. V. 25. P. 1884.
324. *Davis R. B., Pizzini L. C., Benigni J. D.*//J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 2913.
325. *Davis R. B., Pizzini L. C., Bara E. J.*//J. Org. Chem. 1961. V. 26. P. 4270.
326. *Kazumasa T., Tetsuo T., Kazutoshi Y. et al.*//Nippon Kagaku Kaishi. 1976. P. 144//C. A. 1976. V. 84. 105162.
327. *Fournari P., Marey T.*//Bull. Soc. chim. France. 1968. P. 3223.
328. *Marey T., Fournari P.*//Ibid. 1968. P. 4854.
329. *Makosza M., Zielinska A.*//Rocz. Chem. 1972. V. 46. P. 955.
330. *Jaszkowska A., Serafinowa B.*//Ibid. 1972. V. 46. P. 2051.
331. *Vejdelek Z., Holubek J., Rusta M. et al.*//Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1987. V. 52. P. 545.
332. *Makosza M., Jawdosiuk M.*//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1970. P. 648.
333. *Jawdosiuk M., Ostrowska B., Makosza M.*//Ibid. 1971. P. 548.
334. *Jawdosiuk M., Makosza M., Tencer M.*//Rocz. Chem. 1972. V. 46. P. 439.
335. *Golinski J., Makosza M.*//Tetrahedron Lett. 1978. P. 3495.
336. *Makosza M.*//First Intern. Conf. on chemistry and biotechnology. 1981. V. 2. P. 480.
337. *Makosza M.*//Current trend in organic synthesis./Ed. H. Nazaki. Oxford etc.: Pergamon Press, 1983. P. 401.
338. *Макоша М.*//Современное направление в органическом синтезе. М.: Мир, 1986. P. 518.
339. *Makosza M., Winiarski J.*//Accounts Chem. Res. 1987. V. 20. P. 282.
340. *Russell A. G., Weiner S. A.*//J. Org. Chem. 1966. V. 31. P. 248.
341. *Metzger H., König H., Sulert K.*//Tetrahedron Lett. 1964. P. 867.
342. *McBee E. T., Wesseler M., Hodgins T.*//J. Org. Chem. 1971. V. 36. P. 2907.
343. *Pietra S., Casiraghi G.*//Gazz. chim. Ital. 1967. V. 97. P. 1630.
344. *Pietra S., Casiraghi G.*//Ibid. 1967. V. 97. P. 1817.

345. Pietra S., Casiraghi G.//Ibid. 1967. V. 97. P. 1826.
346. Pietra S., Casiraghi G., Selva A.//Ann. chim. (Roma). 1968. V. 58. P. 1380.
347. Makosza M., Owczarczyk Z.//Tetrahedron Lett. 1987. P. 3021.
348. Makosza M., Tyrula A.//Synth. Commun. 1986. V. 16. P. 416.
349. Makosza M., Winiarski J.//J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 1534.
350. Makosza M., Winiarski J.//Ibid. 1984. V. 49. P. 1494.
351. Makosza M., Wehall M., Golinski M. et al.//Bull. Pol. Acad. Sci. 1985. V. 33. P. 427.
352. Jonczyk A., Owczarczyk Z., Makosza M. et al.//Bull. Soc. Chem. belg. 1987. V. 96. P. 303.
353. Makosza M., Golinski J.//Synthesis. 1983. P. 1023.
354. Makosza M., Golinski J., Baran J. et al.//Chem. Lett. 1984. P. 1619.
355. Makosza M., Galinski J.//J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 1488.
356. Makosza M., Glinka T., Kinowski A.//Tetrahedron. 1984. V. 40. P. 1863.
357. Makosza M., Golinski J., Pankowski J.//Synthesis. 1983. P. 40.
358. Makosza M., Winiarski J.//J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 5272.
359. Makosza M., Winiarski J.//Chem. Lett. 1984. P. 1623.
360. Makosza M., Golinski J.//Angew. Chem. 1982. B94. S. 468.
361. Makosza M., Ludwiczak S.//Synthesis. 1986. P. 50.
362. Makosza M., Ludwiczak S.//J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 4562.
363. Makosza M., Glinka T.//Ibid. 1983. V. 48. P. 3860.
364. Makosza M., Glinka T., Osterwski S.//Chem. Lett. 1987. P. 61.
365. Makosza M., Danikiewicz W., Wojciechowski K.//Lieb. Ann. Chem. 1987. P. 711.
366. Mudryk B., Makosza M.//Tetrahedron. 1988. V. 44. P. 209.
367. Stahly G. P., Stahly B. C., Lilje K. C.//J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 578.
368. Stahly G. P., Stahly B. C., Maloney J. R.//Ibid. 1988. V. 53. P. 690.
369. Makosza M., Wojciechowski K.//Tetrahedron Lett. 1984. P. 4791.
370. Mirphy R., Cava M.//Ibid. 1984. V. 25. P. 803.
371. Макоша М.//Успехи химии. 1989. Т. 58. С. 1258.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова