

Взаимодействие нитрилов с электрофильными реагентами

И.Д.Гриднев, Н.А.Гриднева

*Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук,
113917 Москва, Ленинский просп., 47, факс (095) 135 – 5328*

*Институт элементоорганических соединений им.Н.А.Несмеянова Российской академии наук,
117813 Москва, ул.Вавилова, 28, факс (095) 135 – 5085*

Проведен анализ взаимодействия органических нитрилов с различными электрофилами. Показано, что многочисленные процессы, наблюдающиеся в таких реакциях, имеют достаточно общий характер и контролируются в основном нуклеофильными свойствами нитрила.

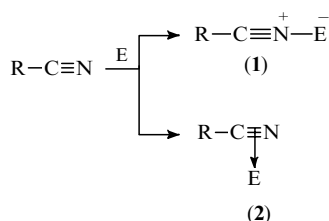
Библиография — 99 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1091
II. Взаимодействие нитрилов с протонными кислотами	1091
III. Координация нитрилов с переходными металлами	1093
IV. Взаимодействие нитрилов с кислотами Льюиса	1094
V. Взаимодействие нитрилов с серным ангидридом	1097
VI. Алкилирование нитрилов. Алкилнитрильные соли	1098
VII. Реакция Риттера	1099
VIII. Ацилирование нитрилов. Ацилнитрильные соли	1101
IX. Заключение	1104

I. Введение

Нуклеофильные свойства нитрилов обусловлены неподеленной электронной парой атома азота и π -системой тройной связи $C \equiv N$:



Это приводит к двум возможным направлениям электрофильной атаки и образованию в качестве первичных продуктов либо π -комплексов **1**, либо π -комплексов **2**.^{1–3} Направление первичной атаки электрофила зависит от его природы, строения нитрила и условий проведения реакции. Так, например, квантово-химические расчеты и экспериментальные данные, полученные методами фотоэлектронной и рентгеноэлектронной спектроскопии, свидетельствуют в

пользу того, что верхней заполненной орбиталью ацетонитрила является π -молекулярная орбиталь, а орбиталь, заполненная неподеленной электронной парой, расположена ниже.

В случае бензонитрила самыми высокими по энергии являются π -орбитали бензольного кольца.⁴

Отсюда следует, что при реакции ацетонитрила с электрофилом, контролируемой зарядом, первичным продуктом взаимодействия должен быть π -комплекс.⁵ Однако из-за влияния целого ряда факторов на заселенность орбиталей подобные суждения с трудом поддаются обобщениям и потому имеют малую ценность. Более того, в настоящее время известен, по-видимому, лишь один π -комплекс нитрила с точно установленной структурой.³ Тем не менее ниже мы увидим, что многообразие первичных продуктов, наблюдающееся при взаимодействии нитрилов с электрофилами, удастся объяснить лишь с привлечением представлений о возможности образования π -комплексов.

II. Взаимодействие нитрилов с протонными кислотами

В связи с тем, что протонные кислоты катализируют целый ряд превращений нитрилов, вопрос о строении первичных продуктов их взаимодействия с протонными кислотами широко обсуждался в литературе.^{1–3, 6–21} Хотя считается общепринятым, что нитрилы могут образовывать с кислотами молекулярные π -комплексы, в которых протон сохраняет связь с анионом кислоты, нам известна лишь одна работа, в которой детально обсуждается подобное взаимодействие.⁶

В результате исследования диаграмм плавкости бинарных смесей хлористого водорода с ацетонитрилом, пропионитрилом и бензонитрилом, было показано,⁶ что эти нитрилы могут образовывать легкоплавкие молекулярные

И.Д.Гриднев. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИОХ РАН. Тел. (095) 135 – 8951.

Область научных интересов: исследования в области физической органической и металлоорганической химии.

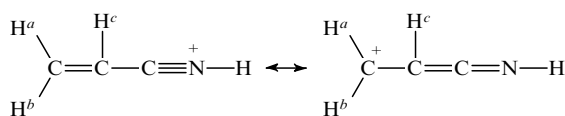
Н.А.Гриднева. Младший научный сотрудник ИНЭОС РАН.

Область научных интересов: реакции электрофильного присоединения к кратным связям, химия борорганических соединений.

Дата поступления 4 июля 1995 г.

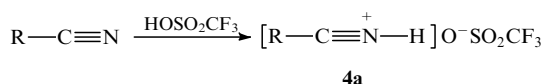
На присутствие в данных условиях протонированных нитрилов указывает наличие констант спин-спинового взаимодействия протона, присоединившегося к атому азота, с протонами алкильного радикала нитрила. Так, например, в протонированном ацетонитриле сигнал метильной группы проявляется в виде дублета ($\delta = 3.25$ м.д.) с константой $^4J_{\text{H-N}} = 2.4$ Гц, которая сравнима по величине с аналогичной константой в метилацетилене (2.9 Гц). В спектре ЯМР ^{13}C протонированного ацетонитрила ^{13}C сигнал нитрильного атома углерода сдвинут на 10 м.д. в слабое поле относительно сигнала ацетонитрила, но тем не менее величина химического сдвига указывает на сохранение *sp*-гибридизации для этого атома углерода.²²

В спектре ПМР протонированного акрилонитрила наблюдается значительно больший слабopольный сдвиг для протонов H^a и H^b , чем для протона H^c (1.5 и 0.6 м.д. соответственно). Это, по-видимому, указывает на значительную делокализацию карбокатионного центра в протонированных непредельных нитрилах.



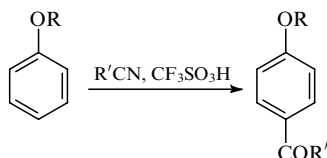
Интересно отметить, что авторам работы²² не удалось осуществить протонирование нитрилов фторсульфоновой кислотой, что они связывают с недостаточной в данном случае кислотностью среды. Этот факт заставляет с осторожностью относиться к сообщениям о получении NH-нитрильных солей типа **4** при взаимодействии нитрилов с еще более слабыми кислотами.

Авторы работы¹¹ сообщают об образовании NH-нитрильных солей при растворении трифторметансульфокислоты в нитрилах.



$\text{R} = \text{Me}, \text{Pr}, \text{Ph}$

Трифторметансульфонаты нитрилия **4a** выделены из раствора в виде красного масла. В ИК-спектрах этих соединений наблюдается сдвиг частоты колебаний $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ на 50 см^{-1} в сторону более высоких частот по сравнению со свободными нитрилами, на основании чего авторы работы² приписывают им строение нитрильных солей **4**. Однако других данных в подтверждение этого предположения не приводится. Растворы трифторметансульфокислоты в нитрилах способны взаимодействовать с фенолами и их эфирами по реакции, аналогичной реакции Геша.¹¹ За 20–30 сут выходы достигают 70–80%, ацилирование протекает в пара-положение.

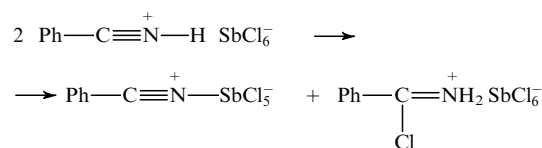


$\text{R} = \text{Alk}, \text{Ph}; \text{R}' = \text{Me}, \text{Pr}$

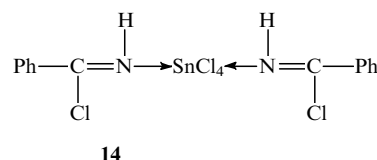
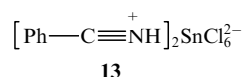
Галогензамещенные нитрилы димеризуются под действием $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, что указывает на принципиально сходный характер взаимодействия нитрилов с различными протонными кислотами.

Необходимо также упомянуть NH-нитрильные соли с комплексными анионами. О синтезе подобных соединений

сообщалось в ряде работ^{1, 12, 14}. Наиболее подробное исследование¹² показало, что при взаимодействии HCl с комплексом $\text{PhCN}-\text{SbCl}_5$ не наблюдается образования NH-нитрильной соли **4** ($\text{X} = \text{SbCl}_6^-$), что авторы связывают с ее мгновенным диспропорционированием.

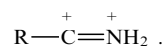


По-видимому, единственная NH-нитрильная соль, которую удалось выделить, — это соединение **13**. Кондуктометрическими измерениями было показано, что оно не является донорно-акцепторным комплексом **14** (см.¹²).



Однако соль **13** также диспропорционирует при температуре выше 50°C .

Современное исследование реакции Губена–Геша показало,²³ что наиболее вероятной ацилирующей частицей является дикатион



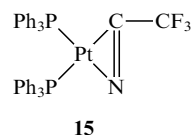
Это предположение было подтверждено тем, что монокатионный реагент, трифлат *N*-метилбензонитрилия, вступает в реакцию с бензолом только в присутствии такой сильной кислоты как смесь $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$, тогда как трифторуксусная кислота вообще не катализирует процесс, а трифторметансульфоновая кислота без добавки SbF_5 оказывает лишь незначительное каталитическое действие.

Интересно также отметить, что комплексы нитрилов с FeCl_3 и AlCl_3 вообще не реагируют с HCl даже при температурах выше 120°C .

Таким образом, главными направлениями взаимодействия нитрилов с протонными кислотами является образование солей иммония **6** в случае алифатических нитрилов и образование солей димеров **8** в случае ароматических и α -галогензамещенных нитрилов. Образование NH-нитрильных солей **4** удается зарегистрировать в суперкислых средах для алифатических нитрилов.

III. Координация нитрилов с переходными металлами

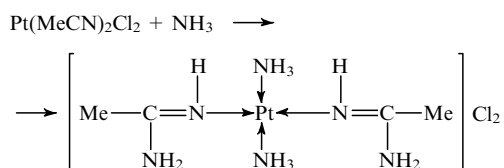
Для комплексов нитрилов с переходными металлами предполагается возможность взаимодействия акцептора (иона металла) как с π -системой тройной связи нитрила, так и с неподеленной электронной парой атома азота.³ В ИК-спектре соединения **15** $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ составляет 1780 см^{-1} , что на 350 см^{-1} ниже, чем в исходном нитриле.



Столь низкое значение частоты валентных колебаний связывают с образованием π -комплекса с атомом платины.

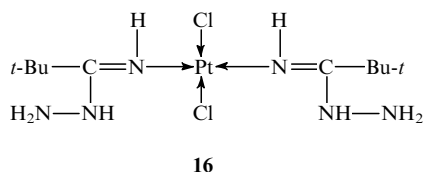
Для большинства изученных комплексов нитрилов с переходными металлами рентгеноструктурные исследования показали, что угол MNC близок к 180° , а длина связи $C \equiv N$ при координации с ионом металла уменьшается,²⁴ т.е. увеличивается ее прочность. При этом величина $\nu(C \equiv N)$ возрастает^{4, 25, 26} на $50-300 \text{ см}^{-1}$. Но несмотря на это у координированных нитрилов повышаются электрофильные свойства, что находит отражение в ряде реакций.

Так, например, координированные нитрилы гораздо легче взаимодействуют с аминами и другими азотистыми основаниями, чем свободные нитрилы. Превращение нитрильных комплексов в амидиновые происходит количественно при комнатной температуре.²⁷

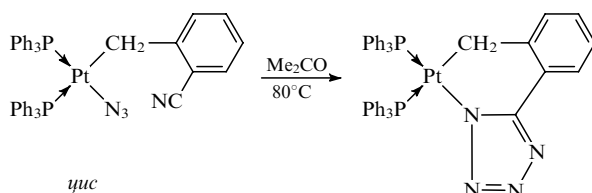


Аналогичные превращения наблюдаются для комплексов $\text{Re}(\text{RCN})_2\text{Cl}_4$ ($R = \text{Me}, \text{Ph}$) и ряда ароматических аминов.²⁷

В работе²⁸ показано, что превращение нитрилов в амидины может протекать под действием гидразина. При взаимодействии *транс*- $\text{Pt}(t\text{-BuCN})_2\text{Cl}_2$ с гидразингидратом в растворе этанола образуется комплекс **16**.



В работе²⁹ обнаружен также интересный пример внутримолекулярной циклизации:



Подобная циклизация не происходит, если исходный комплекс является *транс*-изомером.

Каталитическое влияние ионов переходных металлов на скорость гидролиза нитрилов, замеченное в работах²⁹⁻³¹, связывается с промежуточным образованием нитрильных комплексов с последующим превращением внутрисферных нитрилов в амиды соответствующих кислот.³ Также считается, что облегчение протекания реакций с нуклеофильными реагентами при координации нитрила с атомом переходного металла связано с уменьшением электронной плотности на нитрильном атоме углерода вследствие ее смещения к центральному атому.^{3, 32}

В работах^{4, 33} отмечается, что введение сильно акцепторных заместителей в молекулу нитрила может изменить характер ее участия в комплексообразовании, превращая ее из донорного компонента в акцепторный. Например, при комплексообразовании нитрилов с акцепторами, содержащими в качестве центрального атома металлы с заселенными d -орбиталями ($\text{Rh}, \text{Ru}, \text{Co}, \text{Mo}$), наряду с переносом электронной плотности с нитрильной группы на металл возможно дополнительное образование донорно-акцепторной связи за

счет взаимодействия электронов d -орбиталей металла и вакантных π^* -орбиталей нитрила.⁴ Участие π -МО нитрила в η^5 -циклопентадиенилмарганецдикарбонильных и фосфин-молибдендикарбонильных комплексах нитрилов было доказано методами электронной спектроскопии.^{34, 35} Интенсивная полоса переноса заряда с $\lambda \approx 500 \text{ нм}$, обнаруживаемая в электронных спектрах этих соединений, по мнению авторов работы⁴, является определенным подтверждением проявления нитрилом в этих комплексах π -акцепторных свойств.

π -Акцепторные свойства нитрилов проявляются также в комплексах типа $\text{Et}_3\text{N}-\text{SO}_2-\text{RCN}$, где $R = \text{CCl}_3, p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$. Заметное смещение $\nu(C \equiv N)$ в сторону низких частот (на $20-30 \text{ см}^{-1}$) в ИК-спектрах этих соединений указывает на перенос электронной плотности на разрыхляющие π -МО нитрила.³⁶

IV. Взаимодействие нитрилов с кислотами Льюиса

Нитрилы являются весьма эффективными донорами электронов при комплексообразовании с кислотами Льюиса.⁴ Образование комплексов удается зарегистрировать даже для таких слабых кислот Льюиса как галогены и интергалогениды.³⁷⁻³⁹ В указанных работах методом УФ-спектроскопии было показано, что константы равновесия комплексообразования нитрилов с галогенами увеличиваются в ряду $\text{Br}_2 < \text{I}_2 < \text{IBr} < \text{ICl}$. Увеличению константы равновесия благоприятствует также увеличение электронодонорной способности радикала в нитриле.³⁷⁻³⁹

Хорошо изучены комплексы нитрилов с галогенидами металлов. Они образуются при простом смешивании реагентов и могут быть легко выделены в чистом виде и охарактеризованы. Как видно из табл. 1, во всех комплексах нитрилов с галогенидами металлов наблюдается сдвиг частоты колебаний $\nu(C \equiv N)$ в сторону больших частот, что является общим явлением для всех комплексов нитрилов, образующихся за счет неподеленной электронной пары атома азота.⁴

Причины подобного увеличения частоты колебаний связи $C \equiv N$ до конца не ясны. Сначала это явление связывали с ростом разделенности зарядов и соответственно с большим дипольным моментом связи $C \equiv N$ в комплексах.⁵⁴ В более поздней работе⁵⁵ было показано, что одной из причин может быть кинематическое взаимодействие между валентными колебаниями связей $N-B$ и $C-B$ в нормальной моде $C \equiv N$

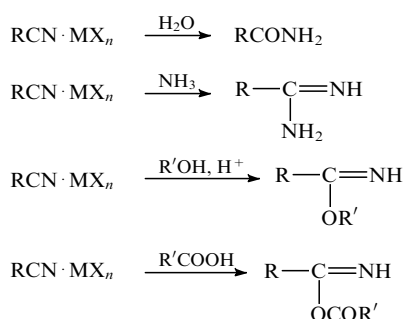
Таблица 1. Величины $\nu(C \equiv N)$ и $\Delta\nu$ для комплексов нитрилов с кислотами Льюиса

Состав комплекса	$\nu(C \equiv N), \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	Ссылки
$\text{MeCN} \cdot \text{BF}_3$	2359	111	40
$\text{MeCN} \cdot \text{BCl}_3$	2328	81	41
$\text{PhCN} \cdot \text{BCl}_3$	2304	75	41
$\text{MeCN} \cdot \text{AlCl}_3$	2330	77	42
$\text{MeCN} \cdot \text{AlBr}_3$	2335	82	42
$2 \text{ MeCN} \cdot \text{ZnCl}_2$	2306	44	43
$2 \text{ MeCN} \cdot \text{SnCl}_4$	2300	38	44
$\text{PhCN} \cdot \text{SnCl}_4$	2258	27	45
$2 \text{ MeCN} \cdot \text{NiCl}_2$	2286	41	46
$2 \text{ PhCN} \cdot \text{TiCl}_4$	2269	38	47
$4 \text{ EtCN} \cdot \text{NiBr}_2$	2290	42	48
$4 \text{ MeCN} \cdot \text{RuCl}_2$	2270	29	49
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN} \cdot \text{NbCl}_5$	2264	36	50
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN} \cdot \text{FeCl}_2$	2257	29	51
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN} \cdot \text{CoCl}_2$	2260	32	51
$2 \text{ MeCN} \cdot \text{ReCl}_4$	2310	59	52
$2 \text{ MeCN} \cdot \text{TiCl}_4$	2280	26	53

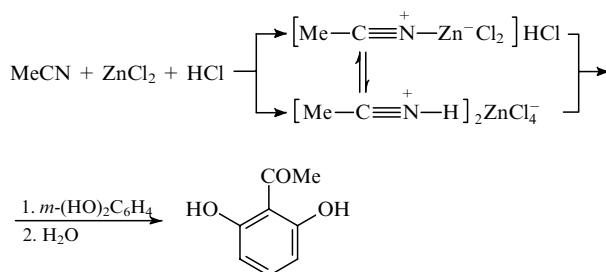
комплексов $\text{MeCN} \cdot \text{BX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{Br}$). Однако по данным работы ⁵⁶ наблюдаемое повышение величины $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$ нельзя объяснить только кинематическим эффектом, так как расчет дает величину сдвига 25 см^{-1} при наблюдаемых экспериментально значениях $70-100 \text{ см}^{-1}$. Тем не менее сдвиг частоты колебаний $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$ рассматривается как надежный критерий образования комплексов нитрилов по неподеленной электронной паре атома азота.^{1,2,4}

Такой вывод подтверждается данными рентгеноструктурного анализа, проведенного для ряда комплексов ацетонитрила с кислотами Льюиса.^{11,44,57} Во всех этих работах обнаружена линейная координация $\text{Me}-\text{C} \equiv \text{N}-\text{MX}_n$ и укорочение связи $\text{C} \equiv \text{N}$ ($1.10-1.15 \text{ \AA}$).

Химические свойства комплексов нитрил-кислота Льюиса характеризуются большей легкостью нуклеофильной атаки по нитрильному атому углерода по сравнению со свободными нитрилами. Это проявляется в их взаимодействии с водой, органическими кислотами, спиртами и азотистыми основаниями. Фактически все эти реакции гладко протекают лишь в присутствии кислот Льюиса.¹⁻³

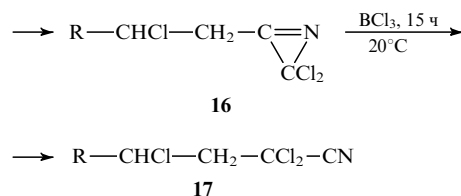
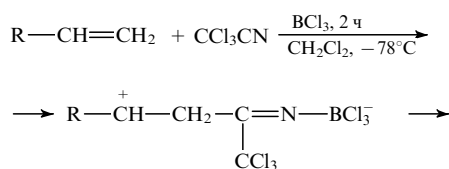


Известная еще с начала века реакция Геша также протекает в присутствии кислоты Льюиса — ZnCl_2 (см.¹¹).



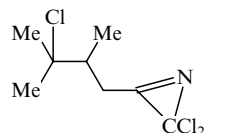
Наибольший синтетический интерес представляет недавно обнаруженная реакция комплексов нитрилов, содержащих электрофильные заместители, с BCl_3 и BBr_3 (см.⁵⁷⁻⁵⁹). Японские ученые ^{57,58} обнаружили, что в присутствии BCl_3 трихлорацетонитрил взаимодействует с широким кругом алкенов, давая продукты электрофильной атаки нитрила по двойной связи непредельного соединения. При этом направленность реакции существенным образом зависит от структуры непредельного соединения.

Так, было показано, что взаимодействие α -олефинов с трихлорацетонитрилом в присутствии BCl_3 в хлористом метиле при -78°C приводит с хорошими выходами к дихлоразидинам **16**, которые могут быть превращены в соответствующие дихлорнитрилы.⁵⁷



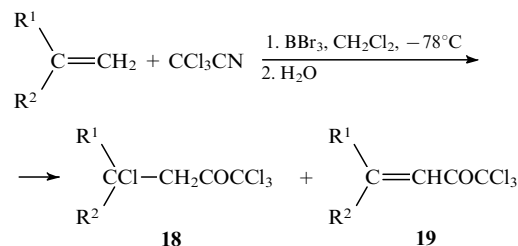
R	Выход, %	
	16	17
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	90	60
<i>n</i> -Bu	90	66
<i>i</i> -Bu	90	77
EtMe ₂ C	92	59
<i>t</i> -Bu	68	65
PhCH ₂	44	19

В случае соединения **16**, $\text{R} = t\text{-Bu}$ и PhCH_2 , реакция велась в течение 15 ч, и при $\text{R} = t\text{-Bu}$ в качестве побочного продукта было выделено с выходом 28% соединение



Использование в данной реакции BBr_3 в качестве катализатора приводит к образованию тех же продуктов, что указывает на то, что стабилизация карбокатиона происходит за счет атома хлора из трихлорацетонитрила.⁵⁷

Для 1,1-дизамещенных олефинов наблюдается иное направление реакции — образования азиридинов не происходит, а стабилизация карбокатиона достигается либо за счет «вырывания» галоген-аниона из катализатора, либо за счет элиминирования α -протона. На иное, чем в предыдущей реакции, происхождение галогена указывает образование бромкетона при использовании в качестве катализатора BBr_3 (см.⁵⁷).



В случае метил-*трет*-бутилэтилена повышение температуры реакции до комнатной приводит к образованию продуктов перегруппировки (табл. 2).

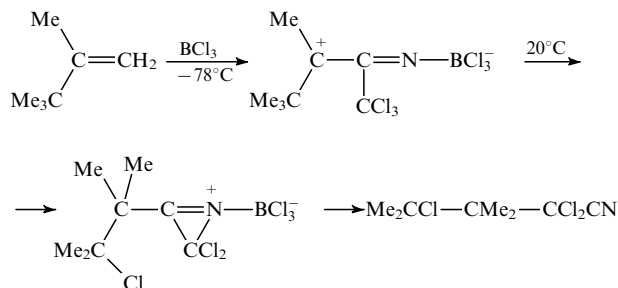
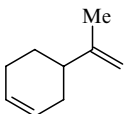
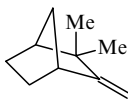
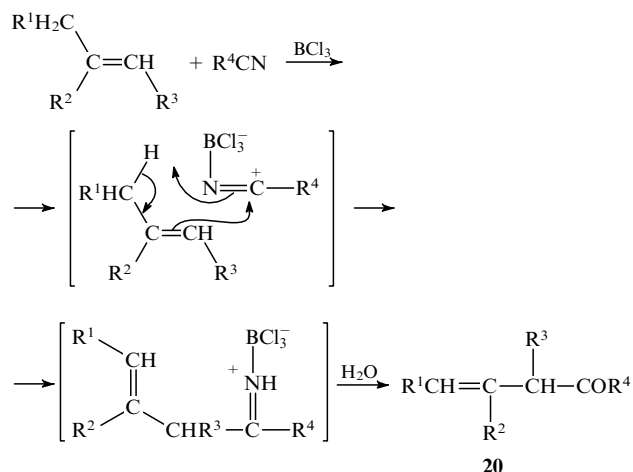


Таблица 2. Выходы и соотношение продуктов **18** и **19**

Олефин	Общий выход, %	Отношение 18 : 19
	92	80 : 20
	90	80 : 20
	91	86 : 14
	95	0 : 100
	89	0 : 100
	75	0 : 100

В работе⁵⁷ не обсуждаются подробно причины различного направления реакции для разных олефинов. Отмечается, что в качестве катализатора подходят лишь BCl_3 и VBr_3 . При использовании AlCl_3 , TiCl_4 или $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ и нитрилов с менее электрооакцепторными заместителями, чем CCl_3 , реакция не идет.

Для тризамещенных олефинов реализуется другое направление реакции. В этом случае образуются исключительно β, γ -непредельные кетоны. По мнению авторов работы⁵⁸, реакция протекает по «еновому» механизму.

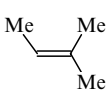
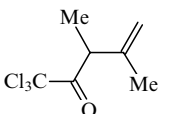
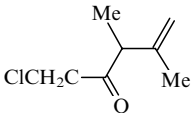
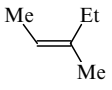
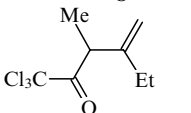
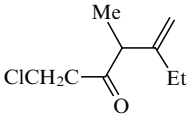
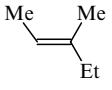
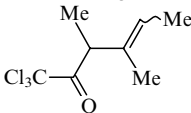
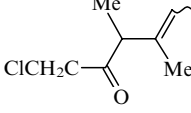
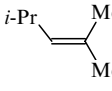
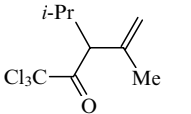
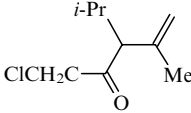
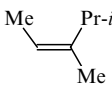
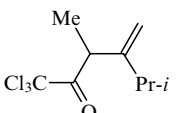
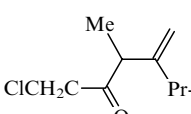
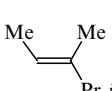
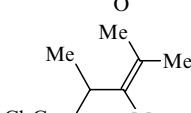
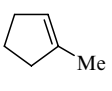
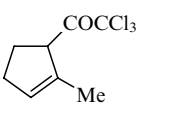
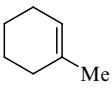
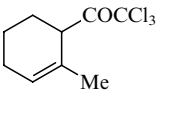


Из табл. 3 наглядно видно различие в реакционной способности трихлорацетонитрила и хлорацетонитрила. В последнем случае для протекания реакции требуется комнатная температура и в 10 раз большее время.

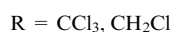
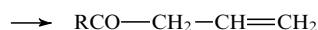
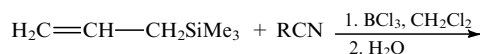
Согласованный механизм реакции по еновому типу подтверждается строгой региоспецифичностью реакции. В случае двух возможных направлений реакции отрыв протона происходит от алкильной группы, расположенной в *цис*-положении к винильному протону.

При взаимодействии трихлорацетонитрила и хлорацетонитрила в присутствии BCl_3 с аллилтриметилсианом происходит образование аллилкетон⁵⁹.

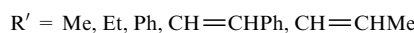
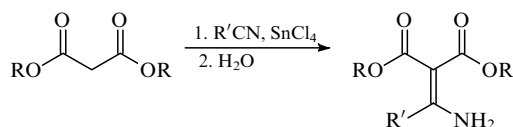
Таблица 3. Условия получения и выходы β, γ -непредельных кетонов **20**

Олефин	Нитрил	Продукт	Выход, %
	Cl_3CCN		70
	H_2CClCN		74
	Cl_3CCN		76
	H_2CClCN		70
	Cl_3CCN		74
	H_2CClCN		70
	Cl_3CCN		74
	H_2CClCN		71
	Cl_3CCN		74
	H_2CClCN		71
	Cl_3CCN		45
	Cl_3CCN^a		90
	Cl_3CCN^a		90

Примечание: В случае использования CCl_3CCN реакция проводилась при -78°C в течение 2 ч, а для ClCH_2CCN — 20°C , 20 ч. ^aВремя реакции 5 ч.



Недавно было также обнаружено, что комплексы нитрилов с четыреххлористым оловом могут быть проалкилированы эфирами малоновой кислоты, что приводит к образованию производных α,β -дегидроаминокислот с выходами 20–60% (см.⁶⁰).



Таким образом, хотя исследованию структуры и физико-химических свойств комплексов нитрилов с кислотами Льюиса было посвящено большое число работ еще в 60–70-е годы, изучение их синтетических возможностей как акцилирующих реагентов только начинается.

V. Взаимодействие нитрилов с серным ангидридом

Взаимодействие нитрилов с серным ангидридом подробно описано в работах Бодрикова и Мичурина с соавт.^{61, 62} Так, было показано, что общим для нитрилов направлением реакции с SO_3 является образование 1,3,2,4,5-диоксидитиазин-2,2,4,4-тетроксидов **21** (табл. 4).

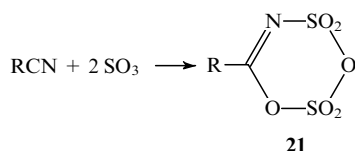


Таблица 4. Некоторые характеристики 1,3,2,4,5-диоксидитиазин-2,2,4,4-тетроксидов **21**

R	Выход, %	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\nu(\text{C}=\text{N}), \text{cm}^{-1}$
Me	96	40–42	1665
Et	97	46–48	1662
<i>t</i> -Bu	92	57–59	1660
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})$	95	45–48	1636
CCl_3	98	46–48	1670
CBr_3	92	76–78	1668
CHCl_2	97	54–56	1672
Ph	98	81–83	1645
<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	97	165–167	1642
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	99	132–134	1650
<i>m</i> -O ₂ NC ₆ H ₄	95	193	1658
<i>p</i> -O ₂ NC ₆ H ₄	96	177–180	1657
3,5-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	98	140–142	1665

Для алкилнитрилов и нитрилов с непредельными заместителями температура реакции изменяется от -75 до -60°C , а для галогензамещенных и ароматических нитрилов – от -40 до -25°C . Структура соединений **21** подтверждена рентгеноструктурным анализом.⁶³

Однако эти же авторы⁶⁴ нашли, что 1,3,2,4,5-диоксидитиазин-2,2,4,4-тетроксиды не являются первичными продуктами взаимодействия SO_3 с нитрилами. На это указывает изменение $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ в сторону больших частот при смешении

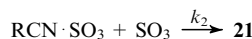
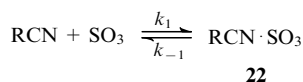
нитрилов с SO_3 в CCl_4 . Ниже приведены частоты поглощения цианогруппы нитрилов (ν) и их смесей с SO_3 в CCl_4 (ν').

R	$\nu(\text{C}\equiv\text{N}), \text{cm}^{-1}$	$\nu'(\text{C}\equiv\text{N}), \text{cm}^{-1}$
Me	2255	2285
Et	2251	2282
<i>t</i> -Bu	2239	2283
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})$	2232	2262
Ph	2231	2261
<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	2231	2260
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	2234	2267
<i>m</i> -O ₂ NC ₆ H ₄	2238	2270
<i>p</i> -O ₂ NC ₆ H ₄	2238	2270
<i>m</i> -MeC ₆ H ₄	2232	2259
<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	2229	2258

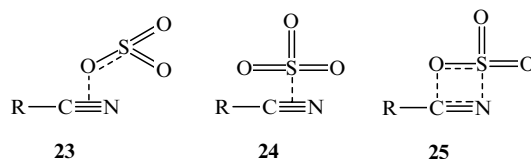
Для нитрилов с сильноакцепторными заместителями ($\text{R} = \text{CCl}_3, \text{CBr}_3, 3,5-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$) присутствие SO_3 не вызывает высокочастотного смещения $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ в ИК-спектре, но обуславливает уменьшение интенсивности этой полосы.

Полагают,⁶⁴ что наблюдаемые изменения в ИК-спектре нитрилов в присутствии SO_3 следует рассматривать как результат образования донорно-акцепторных комплексов **22**.

Первоначальное образование донорно-акцепторных комплексов при смешении нитрилов с SO_3 подтверждается также наблюдаемыми кинетическими закономерностями при образовании тетроксидов **21**. Эти закономерности укладываются в двухстадийную схему.⁶⁵



Квантовохимический анализ возможных форм донорно-акцепторных комплексов нитрилов с SO_3 показывает, что для нитрилов с сильноакцепторными заместителями наиболее вероятной формой их комплексов с SO_3 является форма **23**, а для остальных нитрилов равновероятны формы **24** и **25**.



Химические свойства 1,3,2,4,5-диоксидитиазин-2,2,4,4-тетроксидов зависят от строения радикала нитрила, входящего в его состав. Тетроксиды, имеющие сильноакцепторные заместители, взаимодействуют с нуклеофилами с сохранением связи $\text{C}-\text{O}$ в тетроксиде (схема 1).⁶⁶

При взаимодействии нитрилов, имеющих сильноакцепторные заместители, с третичными аминами образуются биполярные соединения **29**, строение которых было доказано рентгеноструктурным анализом.⁶⁷

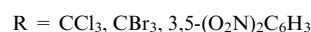
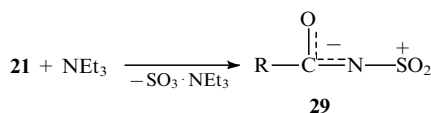
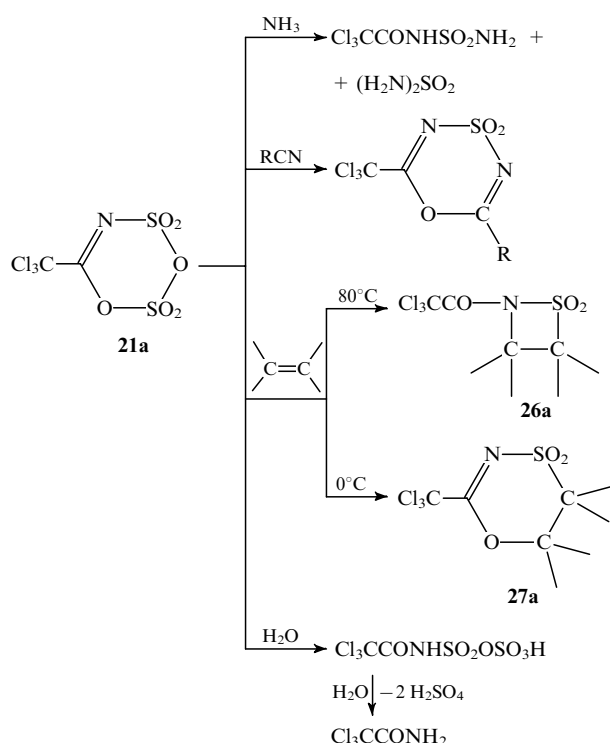
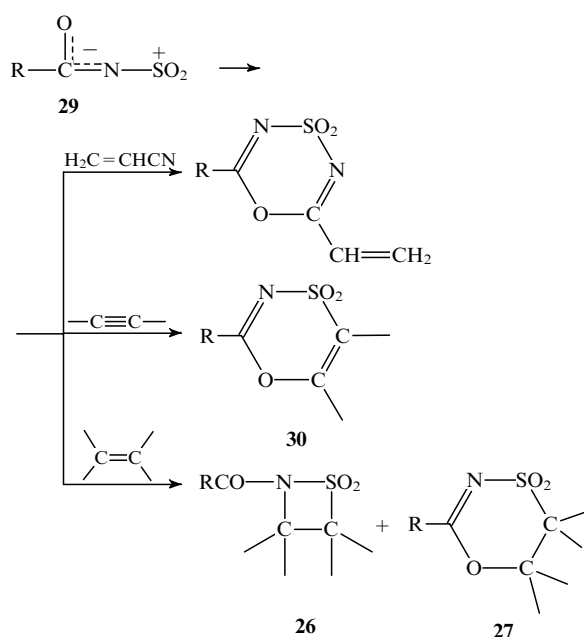


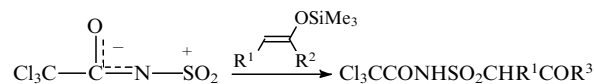
Схема 1



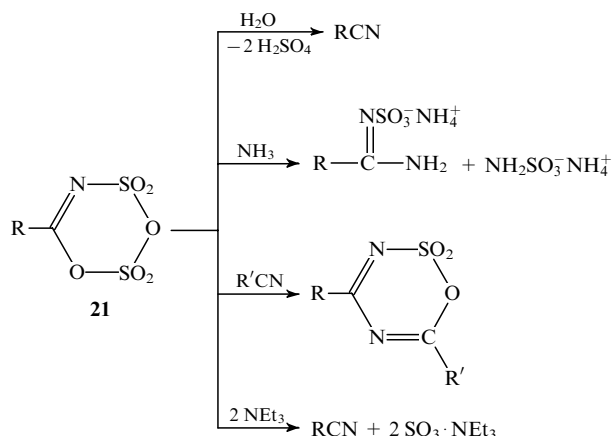
Аналогично тетроксидам **21** соединения **29** вступают в реакции с непредельными соединениями.⁶⁸



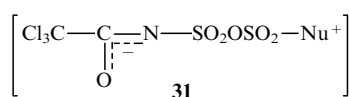
Образование соединений **26** удастся зарегистрировать лишь когда в качестве субстрата используется триметилэтилен или стирол. Во всех остальных случаях (в реакциях с аллилхлоридом, аллилбензолом, *n*-метилаллилбензолом, *n*-метил-β-метилстиролом, изопреном, фенилацетиленом, дифенилацетиленом и *трет*-бутилацетиленом) реализуется процесс [4 + 2]-циклоприсоединения с образованием соответственно соединений **27** или **30**.⁶⁹ Взаимодействие соединений **29** с триметилсилиловыми эфирами енолов протекает с образованием 2-оксосульфамидов.



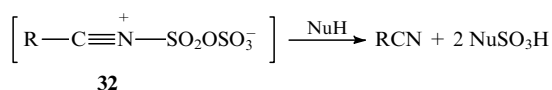
В то же время тетроксиды, содержащие донорные и слабоакцепторные заместители, реагируют с нуклеофилами с разрывом связи C—O.^{63–65}



Авторы работы⁶⁵ предполагают, что наблюдаемые различия в поведении тетроксидов **21** с сильноакцепторными и с донорными или слабоакцепторными заместителями обусловлены тем, что в первом случае реакция протекает через относительно стабилизированный интермедиат **31**.



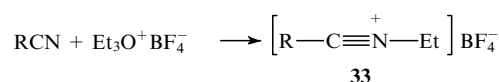
В случае же донорных заместителей благоприятным оказывается образование интермедиата азкарбениевого типа **32**, распад которого дает исходный нитрил.⁶⁵



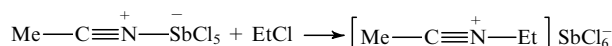
VI. Алкилирование нитрилов. Алкилнитрилиевые соли

Меервейн и соавт.⁶⁹ в 1956 г. сообщили о синтезе большого числа алкилнитрилиевых солей из нитрилов и различных алкилирующих агентов. Эта работа до сих пор является главным источником сведений об алкилнитрилиевых солях.

Алкилнитрилиевые соли могут быть получены при взаимодействии нитрилов с триэтилоксоний борофторидом с последующим удалением эфира (табл. 5).⁷⁰



Тетрафторбораты и тетрахлоралюминаты нитрилия крайне гигроскопичны и расплываются на воздухе почти мгновенно. Состав полученных соединений подтвержден данными элементного анализа на галоген. Нитрилиевые соли могут быть также получены из комплексов нитрилов с кислотами Льюиса и алкилгалогенидов.⁶⁹



При этом время алкилирования зависит от легкости образования карбокатиона из алкилгалогенида (табл. 6).

Таблица 5. Алкилнитрильные соли, полученные алкилированием нитрилов солями триэтилоксония

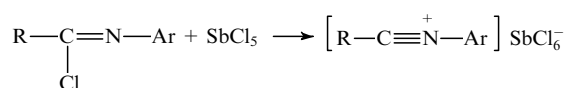
Алкилнитрильная соль	$T_{\text{разл}}, ^\circ\text{C}$	Выход, %
$[\text{MeC}\equiv\text{N}^+ \text{Et}] \text{BF}_4^-$	—	89
$[\text{EtC}\equiv\text{N}^+ \text{Et}] \text{BF}_4^-$	68–75	70
$[\text{PhC}\equiv\text{N}^+ \text{Et}] \text{BF}_4^-$	92–98	64
$[\text{PhC}\equiv\text{N}^+ \text{Et}] \text{SbCl}_6^-$	170–172	64
$[\text{PhC}\equiv\text{N}^+ \text{Et}] \text{AlCl}_4^-$	—	36

Таблица 6. Условия алкилирования комплекса $\text{PhCN}^+-\text{SbCl}_5^-$ различными алкилгалогенидами

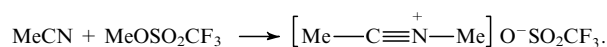
Алкил-хлорид	Нитрильная соль	Отношение $\text{PhCN}^+ : \text{RCl}$	Время	Выход, %
EtCl	$\text{PhCN}^+ - \text{Et} \text{SbCl}_6^-$	1 : 12	1 мес	75
$i\text{-PrCl}$	$\text{PhCN}^+ - \text{Pr-}i \text{SbCl}_6^-$	1 : 10	1 мес	83
$t\text{-BuCl}$	$\text{PhCN}^+ - \text{Bu-}t \text{SbCl}_6^-$	1 : 2.2	1 мин	90

Этот способ синтеза алкилнитрильных солей весьма удобен и широко применяется в препаративной практике.

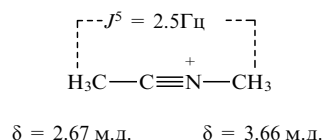
Приведенные выше методы не подходят для получения *N*-арилнитрильных солей, поэтому для их синтеза используют взаимодействие нитрилов с арилдиазониевыми солями, либо обработку иминогалогенидов кислотами Льюиса.⁷⁰



Авторы работы⁷⁰ сообщают о синтезе трифлатов алкилнитрилия взаимодействием нитрилов с метилтрифлатом:

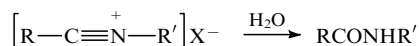


Строение алкилнитрильных солей изучалось методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектрах алкилнитрильных солей, так же как и в спектрах протонированных нитрилов и их комплексов с кислотами Льюиса,^{21, 70, 71} наблюдается сдвиг $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ в сторону больших частот на 80–100 cm^{-1} . Полагают, что этот факт однозначно указывает на то, что основной вклад в структуру нитрильных солей вносит форма с локализацией заряда на атоме азота.⁷¹ В спектрах ПМР нитрильных солей удается наблюдать константу спин-спинового взаимодействия между алкильной группой у атома азота и α -протонами нитрила.²¹

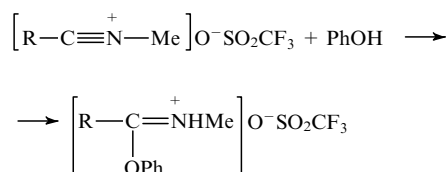


Линейная структура алкилнитрильных ионов подтверждена методом РСА на примере тетрафторбората *N*-(2,6-диметилфенил)ацетонитриля.⁷²

N-Алкил- и *N*-арилнитрильные соли взаимодействуют с нуклеофилами по нитрильному атому углерода. Так, например, их гидролиз приводит к *N*-алкиламидам.⁶⁹

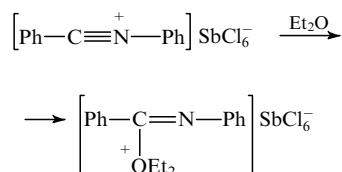


Аналогично протекает взаимодействие нитрильных солей с фенолом.⁷⁰

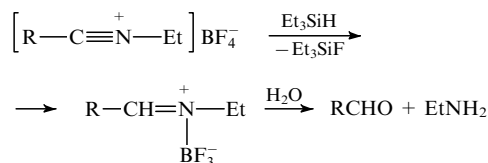


$\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$

В работе⁶⁹ было получено неустойчивое соединение *N*-арилнитрильной соли с эфиром.



При взаимодействии *N*-алкилнитрильных солей с триэтилсианом образуются альдегиды и амины.⁷³



VII. Реакция Риттера

Классический вариант реакции Риттера состоит в алкировании нитрилов карбокатионами, генерируемыми в кислой среде из алкенов или спиртов, с последующим гидролизом, приводящим к *N*-алкиламидам.^{74, 75}

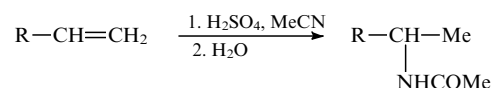
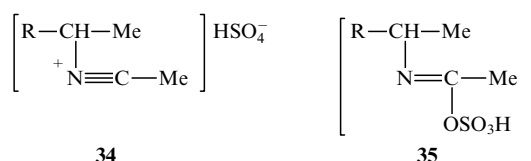


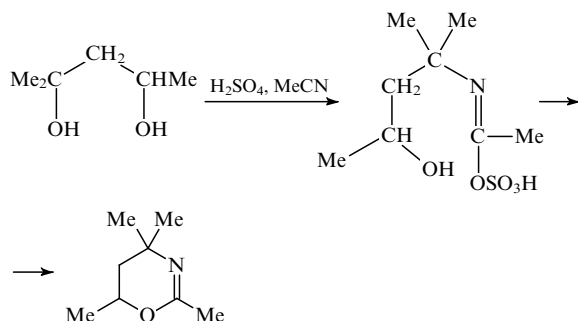
Схема реакции предполагает промежуточное образование алкилнитрильной соли **34**.



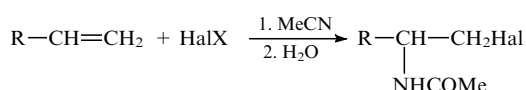
Однако до сих пор в литературе не сообщалось о прямом наблюдении подобных интермедиатов в реакции Риттера. Учитывая сложность химического поведения нитрилов в кислых средах (см. гл. I), довольно трудно представить себе истинный механизм реакции. Большинство авторов, в том

числе и сам Риттер, предпочитают изображать интермедиат с ковалентно связанным анионом **35**.

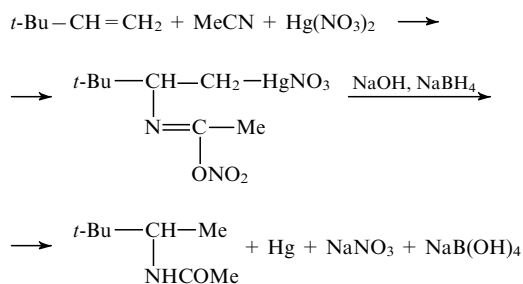
Развитие синтетических возможностей реакции Риттера было обусловлено прежде всего участием в ней различных функциональных групп молекулы, вступающей в реакцию с нитрилом. Так, по реакции Риттера возможен синтез гетероциклических соединений.^{76, 77}



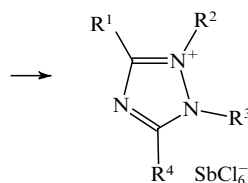
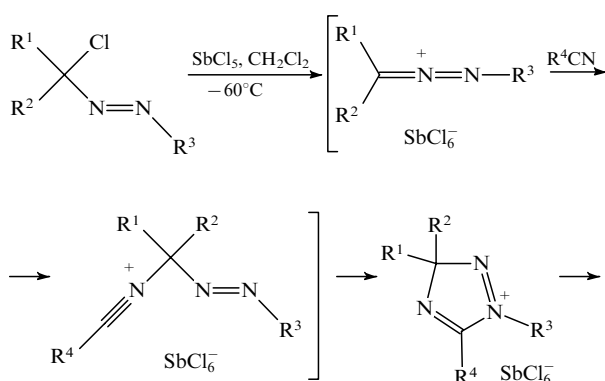
Другое направление синтетического развития реакции Риттера связано с использованием электрофилов, отличных от протона. Так, например, в качестве электрофилов были использованы галогены.^{78–80}



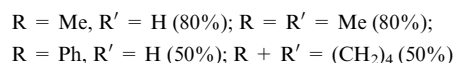
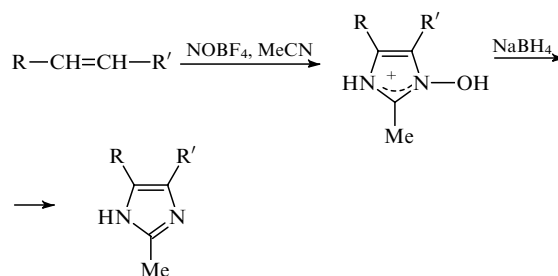
Применение нитрата ртути и ацетонитрила приводит в конечном итоге к тем же продуктам, что и реакция Риттера, но позволяет избежать кислых условий. Ценность этого подхода показана на примере взаимодействия ацетонитрила с *трет*-бутилэтиленом, протекающего без скелетной перегруппировки.⁸¹



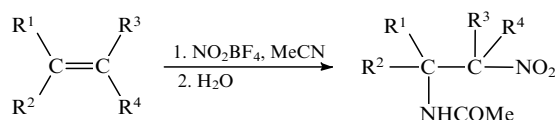
Разнообразие карбокатионов, способных аллилировать нитрилы, хорошо иллюстрируется их реакцией с 1-аза-2-азонийалленовыми солями.⁸²



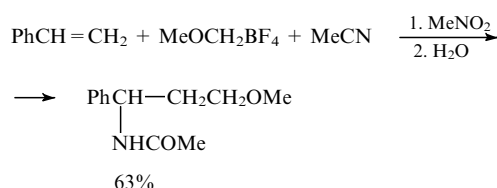
Интересным примером модифицированной реакции Риттера является взаимодействие фтороборатов нитрозония⁸³ и нитрония^{84, 85} с олефинами. Выход производных имидазола зависит от строения олефина.



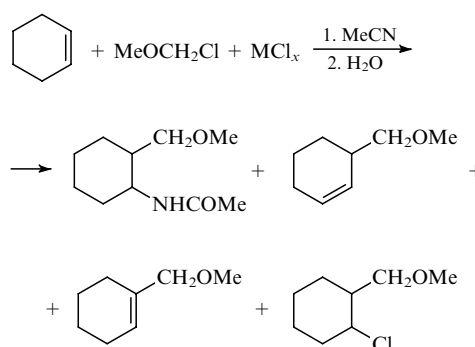
Борофторид нитрония взаимодействует с олефинами в ацетонитриле, давая после гидролиза β-N-аминамонитропроизводные.^{84, 85} Наилучшие выходы в этой реакции (80–90%) получены для замещенных стиролов.⁸⁵



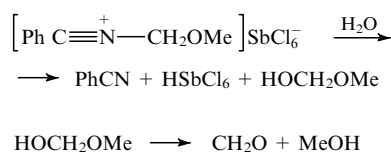
Особый интерес представляет реакция сопряженного образования связей C—C и C—N. Впервые такое превращение было описано в работе⁸⁶ на примере стирола.



В более поздней работе⁸⁷ была изучена возможность использования для данной реакции системы хлорметоксиметан-кислота Льюиса-ацетонитрил, однако выходы целевых соединений в этом случае не превышают 40% и наблюдается образование побочных продуктов.

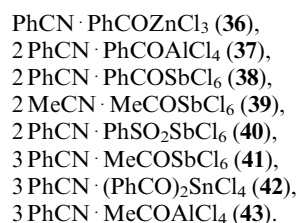


Интересно отметить, что по данным Меервейна в условиях двух последних реакций должно происходить образование алкилнитрильных солей вида $[\text{Me}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{CH}_2\text{OMe}]^+ \text{X}^-$. Однако в отличие от остальных известных нитрильных солей, их взаимодействие с нуклеофилом (в данном случае с олефином) происходит по алкильному, а не по нитрильному атому углерода. Этот факт хорошо согласуется с данными Меервейна по взаимодействию подобной алкилнитрильной соли с водой. Это был единственный обнаруженный им случай, когда при гидролизе образовывался не *N*-алкаламид, а исходный нитрил.⁶⁹

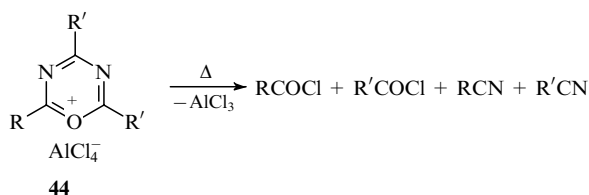


VIII. Ацилирование нитрилов. Ацилнитрилиевые соли

В классической работе Меервейна⁶⁹ был описан синтез ряда ацилнитрильных солей путем ацилирования ацилгалогенидами комплексов нитрилов с кислотами Льюиса. Состав продуктов реакции был подтвержден элементарным анализом на галоген.

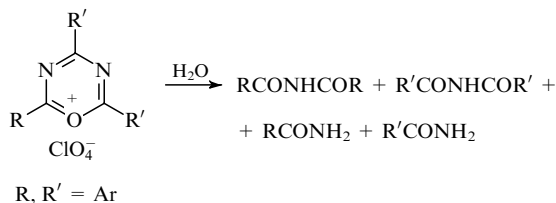


Авторы⁶⁹ считают, что ацилнитрилевая соль $\text{PhCN} \cdot \text{PhCOZnCl}_3$ (**36**) представляет собой ацилированный по азоту бензонитрил. Солям **37–40** они приписывают строение диазапирилевых солей **44**, что подтверждается их термическим разложением, при котором наблюдается обмен радикалов.

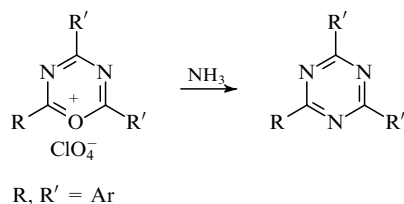


Для комплексов **41**–**43** авторы рассматривают структуру ацилированных триазинов, однако не приводят никаких данных в подтверждение этого предположения.

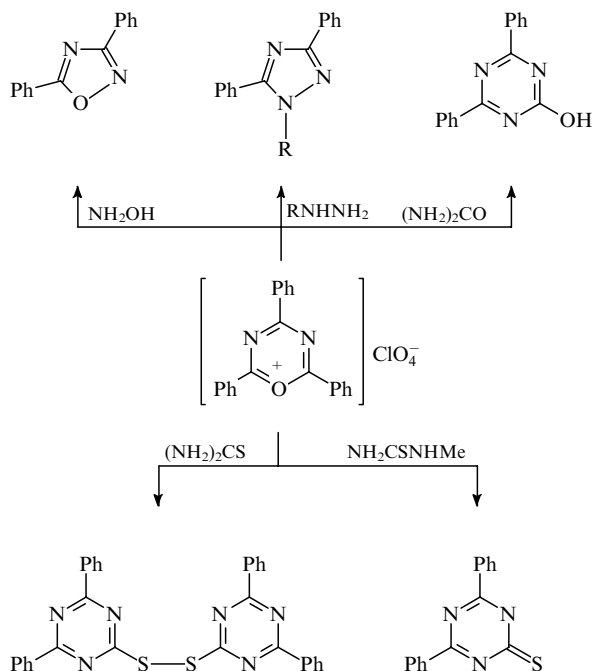
В работе Шмидта⁸⁸ строение арилзамещенных диазепирилевых солей, полученных по методике Меервейна путем нагревания комплекса бензонитрил – кислота Льюиса с ацилгалогенидом, было подтверждено рядом химических превращений. Так, их гидролиз приводит к смеси двух амидов и двух ациламидов.



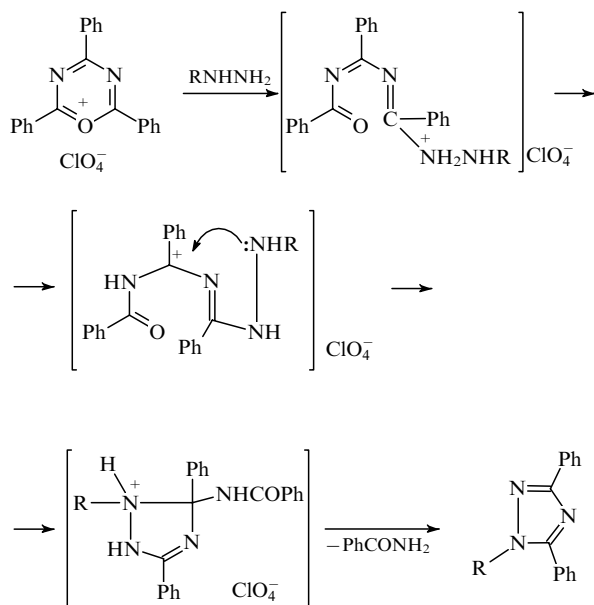
Взаимодействие с аммиаком переводит диазапирилиевые соли в триазины.



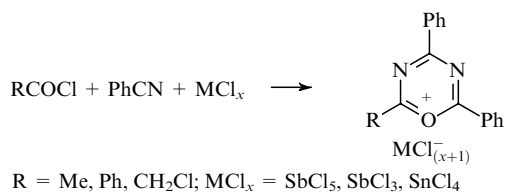
Шмидт также обнаружил ряд реакций трифенилдиазапирилийперхлората, протекающих с отщеплением бензамида.



По-видимому, первичная атака нуклеофила направлена по нитрильному атому углерода, связанному с кислородом.



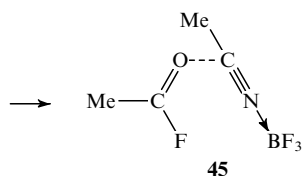
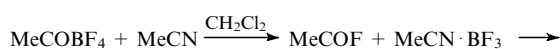
В работе⁸⁹ были исследованы ИК-спектры ряда диазипирилевых солей, синтезированных при взаимодействии ацилгалогенидов с кислотами Льюиса и бензонитрилом в нитробензоле, дихлорэтано или без растворителя.



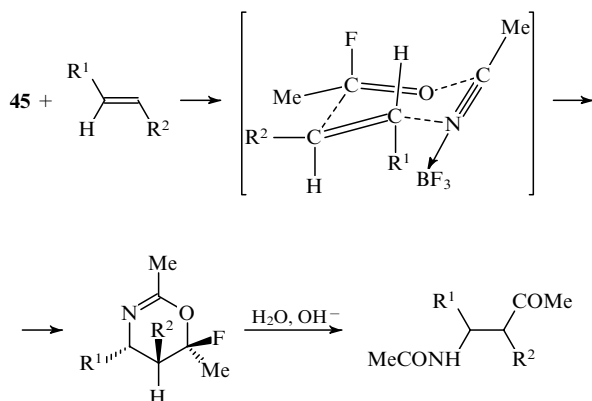
Интересно отметить различия в условиях получения диазапирилевых солей, замеченные авторами работы⁸⁹. Так, реакция комплексного соединения $\text{PhCN} \cdot \text{SbCl}_5$ с ацилгалогенидами происходит быстро при комнатной температуре, тогда как для получения диазапирилевых солей с использованием в качестве кислоты Льюиса SnCl_4 или SbCl_3 требуется длительное выдерживание при температуре 80°C , выходы целевых продуктов в этом случае ниже.

Диазапирилевые соли были получены в виде желтых или оранжевых кристаллов; их строение подтверждено измерением молекулярной массы (криоскопическим методом), элементным анализом и данными ИК-спектроскопии. Спектры ИК диазапирилевых солей не содержат полос поглощения выше 1650 см^{-1} , но содержат группу полос в области $1540\text{--}1640 \text{ см}^{-1}$, которую авторы⁸⁹ относят к колебаниям диазапирилевого цикла.

Взаимодействие ацетилборофторида с ацетонитрилом в хлористом метиле было подробно изучено в работе⁹⁰. Методом спектроскопии ЯМР показано, что при этом взаимодействии происходит перенос трифторида бора с ацетилфторида на ацетонитрил, приводящий к обратимому образованию комплекса **45**, в котором атом кислорода ацетилфторида координирован по электрофильному атому углерода комплекса $\text{MeCN} \cdot \text{BF}_3$.



Получение комплекса **45** подтверждается тем, что при добавлении неперелетного углеводорода к системе $\text{MeCOF} - \text{MeCN} - \text{BF}_3$ происходит реакция ациламидирования, приводящая к *син*-стереоспецифичному образованию соответствующих 6-фтор-5,6-дигидро-1,3-оксазинов (табл. 7).^{90–94}



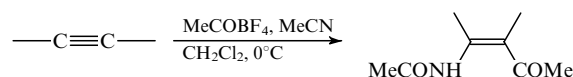
Аналогично реагируют и ацетилены, стереоспецифично давая продукты *син*-ациламидирования тройной связи (табл. 8).⁹⁵

Таблица 7. Структура фтороксазинов, полученных реакцией ациламидирования

Реагент	$T, ^\circ\text{C}$	Продукт	Выход, %
	0		62
	0		52
	-10		35
	-10		33
	0		57
	0		48 ^a
	0		66 ^a
	-20		25 ^b

^a Было выделено $\sim 20\%$ соответствующего 3-ацетилциклопентена.

^b Низкий выход обусловлен полимеризацией продукта.

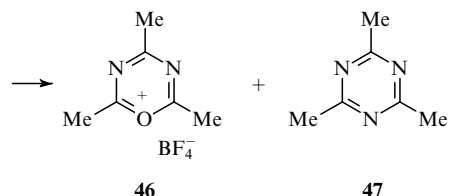


При длительном выдерживании системы $\text{MeCOF} - \text{MeCN} - \text{BF}_3$ в запаянной ампуле наблюдается образование темно-красного раствора, содержащего диазапирилевую соль **46** и триазин **47**. Этот раствор не взаимодействует с неперелетными углеводородами.⁹⁰

Таблица 8. Ациламирирование ацетиленов

Ацетилен	Нитрил	Условия		Продукт	Выход, %
		$T, ^\circ\text{C}$	Время, ч		
$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{CH}$	MeCN	20	1		35
$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{CH}$	ClCH_2CN	0	1		41
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}-\text{C}\equiv\text{CH}$	MeCN	20	1		45
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}-\text{C}\equiv\text{CH}$	ClCH_2CN	0	1		39
$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$	MeCN	42 ^a	—		0
		42 ^a	—		44

^a Реакцию проводили при кипячении в CH_2Cl_2 .

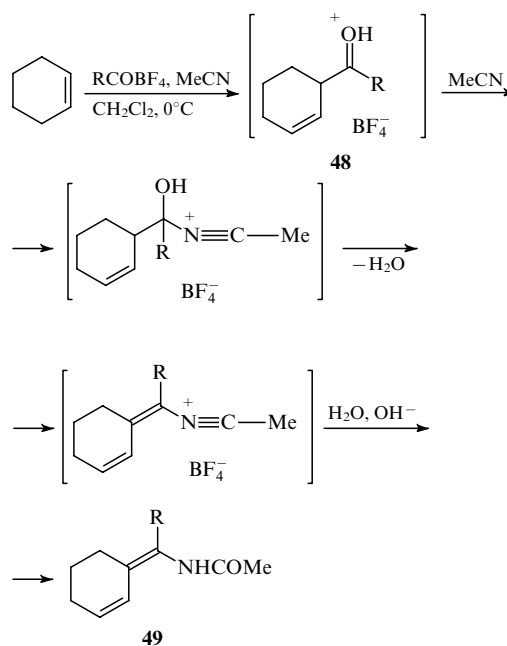


На сложный характер процессов, происходящих в системе ацилфторид–нитрил–трехфтористый бор указывают результаты исследования влияния структуры непредельного субстрата на характер протекания реакции ациламирирования.^{96–98} Так, например, циклогексен, в отличие от циклопентена, не дает при взаимодействии с системой $\text{MeCOF}-\text{MeCN}-\text{BF}_3$ продуктов 1,2-присоединения. Диеновый амид **49**, выделенный в этой реакции (схема 2), образуется путем взаимодействия протонированного непредельного кетона **48** с нитрилом.⁹⁶ Таким образом, в некоторых случаях комплекс **45** может выступать и как ацилирующий агент.

Несопряженные циклические диены образуют при взаимодействии с системой ацилфторид–нитрил–трехфтористый бор полициклические амиды **50–52**, являющиеся продуктами трансаннулярной циклизации (схема 3).^{97,98} Повидимому, в этих реакциях также проявляются ацилирующие свойства комплекса **45**, однако необычно высокая стереоспецифичность, обнаруженная в этих реакциях,^{98,99} может сви-

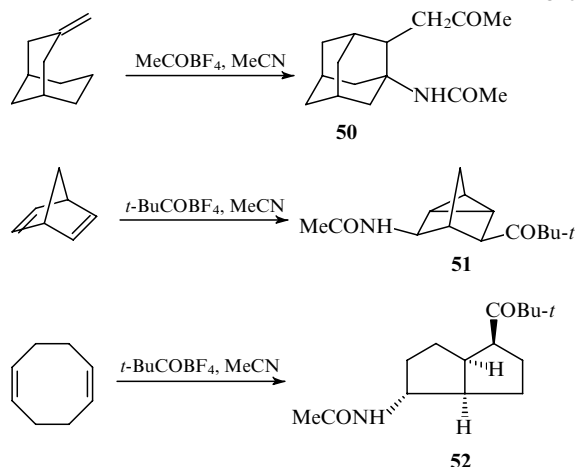
детельствовать о том, что нитрил и в этом случае выступает не просто как внешний нуклеофил, а каким-то образом участвует в переходном состоянии реакции.⁹⁸

Схема 2



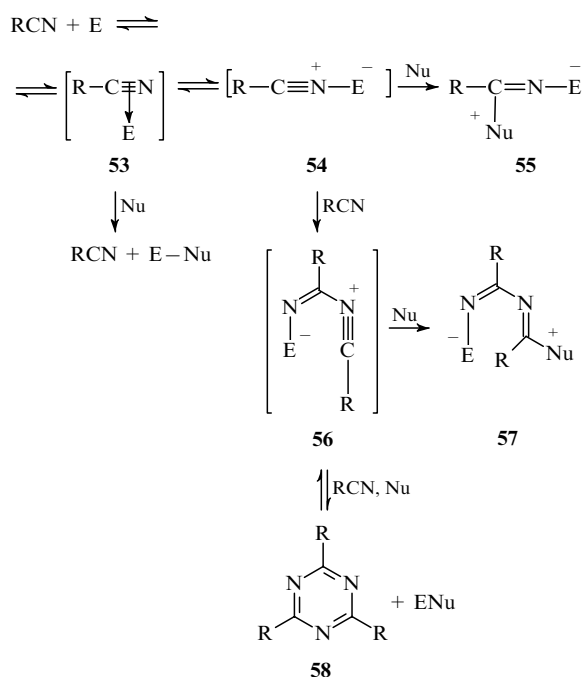
R = Me, Et

Схема 3



IX. Заключение

Заканчивая рассмотрение реакций нитрилов с электрофильными реагентами, следует отметить их общность для различных электрофилов.



Большинство авторов считают, что первичным продуктом взаимодействия нитрилов с электрофилами являются донорно-акцепторные комплексы **53**. В этих π -комплексах еще не проявляется достаточно сильное взаимодействие между нитрилом и электрофилом, так что их обработка нуклеофильными реагентами приводит к регенерации нитрила. При соответствующих условиях (обычно при более высоких температурах) π -комплексы **53** переходят в n -комплексы **54**. n -Комплексы **54** имеют линейное строение, связь $C \equiv N$ в них укорочена, а атака нуклеофила направляется по нитрильному атому углерода с образованием соединений типа **55**.

При благоприятных условиях (обычно в случаях, когда R — достаточно акцепторный заместитель) в качестве нуклеофила выступает вторая молекула нитрила и образуются димерные соли **56**, которые могут стабилизироваться за счет взаимодействия с бывшим электрофилом, давая соединения общей формулы **57**. Атака нуклеофила при

взаимодействии его с соединениями **57** направляется обычно по нитрильному атому углерода второй молекулы нитрила. Наконец, может образоваться триазин **58**; этому направлению реакции также благоприятствуют акцепторные заместители R.

Понимание столь непростой картины взаимодействия нитрилов с электрофилами, достигнутое лишь в последнее время, дает возможность искать новые превращения нитрилов, что, несомненно, обогатит синтетическую органическую химию.

1. Литература

1. Е.Н.Зильберман. *Реакции нитрилов*. Химия, Москва, 1972
2. *Chemistry of Cyano Group*. (Ed. S.Patai). Interscience, New York, 1970
3. Ю.Н.Кукушкин. *Коорд. химия*, **7**, 323 (1981)
4. А.А.Мичурин, В.Л.Краснов, И.В.Бодриков. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **20**, 1744 (1977)
5. Г.Клопман. В кн. *Реакционная способность и пути реакций*. Мир, Москва, 1977. С.128
6. F.E.Murray, W.G.Schneider. *Can. J. Chem.*, **33**, 797 (1955)
7. J.Janz, S.S.Danyluk. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3854 (1959)
8. Е.Н.Зильберман, Т.С.Ивчер, Е.М.Переплетчикова. *Журн. общ. химии*, **31**, 2037 (1961)
9. M.E.Peach, J.C.Waddington. *J. Chem. Soc.*, 600 (1962)
10. N.C.Deno, R.W.Gangler, M.J.Wisotsky. *J. Org. Chem.*, **31**, 1967 (1966)
11. B.L.Booth, G.F.Noori. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2894 (1980)
12. E.Allenstein, A.Schmidt. *Spectrochim. Acta*, **20**, 1451 (1964)
13. F.Klages, R.Ruhnau, W.Hauser. *Liebigs Ann. Chem.*, **626**, 60 (1959)
14. F.Klages, W.Grill. *Liebigs Ann. Chem.*, **594**, 21 (1955)
15. A.Hantzsch. *Berichte*, **64**, 667 (1931)
16. G.Simchen, W.Kramer. *Berichte*, **102**, 3656 (1969)
17. Sh.Yanadiga, S.Komori. *Synthesis*, 189 (1973)
18. Sh.Yanadiga, S.Ohoka, S.Komori. *J. Org. Chem.*, **34**, 4127 (1969)
19. C.Grundmann, G.Wiese, S.Seide. *Liebigs Ann. Chem.*, **577**, 77 (1952)
20. Е.Н.Зильберман, Ф.Я.Лазарис. *Журн. орг. химии*, **31**, 1321 (1961)
21. Ф.Я.Лазарис, Е.Н.Зильберман, О.Н.Стрижаков. *Журн. орг. химии*, **32**, 900 (1962)
22. G.A.Olah, T.E.Kiovsky. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4666 (1968)
23. M.Yato, T.Ohwada, K.Shudo. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 691 (1991)
24. B.N.Storhoff, H.C.Lewis. *Coord. Chem. Rev.*, **23**, 1 (1977)
25. J.R.Stricklev, D.E.Wigley. *Organometallics*, **9**, 1665 (1990)
26. H.Shumann, M.Speis, W.P.Bosman, J.M.M.Smits, P.T.Beurskens. *J. Organomet. Chem.*, **403**, 165 (1991)
27. N.C.Stephenson. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 801 (1962)
28. R.Ros, J.Renald, R.Roulet. *J. Organomet. Chem.*, **104**, 393 (1976)
29. S.Komiyama, S.Suzuki, K.Watanabe. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 1440 (1971)
30. P.F.B.Barnard. *J. Chem. Soc., A*, 2140 (1969)
31. M.A.Bennet, T.Yoshida. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3030 (1973)
32. P.Diversi, L.Ermini, G.Ingrosso, A.Lucherini. *J. Organomet. Chem.*, **447**, 291 (1993)
33. J.Yarwood. *Spectroscopy and Structure of Molecular Complexes*. Plenum, New York, 1973
34. M.Herberhold, H.Brabetz. *Berichte*, **103**, 3896 (1970)
35. F.Hohman, H.T.Diek. *J. Organomet. Chem.*, **9**, 495 (1975)
36. О.М.Титова, В.К.Бельский, А.А.Мичурин, И.В.Бодриков. *Журн. орг. химии*, **24**, 670 (1988)
37. J.A.Maguir, J.J.J.Banewicz. *J. Phys. Chem.*, **76**, 2520 (1973)
38. K.Kimura, I.Achiba, S.Kastumata. *J. Phys. Chem.*, **76**, 2098 (1973)
39. G.E.Hawkes, J.H.P.Utley. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 128 (1973)
40. H.J.Coerver, C.J.Curran. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3522 (1958)
41. W.Gerrard, M.F.Lappert, H.Piszora, W.J.Wollis. *J. Chem. Soc.*, 2182 (1960)
42. A.Terenin, W.Filimonow, D.Bystrow. *Z. Electrochem.*, **62**, 180 (1958)
43. J.C.Evans. *J. Chem. Soc., A*, 1849 (1969)
44. H.Webster, H.E.Bluden. *J. Chem. Soc., A*, 2443 (1969)

45. T.L.Brown, M.J.Kibota. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 331 (1961)
46. Ю.Ф.Харитонов, Х.У.Икрамов, А.Б.Бабаева. *Журн. неорг. химии*, **10**, 2424 (1965)
47. А.Д.Помогайло, И.Л.Леонов. *Докл. АН СССР*, **202**, 1083 (1972)
48. W.F.Newton, J.E.Searles. *Inorg. Chim. Acta*, **7**, 349 (1973)
49. G.W.A.Fowles, K.F.Cadd. *J. Chem. Soc., A*, 2232 (1970)
50. M.F.Farona, G.R.Tompkin. *Spectrochim. Acta, Part A*, **24**, 788 (1968)
51. A.P.Hamer, R.A.Walton. *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **4**, 573 (1974)
52. R.P.Cooney, P.B.Fraser. *Aust. J. Chem.*, **27**, 1885 (1974)
53. G.Rouschias, G.Wilkinson. *J. Chem. Soc., A*, 489 (1968)
54. R.A.Walton. *Quart. Rev.*, **19**, 126 (1965)
55. D.E.Shriver, B.Swanson. *Inorg. Chem.*, **10**, 1354 (1971)
56. K.Bittie, T.J.Gilson. *J. Chem. Soc.*, 2292 (1964)
57. H.Hamana, Ts.Sugasawa. *Chem. Lett.*, 571 (1985)
58. H.Hamana, Ts.Sugasawa. *Chem. Lett.*, 575 (1985)
59. H.Hamana, Ts.Sugasawa. *Chem. Lett.*, 921 (1985)
60. F.Scavo, P.Helquist. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 2603 (1985)
61. А.А.Мичурин, Е.А.Сивенков, Е.Н.Зильберман. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **12**, 1534 (1969)
62. И.В.Бодриков, А.А.Мичурин, В.Л.Краснов. *Журн. орг. химии*, **11**, 2217 (1975)
63. В.К.Бельский, А.А.Мичурин, А.В.Живодеров, И.В.Бодриков. *Докл. АН СССР*, **268**, 1399 (1983)
64. И.В.Бодриков, Е.А.Ляпдаев, А.А.Мичурин. *Журн. орг. химии*, **13**, 1965 (1977)
65. А.А.Мичурин, В.Л.Краснов, И.В.Бодриков. *Журн. орг. химии*, **11**, 2448 (1975)
66. И.В.Бодриков, Г.Б.Сергеев, А.А.Мичурин, В.Л.Краснов, В.В.Смирнов. *Докл. АН СССР*, **227**, 863 (1976)
67. V.K.Belsky, I.V.Bodrikov, A.A.Michurin, L.I.Chumakova, A.V.Zhivoderov. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 5689 (1986)
68. А.А.Мичурин, И.В.Бодриков, В.К.Бельский, О.М.Титова, А.В.Живодеров. *Журн. орг. химии*, **24**, 1978 (1988)
69. H.Meerwein, P.Laasch, R.Mersch, J.Spille. *Berichte*, **89**, 209 (1956)
70. B.L.Booth, K.O.Jibodi, M.F.Proenca. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1067 (1983)
71. A.F.Hegarty. *Acc. Chem. Res.*, **13**, 448 (1980)
72. A.K.Gjoystdal, Ch.Romming. *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **31**, 56 (1977)
73. G.L.Fry, R.A.Ott. *J. Org. Chem.*, **46**, 602 (1980)
74. J.J.Ritter, P.P.Mimieri. *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 4045 (1948)
75. J.J.Ritter, P.P.Mimieri. *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 4048 (1948)
76. E.J.Tillmans, J.J.Ritter. *J. Org. Chem.*, **22**, 839 (1957)
77. А.А.Геворкян, Г.Г.Токмадзян. *Арм. хим. журн.*, **30**, 269 (1977)
78. L.I.Krimen, D.J.Cota. *Org. React.*, **17**, 246 (1969)
79. F.Boerwinkle, A.Hassner. *Tetrahedron Lett.*, 3921 (1968)
80. Y.Wada, R.Oda. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 2167 (1970)
81. H.C.Brown, J.T.Kurek. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5647 (1969)
82. Qu.Wang, J.C.Jochims, S.Köhlbrandt, L.Dahlenburg, M.Al-Talib, Atef Hamed, Abd El-H.Ismail. *Synthesis*, 710 (1992)
83. M.L.Scheinbaum, M.B.Dines. *Tetrahedron Lett.*, 2205 (1971)
84. M.L.Scheinbaum, M.B.Dines. *J. Org. Chem.*, **36**, 3641 (1971)
85. A.J.Bloom, M.Fleischman, J.M.Mellor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2357 (1984)
86. W.A.Smit, A.V.Semenovsky, V.F.Kucherov, A.T.Chernova, M.Z.Krimer, O.V.Lubinskaya. *Tetrahedron Lett.*, 3101 (1971)
87. Y.Wada, T.Yamazaki, K.Nishiura, Sh.Tanimoto, M.Okano. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1821 (1978)
88. R.R.Schmidt. *Berichte*, **98**, 334 (1965)
89. Т.Н.Сумарокова, Р.А.Славицкая, И.Г.Литвяк, Н.Ю.Выхрест. *Журн. общ. химии*, **50**, 2331 (1980)
90. I.D.Gridnev, A.V.Shastin, E.S.Balenkova. *Tetrahedron*, **29**, 5577 (1991)
91. А.В.Шастин, Е.С.Баленкова. *Журн. орг. химии*, **20**, 1357 (1984)
92. И.Д.Гриднев, А.В.Шастин, Е.С.Баленкова. *Журн. орг. химии*, **23**, 1546 (1987)
93. I.D.Gridnev, A.V.Buevich, N.M.Sergeyev, T.S.Balenkova. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 1987 (1989)
94. И.Д.Гриднев, Е.С.Баленкова. *Журн. орг. химии*, **26**, 46 (1990)
95. И.Д.Гриднев, Е.С.Баленкова. *Журн. орг. химии*, **24**, 1605 (1988)
96. И.Д.Гриднев, Е.С.Баленкова. *Журн. орг. химии*, **26**, 50 (1990)
97. В.К.Губернаторов, В.А.Соколенко, И.Д.Гриднев, Е.С.Баленкова. *Журн. орг. химии*, **24**, 892 (1988)
98. И.Д.Гриднев, Е.С.Баленкова, А.В.Бувевич. *Журн. орг. химии*, **26**, 760 (1990)
99. I.D.Gridnev, I.F.Leshcheva, N.M.Sergeyev, V.A.Chertkov. *Magn. Reson. Chem.*, **30**, 817 (1992)

INTERACTION OF NITRILES WITH ELECTROPHILE REAGENTS

I.D.Gridnev, N.A.Gridneva

N.D.Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences,

47, Leninskii prosp., 117913 Moscow, Russian Federation, Fax: +7(095)135-5328

A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,

28, Ul. Vavilova, 117813 Moscow, Russian Federation, Fax: +7(095)135-5085

Reactions of organic nitriles with various electrophiles were analysed. It was shown that numerous processes observed in these reactions exhibit rather similar features and are mainly controlled by the nucleophilic properties of a nitrile.

Bibliography — 99 references.

Received 4th July 1995