

Нитробутадиены и их галогенпроизводные: синтез и реакции

Р.В.Кабердин, В.И.Поткин, В.А.Запольский

Институт физико-органической химии Академии наук Беларуси
220072 Минск, ул. Сурганова, 13, Беларусь, факс (017-2)68-4679

Рассмотрены основные методы синтеза нитробутадиенов и их галогенпроизводных, являющихся многоцелевыми электрофилами. Обобщены литературные данные по их химическим превращениям и продемонстрированы возможности получения ценных, ранее недоступных полифункциональных соединений различных классов на основе нитро- и галогеннитробутадиенов.

Библиография — 112 ссылок.

Оглавление

I. Введение	919
II. Синтез нитробутадиенов и их галогенпроизводных	919
III. Реакции присоединения	925
IV. Реакции замещения	927
V. Другие реакции	932

I. Введение

В последние 20–25 лет интенсивно проводятся исследования в области химии нитросоединений. Так, начиная с 1970 г. опубликовано множество научных статей, а также монографий^{1–3} и обзоров^{4–18} посвященных синтезу и свойствам этого класса веществ.

Интерес к нитросоединениям обусловлен, прежде всего, возможностью использования их в качестве оригинальных промежуточных продуктов для синтеза разнообразных органических веществ. Следует отметить, что в настоящее время основное внимание привлекают алифатические нитросоединения. Так, еще в 1979 г. появился обзор⁴, в котором впервые было высказано предположение об универсальности и ценности алифатических нитросоединений в органическом синтезе; данные последующих работ (см., например,^{5,6}) подтвердили важность и целесообразность проведения новых исследований в области химии нитросоединений алифатического ряда.

В настоящее время большое внимание уделяется синтезу и изучению свойств нитроалкенов и -алкадиенов. Работы по первому направлению имеют довольно разноплановый характер и освещают главным образом специфические

вопросы, такие как синтез азотистых гетероциклов с участием атомов O и N нитрогруппы алкенов,⁹ способы получения и реакции аллильных нитросоединений и их производных¹⁵ и др.^{12,16}

В последние годы возрос интерес к нитробутадиенам, особенно к их галогенпроизводным. На основе этих высоко-реакционноспособных веществ были разработаны препаративные методы синтеза сложных и ранее практически недоступных полифункциональных соединений разных классов. Так, предложен оригинальный способ получения ценной аминокислоты — лизина — из 1-нитро-1,3-бутадиена. На примере взаимодействия 2-нитропентахлор-1,3-бутадиена с элементарной серой разработан удобный путь построения изотиазольного цикла. Галогенпроизводные нитробутадиенов оказались подходящими модельными объектами для выяснения закономерностей протекания реакций нуклеофильного винильного замещения (S_NVin).

Работы по этой тематике, появившиеся в печати до 1985 г., лишь частично рассмотрены в монографиях^{1–3} и обзоре⁸. Нами обобщены и проанализированы результаты исследований, выполненных за последние два десятилетия в области химии нитробутадиенов и их галогенпроизводных.

II. Синтез нитробутадиенов и их галогенпроизводных

В основном используют два метода синтеза нитробутадиенов, в том числе галогензамещенных: 1) непосредственное нитрование бутадиена и его производных различными нитрующими агентами; 2) синтез из алифатических нитросоединений более сложного строения посредством элиминирования каких-либо элементов (галогеноводородов, уксусной кислоты и т. д.). В ряде случаев возможно образование различных геометрических изомеров нитрозамещенных бутадиенов. Однако конфигурации и соотношения *E*- и *Z*-изомеров определены не для всех синтезированных галогеннитробутадиенов, поэтому конкретные изомерные формы приводятся нами лишь в тех случаях, когда они указаны в цитируемой литературе.

Р.В.Кабердин. Доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории элементоорганических соединений ИФОХ АНБ. Телефон (017-2)268-4600.

Область научных интересов: химия хлоралифатических соединений и их нитропроизводных.

В.И.Поткин. Доктор химических наук, заместитель директора ИФОХ АНБ по научной работе. Телефон (017-2)268-5972.

Область научных интересов: химия галогеналкенов, алкадиенов и их нитропроизводных.

В.А.Запольский. Кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории элементоорганических соединений ИФОХ АНБ. Телефон (017-2)268-4600.

Область научных интересов: химия галогеннитробутадиенов и их гетероциклических производных.

Дата поступления 25 октября 1996 г.

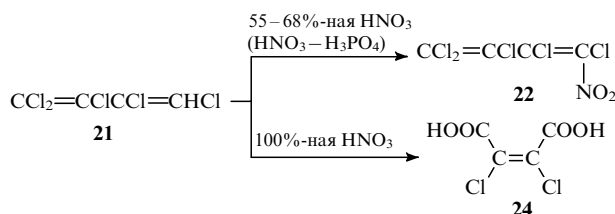
Таблица 1. Синтез нитробутадиенов и их галогенпроизводных нитрованием бутадиенов.

Исходный диен	Нитрующий агент	T, °C	Нитробутадиен	Выход, %	Ссылки
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ 1	Дымящая HNO_3	—	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHNO}_2$ 2	—	19, 20
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ 1	$\text{CF}_3\text{COONO}_2$	—	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHNO}_2$ 2	89	23, 24
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClCH}=\text{CCl}_2$ 8	Конц. HNO_3	80–85	$\text{CCl}_2=\text{CClC}(\text{NO}_2)=\text{CCl}_2$ 9	40	25
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClCH}=\text{CCl}_2$ 8	$\text{HNO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ (10 : 1)	—	$\text{CCl}_2=\text{CClC}(\text{NO}_2)=\text{CCl}_2$ 9	60	26
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClCH}=\text{CCl}_2$ 8	$\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ (10 : 1)	—	$\text{CCl}_2=\text{CClC}(\text{NO}_2)=\text{CCl}_2$ 9	55	26
$\text{CBrCl}=\text{CCH}=\text{CCl}_2$ Cl 14	Конц. HNO_3	80–85	$\text{CBrCl}=\text{CClC}(\text{NO}_2)=\text{CCl}_2$ NO ₂ 15	40	27
$\text{CBrCl}=\text{CCH}=\text{CCl}_2$ Cl 14	$\text{HNO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ (10 : 1)	95–100	$\text{CBrCl}=\text{CClC}(\text{NO}_2)=\text{CCl}_2$ NO ₂ 15	58	28
$\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{CH}=\text{CCl}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Br} \end{array}$ 17	Конц. HNO_3	80–85	$\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{C}(\text{NO}_2)=\text{CCl}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Br} \end{array}$ 19	40	29
$\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{CH}=\text{CCl}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Br} \end{array}$ 17	$\text{HNO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ (10 : 1)	90–95	$\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{C}(\text{NO}_2)=\text{CCl}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Br} \end{array}$ 19	48–50	29
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{CBr}=\text{CCl}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{H} \end{array}$ 18	Конц. HNO_3	80–85	$\text{CBrCl}=\text{CCBr}(\text{NO}_2)=\text{CCl}_2$ NO ₂ 20	35	29
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{CBr}=\text{CCl}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{H} \end{array}$ 18	$\text{HNO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ (10 : 1)	90–95	$\text{CBrCl}=\text{CCBr}(\text{NO}_2)=\text{CCl}_2$ NO ₂ 20	50	29
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CCl}=\text{CCl}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$ 21	Конц. HNO_3	70–75	$\text{CCl}_2=\text{CClCCl}(\text{NO}_2)=\text{CCl}$ NO ₂ 22	49	31
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CCl}=\text{CCl}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$ 21	$\text{HNO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ (10 : 1)	90–95	$\text{CCl}_2=\text{CClCCl}(\text{NO}_2)=\text{CCl}$ NO ₂ 22	56	31
$\text{CHCl}=\text{CHCH}=\text{CHCl}$ 25	Конц. HNO_3	70	$\begin{array}{c} \text{CCl}=\text{CHCH}=\text{CCl} \\ \quad \quad \\ \text{NO}_2 \quad \text{NO}_2 \end{array}$ 26	7.7	33
$\text{CHCl}=\text{CHCH}=\text{CHCl}$ 25	AcONO_2 в AcOH	20–25	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CHCH}=\text{CCl} + \\ \quad \quad \\ \text{NO}_2 \quad \text{NO}_2 \end{array}$ 27 $+ \begin{array}{c} \text{CCl}=\text{CHCH}=\text{CCl} \\ \quad \quad \\ \text{NO}_2 \quad \text{NO}_2 \end{array}$ 26	9.1 1.4	33
$\text{CBrCl}=\text{CHCH}=\text{CCl}_2$ 29	Конц. HNO_3	80–85	$\begin{array}{c} \text{CCl}=\text{CHC}(\text{NO}_2)=\text{CCl}_2 \\ \quad \quad \\ \text{NO}_2 \quad \text{NO}_2 \end{array}$ 28	10	30
$\text{CBrCl}=\text{CHCH}=\text{CCl}_2$ 29	$\text{HNO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ (10 : 1)	90–95	$\begin{array}{c} \text{CCl}=\text{CHC}(\text{NO}_2)=\text{CCl}_2 \\ \quad \quad \\ \text{NO}_2 \quad \text{NO}_2 \end{array}$ 28	18	36

Следовательно, реакции нитрования всех рассмотренных выше полигалогенбутadiens, содержащих β,β -дихлорвинильную группировку[†], протекают классически с замещением атома Н на нитрогруппу.

Поведение галогенбутadiens, в молекулах которых имеются α,β -дигалогенвинильные группировки, в реакции с азотной кислотой изучено лишь на примере *Z*-1,1,2,3,4-пентахлор-1,3-бутadiens (21). При действии на диен 21 концентрированной HNO_3 происходит замещение единственного атома Н на нитрогруппу с образованием 1-нитро-1,2,3,4,4-пентахлор-1,3-бутadiens (22) (выход ~ 49%).³¹ Использование нитрующей смеси, состоящей из концентрированных HNO_3 и H_3PO_4 , позволяет получить целевой нитродие 22 с выходом 55–56%.

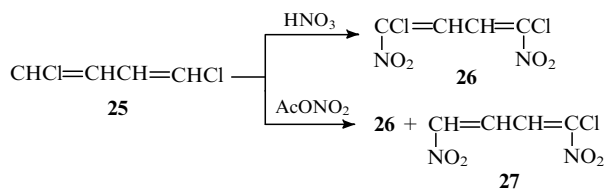
Побочными продуктами этой реакции являются гексахлорбутадие 23 (выход ~ 6%), трихлоракриловая кислота (11) (~ 8%) и дихлормалеиновая кислота (24) (выход ~ 4%). Применяя дымящую HNO_3 , можно направить реакцию в сторону предпочтительного образования технически ценной кислоты 24 (выход 60%).³²



в. Синтез полинитробутadiens

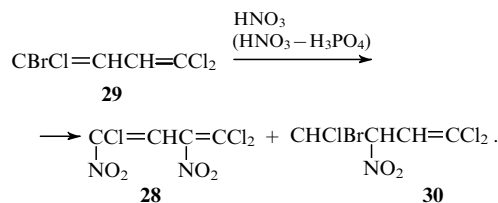
Введение в молекулу бутadiens двух и более нитрогрупп является трудной задачей, тем не менее в ряде работ описаны способы получения галогензамещенных динитробутadiens непосредственным нитрованием галогенпроизводных бутadiens. Так, исследовано^{33–35} нитрование 1,4-дихлор-1,3-бутadiens (25) (смесь *E,E*-, *Z,Z*- и *E,Z*-изомеров) азотной кислотой. Подробно изучено влияние плотности HNO_3 , температуры и продолжительности процесса, а также соотношения реагентов на выход конечного продукта.³³ Установлено, что наибольший выход (7.7%) 1,4-динитро-1,4-дихлор-1,3-бутadiens (26) достигается при использовании азотной кислоты плотностью 1.36 г·мл⁻¹, соотношении HNO_3 :диен = 100:30 (по объему) и проведении реакции в течение 10 мин при 70°C. Предполагается, что нитрованию подвергается лишь *E,E*-форма диена 25, а остальные изомеры окисляются до газообразных продуктов.

При обработке смеси изомеров диена 25 ацетилнитратом в уксусной кислоте в этих условиях с выходом 9% образуется 1,4-динитро-1-хлор-1,3-бутадие 27;³³ выход нитробутadiens 26 не превышает 1.4%.

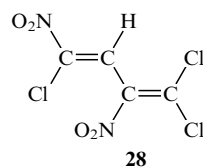


Недавно осуществлен синтез 1,3-динитро-1,4,4-трихлор-1,3-бутadiens (28) нитрованием 1-бром-1,4,4-трихлор-1,3-бутadiens (29) азотной кислотой и нитрующими смесями.^{30,36} Другим продуктом этой реакции является 4-бром-3-нитро-1,1,4-трихлорбут-1-ен (30) (выход ~ 40%). Инте-

ресно отметить, что образование динитродienes 28 происходит в результате замещения на нитрогруппу одного атома Н в β,β -дихлорвинильной группировке и атома Br; при этом второй атом Н диена 29 не затрагивается.



Выход динитродienes 28 в оптимальных условиях нитрования составляет 18% (см. табл. 1). Методом рентгеноструктурного анализа (PCA) установлено, что полученный нитродие 28 представляет собой *Z*-изомер и находится в неплоской *s-trans*-конформации.³⁷

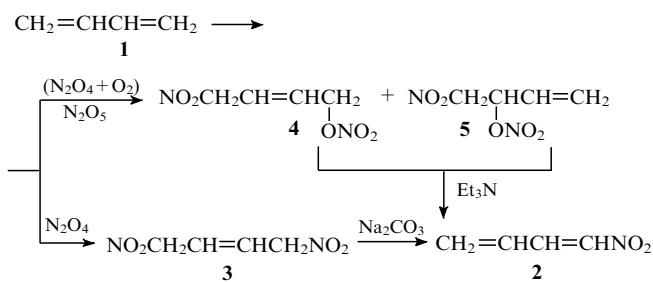


Сведения о введении трех и более нитрогрупп в молекулу бутadiens прямым нитрованием в литературе отсутствуют.

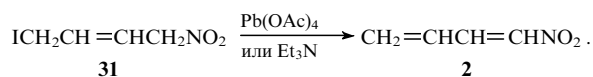
2. Получение нитробутadiens и их производных реакцией элиминирования

Доступность некоторых нитробутенов позволила разработать на их основе приемлемые методы синтеза ряда нитробутadiens посредством отщепления от исходных соединений различных фрагментов (галогеноводородов, азотистой кислоты и др.). Так, обработкой 1,4-динитробут-2-ена (3) карбонатом натрия в бензоле получен нитродие 2 (выход не указан).²¹ Другой способ синтеза нитродienes 2 — реакция смеси нитрозамещенных бутенов 4 и 5 (продуктов взаимодействия бутadiens 1 с пентаоксидом азота или N_2O_4 в токе кислорода) с триэтиламином в эфирном растворе (схема 1).²²

Схема 1



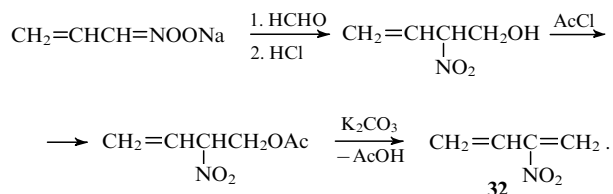
Ранее был предложен метод синтеза нитродienes 2 (максимальный выход 35%) дегидроиодированием 4-иод-1-нитробут-2-ена (31) под действием тетраацетата свинца в ледяной уксусной кислоте.³⁸ Дегидрогалогенирование бутена 31 осуществляли также обработкой триэтиламином,²² реакцию проводили в эфирном растворе при –30°C в присутствии добавок гидрохинона для предотвращения полимеризации целевого продукта.



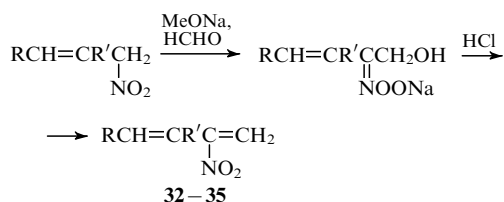
При использовании щелочей в качестве дегидрогалогенирующих агентов наблюдалось полное осмоление реакционной смеси. Исходный иодид 31 получали взаимодействием бутadiens с тетраоксидом азота и иодом.

[†] Интересно отметить, что 1,1,4,4-тетрахлор-1,3-бутадие, в молекуле которого имеются две β,β -дихлорвинильные группировки, под действием 58–60%-ной HNO_3 образует продукт присоединения — 1,4-динитро-1,1,4,4-тетрахлорбут-2-ен. Продуктов замещения атома Н на нитрогруппу не обнаружено.³⁰

2-Нитро-1,3-бутадиен (**32**) впервые был синтезирован (выход 50%)³⁹ через натриевое производное 3-нитропроп-1-ена. Конденсацией последнего с формальдегидом получали 2-нитробут-3-ен-1-ол, который далее обрабатывали ацетилхлоридом и дезацетоксилировали. Для предотвращения полимеризации нитродиена **32** реакцию проводили в присутствии гидрохинона.

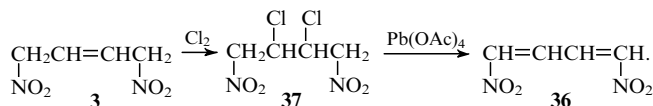


Позже был разработан общий метод синтеза 2-нитроалкадиенов **32–35** дегидратацией солей соответствующих нитроспиртов под действием минеральных кислот.⁴⁰

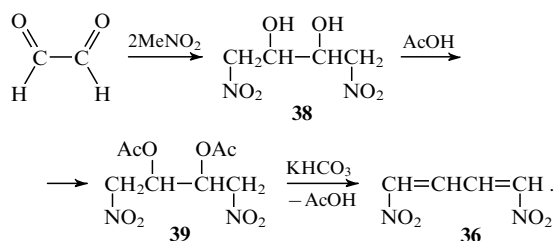


R = R' = H (32); R = H, R' = Me (33);
R = Me, R' = H (34); R = R' = Me (35).

Достаточно подробно описан синтез 1,4-динитро-1,3-бутадиена (**36**), осуществленный почти одновременно двумя группами советских химиков. Перекалин и Лернер⁴¹ получили диен **36** хлорированием 1,4-динитробут-2-ена (**3**) и последующим дегидрохлорированием образовавшегося 1,4-динитро-2,3-дихлорбутана (**37**).



Новиков и сотр.⁴² синтезировали диен **36** из 1,4-динитробутан-2,3-диола (**38**) — продукта конденсации глиоксали с нитрометаном. Диол **38** предварительно превращали в ди-ацетат, а образовавшийся эфир дезацетоксилировали обработкой гидрокарбонатом калия.

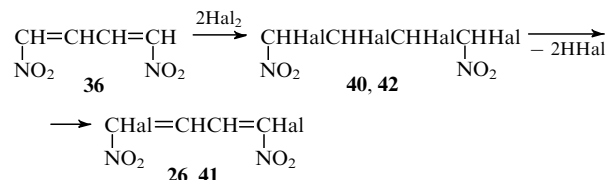


Показано,⁴³ что соединение **38** представляет собой смесь D,L- и *мезо*-изомеров 1,4-динитробутан-2,3-диола (в отношении 2,6 : 1,0). Кипячением D,L- или *мезо*-2,3-диацетокси-1,4-динитробутана (**39**) с каталитическим количеством безводного HNO_3 в хлороформе получают динитробутадиев **36** с выходом 70–85%.⁴⁴

Разработаны удобные методы синтеза двух диалогендинитропроизводных бутадиена на основе динитродиена **36**. Так, хлорированием диена **36** в растворе уксусной кислоты насыщенной HCl получили 1,4-динитро-1,2,3,4-тетрахлорбутан (**40**) с выходом 98.5%. Последний перемешивали с суспензией флорисила в бензоле в течение 4 ч. Выход соединения **26** составил 99%.⁴⁴

Бромированием диена **36** и последующим дегидробромированием образовавшегося 1,2,3,4-тетрабром-1,4-динитро-

бутана (**42**) получают диен **41**,^{44–50} выход которого в значительной степени зависит от природы дегидробромирующего агента. Оказалось, что карбонаты кальция и калия, а также оксид магния непригодны для этой цели. При использовании ацетата калия выход диена **41** составляет 67%. Эффективными дегидробромирующими агентами являются 2,6-лутидин и 2-пиколлин, позволяющие повысить выход диена **41** до 85%.⁴⁶ Удобно также получать диен **41** обработкой бутана **42** водным метанолом, в этом случае выход целевого диена составляет 81%.⁴⁵



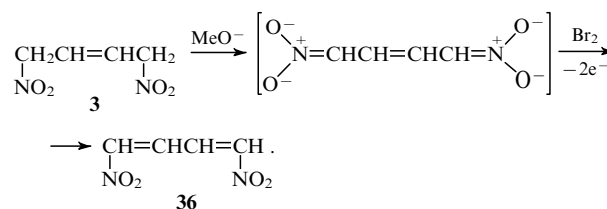
Hal = Cl (**26**, **40**), Br (**41**, **42**).

С целью выяснения возможности синтеза 1,1,4,4-тетранитро-1,3-бутадиена (**43**) было изучено поведение диацетата 1,1,4,4-тетранитробутан-2,3-диола (**44**) в различных средах. Показано, что в присутствии оснований диацетат **44** легко дезацетилируется, и образующийся тетранитродиен **43** дает продукты бисприсоединения (см. раздел III.1).⁵¹

Условия проведения реакций элиминирования и выходы полученных таким способом нитродиенов приведены в табл. 2.

3. Другие методы синтеза нитробутадиенов

Среди других способов получения нитропроизводных бутадиена следует отметить, прежде всего, окисление солей 1,4-динитробут-2-ена в 1,4-динитро-1,3-бутадиен (**36**).^{52–54} Так, в результате добавления к суспензии динатриевой соли бутена **3** в эфире 1 моля окислителя (Br_2 , I_2 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, AgNO_3) образуется динитробутадиен **36** (выход 50–55%). Наиболее универсальным окислителем является бром, обладающий высоким окислительным потенциалом.⁵³



Обработка бутена 3 метанольным раствором КОН и бромом в метаноле при -10°C приводит к диену 36 с выходом 79%.⁴⁵

Методом редокс-титрования показано, что превращения сопряженных дианионов протекают как окислительно-восстановительные двухэлектронные процессы.⁵⁵

В работе⁵⁵ динен **36** был получен с выходом 50% взаимодействием бутена **3** с бутиллитием в смеси ТГФ и гексаметапола при $-70 \div -50^\circ\text{C}$ с последующим бромированием при этой температуре. Кроме динитродиена **36** в продуктах реакции найден нитродиен **2** (5%). Предполагается, что соединение **36** образуется вследствие двухэлектронного окисления.

На основании совокупности различных спектральных исследований^{46, 54, 57} диену **36** приписана *E,E*-структура.

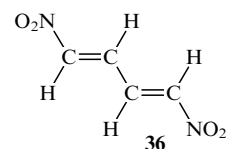
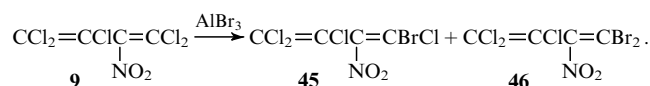


Таблица 2. Синтез нитробутадиенов и их галогенпроизводных реакциями элиминирования

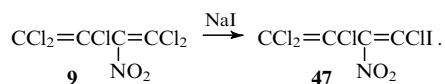
Исходное соединение	Элиминирующий агент	Нитробутадиен	Выход, %	Ссылки
$\text{NO}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{NO}_2$ 3	Na_2CO_3	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHNO}_2$ 2	—	21
$\text{NO}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{ONO}_2$ 4 + $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$ 5	Et_3N	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHNO}_2$ 2	—	22
$\text{ICH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{NO}_2$ 31	$\text{Pb}(\text{OAc})_4$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHNO}_2$ 2	35	38
$\text{CH}_2=\text{CHCHCH}_2\text{OAc}$ NO_2	K_2CO_3	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{NO}_2)=\text{CH}_2$ 32	50	39
$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{NOONa})\text{CH}_2\text{OH}$	HCl	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{NO}_2)=\text{CH}_2$ 32	—	40
$\text{NO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{NO}_2$ 37	$\text{Pb}(\text{OAc})_4$	$\text{NO}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHNO}_2$ 36	40	41
$\text{NO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OAc})\text{CH}(\text{OAc})\text{CH}_2\text{NO}_2$ 39	KHCO_3	$\text{NO}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHNO}_2$ 36	85	42, 44
CHClCHClCHClCHCl NO_2 40	Суспензия флорисила	$\text{CCl}=\text{CHCH}=\text{CCl}$ NO_2 26	99	44
CHBrCHBrCHBrCHBr NO_2 42	2,6-Лутидин или 2-пиколин	$\text{CBr}=\text{CHCH}=\text{CBr}$ NO_2 41	85	45, 46
$(\text{NO}_2)_2\text{CH}-\text{CH}(\text{OAc})-\text{CH}(\text{OAc})-\text{CH}(\text{NO}_2)_2$ 44	Щелочи, NaOMe, анилин	$(\text{NO}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{NO}_2)_2$ 43	—	51

Ряд смешанных нитропергалогенбутадиенов был получен реакцией обмена атомов галогена. Так, при взаимодействии нитродиена **9** с AlBr_3 в зависимости от соотношения реагирующих веществ происходит замещение одного или двух атомов Cl в нитродихлорвинильном фрагменте на Br.⁵⁸ При соотношении **9** : AlBr_3 = 1 : 1 в кипящем бромэтано образуется смесь моно- и дизамещенных продуктов — 1-бром-2-нитро-1,3,4,4-тетрахлор-1,3-бутадиена (**45**) и 2-нитро-1,1-дибром-3,4,4-трихлор-1,3-бутадиена (**46**) в мольном отношении 1.0 : 5.3 (ГЖХ) с общим выходом 71%.

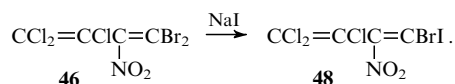


При использовании избытка бромид алюминия (**9** : AlBr_3 = 1.0 : 1.5) продуктом реакции является диен **46** (выход 55%). Нитробутадиен **46** получен также с выходом 71% действием AlBr_3 на диен **45**.

При взаимодействии нитродиена **9** с иодидом натрия в ацетоне (реакция Финкельштейна) образуется 1-иод-2-нитро-1,3,4,4-тетрахлор-1,3-бутадиен (**47**) (выход 59%).⁵⁸

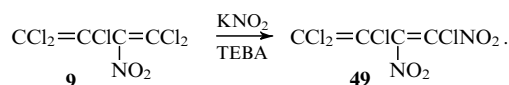


Бутиден **46** в аналогичных условиях тоже обменивает лишь один атом Br в нитродибромвинильном фрагменте на I, давая 1-бром-1-иод-2-нитро-3,4,4-трихлор-1,3-бутадиен (**48**) с выходом 54%.⁵⁸



Реакции замещения атома галогена на нитрит-ион, хорошо изученные в ряду алкилгалогенидов, в синтезе нитробутадиенов представлены лишь двумя примерами.

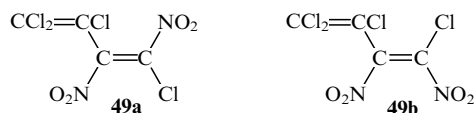
1,2-Динитро-1,3,4,4-тетрахлорбутадиен (**49**) был получен взаимодействием 2-нитродиена **9** с нитритом калия в водной среде с использованием триэтилбензиламмонийхлорида (ТЕВА) в качестве катализатора межфазного переноса.⁵⁹



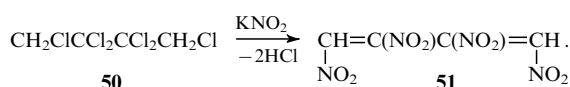
Исследование влияния температуры и продолжительности взаимодействия, соотношения реагентов и концентрации KNO_2 на протекание реакции показало, что оптимальным является использование 5%-ного ТЕВА и двукратного мольного избытка 30%-ного раствора KNO_2 . Во всех случаях конверсия нитродиена **9** была неполной, выход соединения

49 не превышал 29% в расчете на прореагировавший диен **9**. Использование других катализаторов межфазного переноса, таких как тетраэтиламмонийхлорид, дибензо-18-краун-6 и 18-краун-6, не дало преимуществ по сравнению с ТЕВА.

Нитробутадиен **49** получен в виде смеси двух изомеров в соотношении 3:1, которые были разделены с помощью колоночной хроматографии на силикагеле и охарактеризованы спектроскопическими методами. Установлено, что основной продукт имеет структуру *Z*-изомера **49a**, другому соединению приписано строение *E*-изомера **49b**.



Взаимодействием 1,2,2,3,3,4-гексахлорбутана (**50**) с KNO_2 в метилцеллозольве при 120°C синтезирован 1,2,3,4-тетранитро-1,3-бутадиен (**51**), который выделен в виде соли с выходом 91%.⁶⁰

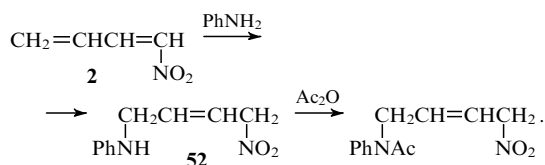


III. Реакции присоединения

Параллельно с разработкой методов синтеза нитро- и галогеннитропроизводных бутадиена проводились исследования по вовлечению этих соединений в широкий круг химических превращений.

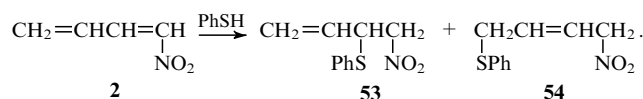
1. Нуклеофильные реакции

Благодаря электроноакцепторному эффекту нитрогруппы нитробутадиены должны легко вступать в реакции нуклеофильного присоединения. Действительно, на примере простейшего нитроалкадиена — 1-нитробутадиена — было показано, что он легко взаимодействует с различными нуклеофильными агентами. Направление этих реакций зависит от природы нуклеофила. Они могут протекать как по 1,2-, так и по 1,4-положению диеновой системы. Так, при взаимодействии нитродиена **2** с анилином образуется в основном 1-анилино-4-нитробут-2-ен (**52**) (выход 57%), охарактеризованный в виде *N*-ацетата.²⁴



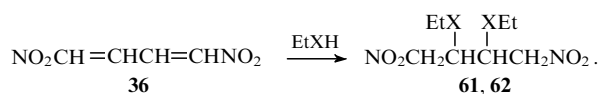
Реакция нитродиена **2** с этантиолом предпочтительнее протекает по нитровинильной группировке.⁶¹ Аналогично

диен **2** реагирует с тиофенолом, при этом выход 1,2-аддукта **53** составляет 54%, а 1,4-аддукта **54** — 13%.²⁴



Присоединение *C*-нуклеофилов к нитродиенам изучено на примере взаимодействия соединения **2** с этиловыми эфирами нитроуксусной и нитромалоновой кислот (**55** и **56** соответственно) в присутствии триэтиламина.^{22, 62, 63} Эта реакция протекает по положению 1,4 и приводит к эфирам 2,6-динитро-4-гексеновой (**57**) и 2,6-динитро-2-этоксикарбонил-4-гексеновой (**58**) кислот с выходами 32 и 35% соответственно (схема 2). Эфир **57** получен в виде двух изомеров — *E*-**57a** и *Z*-**57b**. Кроме того выделен продукт бисприсоединения — этиловый эфир 1,5,9-тринитро-2,7-нонадиен-5-карбоновой кислоты (**59**). Гидрирование аддуктов **57** и **58** на палладиевом катализаторе в кислом спиртовом растворе приводит к эфиру 2,6-диаминогексановой кислоты, при гидролизе которого образуется гидрохлорид *D,L*-лизина (**60**) с выходом 70%. Рассмотренная реакция представляет собой оригинальный путь получения ценной аминокислоты — лизина.

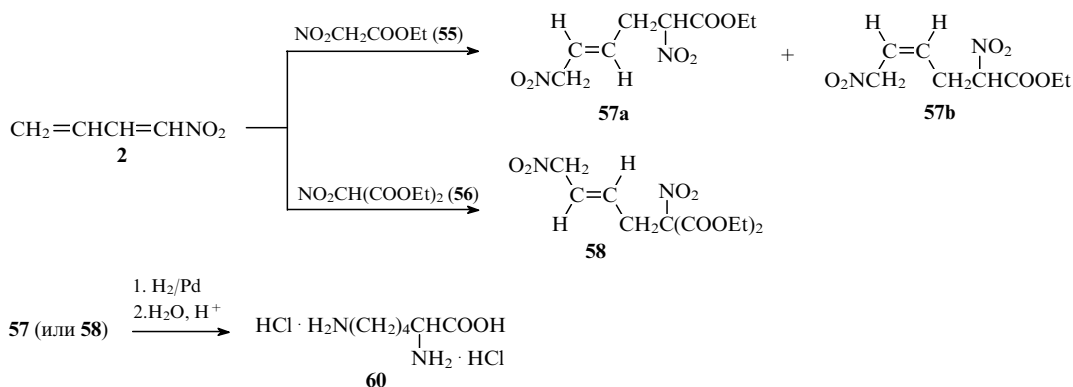
В реакции с нуклеофилами динитробутадиены могут давать как продукты присоединения одного или двух молей реагента, так и продукты замещения. После обработки нитродиена **36** этанолом при 25°C с выходом 52% выделен продукт присоединения двух молекул спирта — 1,4-динитро-2,3-диэтоксидибутан (**61**).⁶⁴ Продукт бисприсоединения **62** образуется при взаимодействии диена **36** с этантиолом.

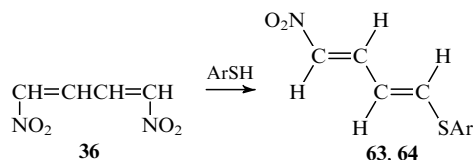


$\text{X} = \text{O}$ (**61**), S (**62**).

С более реакционноспособными аргентиолами нитродиена **36**, как показано на примере его взаимодействия с тиофенолом, реагирует с образованием продукта замещения нитрогруппы — 4-нитро-1-фенилтио-1,3-бутадиена (**63**) с выходом 42%.⁶⁵ Аналогично протекает реакция нитродиена **36** с *m*-толуолтиолом в метаноле, приводящая к 4-нитро-1-*m*-толилтио-1,3-бутадиену (**64**) (выход 28%).⁶⁶ По-видимому, в данном случае реализуется схема нуклеофильного присоединения — отщепления. Направление нуклеофильной атаки по концевому атому *C*, не наблюдавшееся ранее при взаимодействии алифатических динитродиенов с другими нуклеофилами, авторы работы⁶⁶ объясняют стерическими факторами — большим объемом молекулы реагента и стабильностью образующейся сопряженной системы. На основании спектров ЯМР ^1H полученным соединениям **63** и **64** приписана *E,E*-конфигурация.

Схема 2

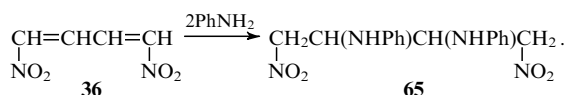




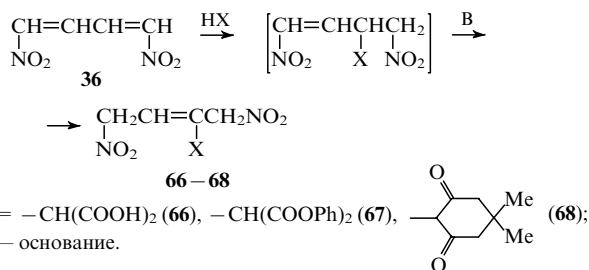
Ar = Ph (**63**); *p*-MeC₆H₄ (**64**).

Окислением 1-арилтио-4-нитробутадиенов **63** и **64** синтезированы неизвестные ранее 4-нитро-1-сульфонилбутadiены.⁶⁷

При взаимодействии динитродиена **36** с анилином нуклеофильной атаке подвергаются атомы C(2) и C(3), при этом образуется продукт бисприсоединения — 2,3-дианилино-1,4-динитробутан (**65**), который выделен в виде смеси D,L- и *мезо*-изомеров с общим выходом 65%.⁶⁸

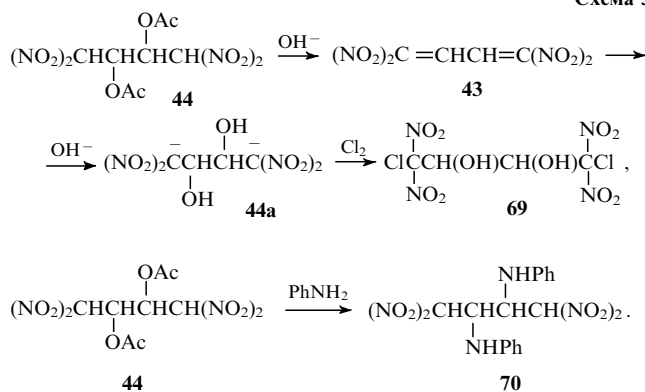


Нитродиен **36** реагирует с СН-кислотами, давая продукт присоединения по одному нитровинильному фрагменту; второй нитровинильный фрагмент в присутствии основания изомеризуется в неактивную в реакциях присоединения нитроаллильную систему.^{47, 51}



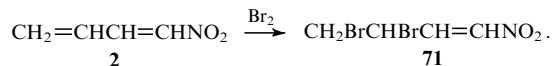
Как уже отмечалось,⁵¹ тетранитробутadiен **43** является нестабильным соединением. Тем не менее удалось осуществить некоторые химические превращения этого соединения, вовлекая его в реакцию в момент получения без выделения из реакционной смеси. Так, взаимодействием диацетата 1,1,4,4-тетранитробутан-2,3-диола (**44a**) с эквивалентным количеством щелочи в эфире и последующим хлорированием образующейся соли тетранитробутандиола (**44a**) получен 1,1,4,4-тетранитро-1,4-дихлор-2,3-бутандиол (**69**) (схема 3). Оказалось, что диацетат **44** легко дезацетоксируется даже под действием слабого основания. Так, после его обработки анилином выделен 2,3-дианилино-1,1,4,4-тетранитробутан (**70**) с количественным выходом.⁵¹

Схема 3

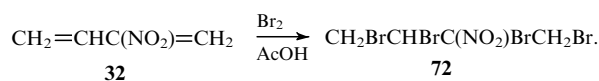


2. Электрофильные реакции

По сравнению с бутадиеном нитробутадиены значительно менее активны в реакциях электрофильного присоединения, поскольку нитрогруппа придает диеновой системе выраженный электрофильный характер. Известны лишь реакции электрофильного галогенирования нитробутадиенов. Так, установлено,²⁰ что 1-нитробутадиен (**2**) присоединяет бром по винильной группе с образованием дибромида **71** (выход не указан).



Бромирование 2-нитробутадиена (**32**) в хлороформе протекает медленно, однако в более полярном растворителе — уксусной кислоте — он быстро присоединяет две молекулы Br₂, образуя тетрабромид **72**.⁶⁹

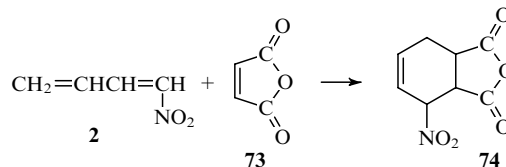


Аналогично происходит бромирование динитродиена **36**; продукт бромирования — динитротетрабромбутан (**42**) — используется в синтезе динитродибромидиена **41**.^{44–50}

Хлорирование динитродиена **36**, приводящее к образованию динитротетрахлорбутана **40**, рассмотрено выше (см. раздел II.2).⁴⁴

3. Реакции циклоприсоединения

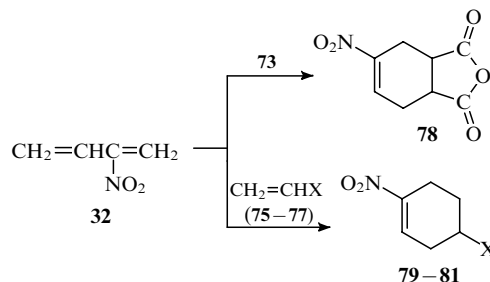
Реакция Дильса–Альдера с участием нитробутадиенов изучена недостаточно. Известно,²⁰ что нитробутадиен **2** взаимодействует с maleиновым ангидридом (**73**), однако выход аддукта **74** составляет лишь 4%.



С бензохиноном, α-нафтохиноном, акрилонитрилом, акролеином и диметилловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты диен **2** не реагирует даже при 90–100°C, а при температуре >100°C происходит полное осмоление реакционной смеси.²⁰

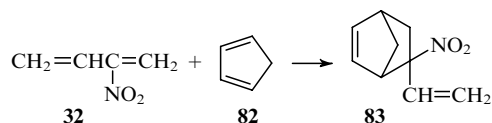
Отмечается,⁷⁰ что 2-нитробутадиен (**32**) в процессе синтеза спонтанно димеризуется. Димеризация протекает как реакция диенового синтеза, в котором одна молекула нитродиена служит диеном, а вторая — диенофилом.

При взаимодействии с maleиновым ангидридом **73**, а также с нитроэтиленом **75**, акролеином **76** и акрилонитрилом **77** нитродиен **32** выступает в качестве диенового компонента, образуя соответствующие аддукты **78–81**.⁶⁹

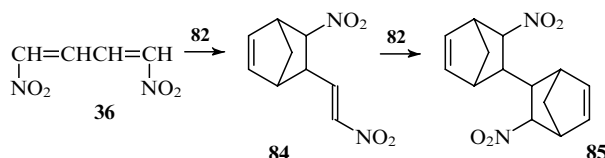


X = NO₂ (**75**, **79**), CHO (**76**, **80**), CN (**77**, **81**).

Диенофильные свойства в молекуле 2-нитродиена проявляет нитровинильный фрагмент. Так, взаимодействием нитродиена **32** с цикlopentadiеном (**82**) получен аддукт **83**.⁶⁹

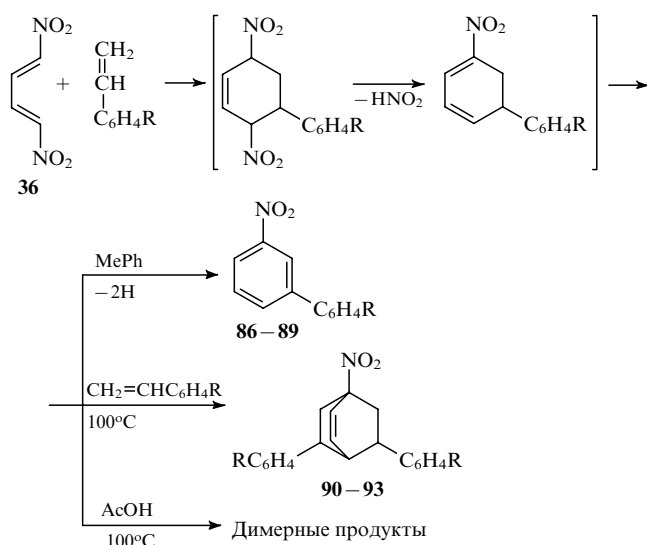


Среди динитродиенов наиболее подробно в реакции Дильса–Альдера изучен диен **36**, обладающий отчетливо выраженными электрофильными свойствами. Установлено, что последний может выступать как в качестве диена, так и диенофила.^{47, 70–72} В реакции с цикlopentadiеном динитродиен **36** ведет себя как диенофил. Так, при комнатной температуре 1 моль диена **82** за 48 ч присоединяется по положению 1,2 динитродиена **36** с образованием 2-нитро-3-(β-нитровинил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ена (**84**) (выход 57%). При последующем кипячении соединения **84** с диеном **82** в бензоле в течение 8 ч происходит присоединение второго моля диена по экзоциклической двойной связи и образуется 3,3'-динитро-2,2'-бис(бицикло[2.2.1]гепт-5-енил) (**85**) (выход 60%).



Динитродиен **36** не реагирует с ангидридом **73** — типичным диенофилом, — т.е. он не активен в классическом диеновом синтезе. Оказалось, однако, что он вступает в реакции «обращенного» диенового синтеза с нуклеофильными диенофилами. Показано, что при взаимодействии динитродиена **36** со стирилом и его производными он выступает в качестве диена-акцептора, а стирол и его производные являются диенофилами-донорами. Реакция диена **36** с эквивалентным количеством стирила и его *n*-замещенными производными приводит к 1,4-аддуктам (схема 4), которые спонтанно отщепляют фрагменты HNO₂ и в зависимости от условий превращаются либо в соответствующие 3-нитробифенилы (**86–89**) (при кипячении в толуоле), либо в бициклические нитросоединения (**90–93**) (при нагревании с избытком стирила), либо в димерные продукты (при нагревании в уксусной кислоте).^{70–72}

Схема 4



R = H (**86**, **90**), *p*-Cl (**87**, **91**), *p*-Br (**88**, **92**), *p*-Me (**89**, **93**).

IV. Реакции замещения

Известно, что протекание реакций нуклеофильного замещения в ряду хлорпроизводных бутадиена в значительной степени зависит от числа атомов Cl в молекуле, природы концевых группировок и иногда требует довольно жестких условий.⁷³

Разработанные в последние годы удобные способы получения высокоэлектрофильных галогеннитробутадиенов дают возможность подробно исследовать поведение этих соединений в реакциях нуклеофильного винильного замещения. О необходимости изучения таких реакций свидетельствуют и квантово-химические исследования, проведенные для некоторых галогензамещенных нитробутадиенов.

1. Квантово-химические расчеты

Для нитробутадиенов **9**, **15**, **22** и **28** были выполнены квантово-химические расчеты пространственного и электронного строения молекул в рамках полуэмпирических методов CNDO/2, MINDO/3 и MNDO.^{74–76} На примере 2-нитробутадиена (**9**) показано, что результаты, полученные этими методами, удовлетворительно согласуются между собой.⁷⁵

Установлено, что молекулы мононитродиенов **9**, **15** и **22** неплоские, винильные группировки располагаются практически во взаимно перпендикулярных плоскостях, сопряжение в диеновой цепи нарушено. Молекула динитродиена **28** существует в неплоской *s-trans*-конформации, торсионный угол C=C–C=C равен 142.8°. Основные геометрические параметры молекул, такие как длины связей и валентные углы, соответствуют аналогичным значениям для родственных соединений.^{2, 77}

Низшая вакантная молекулярная орбиталь (НВМО) на 67–85% локализована на дигалогеннитровинильном фрагменте молекул, в наибольшей степени — на атоме C, соседнем с группой =C(NO₂)—, который имеет максимальный положительный заряд. Следовательно, дигалогеннитровинильная группировка наиболее предпочтительна для атаки нуклеофильных реагентов по соседнему положению с группой =C(NO₂)—. Однако наличие необычно большого положительного заряда на атоме N нитрогруппы не исключает направление атаки в случае жестких нуклеофилов и по фрагменту =C–NO₂ (табл. 3).

Высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) на ~70% сосредоточена на тригалогенвинильной группировке. В сравнении с высокоэлектрофильными дигалогеннитровинильными группировками, представляющими собой жесткие электрофильные центры, тригалогенвинильные фрагменты являются мягкими электрофильными центрами. Нитрохлорвинильная группа в динитродиене **28** менее электрофильна, чем нитродихлорвинильная.

Таким образом, из проведенного квантово-химического анализа следует, что галогеннитродиены должны быть активны в процессах нуклеофильного винильного замещения (*S_NVin*).

2. Взаимодействие с C-нуклеофилами

Реакции галогеннитробутадиенов с литийорганическими соединениями, которые, согласно принципу ЖМКО, относятся к мягким нуклеофилам, изучены лишь для мононитродиенов **9** и **22**.

При взаимодействии нитродиена **9** с метиллитием (отношение **9**:MeLi составляет 1:2, температура –75 ÷ –70°C) образуется 3-нитро-4-метил-1,1,2-трихлор-1,3-пентадиен (**94**) (выход 63%).^{78, 79}

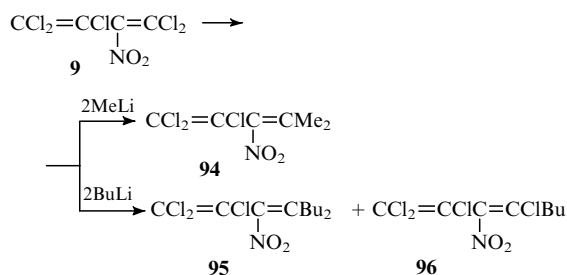
Реакция нитродиена **9** с *n*-бутиллитием в тех же условиях приводит к смеси продуктов ди- и монозамещения — 3-нитро-4-бутил-1,1,2-трихлор-1,3-октадиена (**95**) и 3-нитро-1,1,2,4-тетрахлор-1,3-октадиена (**96**) в мольном отношении

Таблица 3. Эффективные заряды (q) на атомах в молекулах галогеннитробутадиенов, рассчитанные квантово-химическими методами.

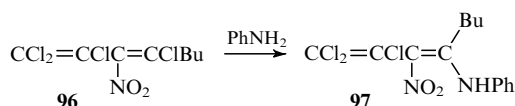
Соединение	Метод расчета	q						
		C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	N _i	N _t	O
9	CNDO/2	+0.118	+0.066	+0.112	+0.085	+0.453	—	—0.293
9	MINDO/3	+0.471	—0.272	+0.111	+0.343	+1.120	—	—0.550
9	MNDO	+0.127	—0.029	—0.008	+0.104	+0.188	—	—0.070
<i>E</i> - 15	MNDO	+0.134	—0.031	+0.005	+0.021	+0.362	—	—0.297
<i>Z</i> - 15	MNDO	+0.134	—0.028	+0.005	+0.022	+0.361	—	—0.298
<i>E</i> - 22	MNDO	+0.018	+0.083	—0.012	+0.078	—	+0.480	—0.290
<i>Z</i> - 22	MNDO	+0.019	+0.085	—0.030	+0.079	—	+0.472	—0.293
<i>E</i> - 28	MNDO	+0.026	+0.025	—0.070	+0.138	+0.475	+0.469	—0.293
<i>Z</i> - 28	MNDO	+0.028	+0.017	—0.052	+0.119	+0.477	+0.468	—0.297

Примечание. N_i и N_t — интернальный и терминальный атомы азота соответственно. Для атомов кислорода приведены усредненные значения заряда.

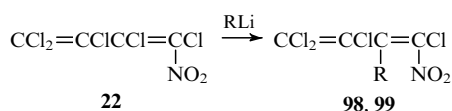
1.5:1.0 с общим выходом 58%. Увеличение количества бутиллития практически не изменяет соотношения образующихся продуктов, но снижает их общий выход. При эквимолярном соотношении реагентов выделен лишь продукт монозамещения **96** с выходом 30%. Следует отметить, что замещение сопровождается образованием значительного количества смолообразных веществ.



Оставшийся атом Cl в нитрохлорвинильной группировке монобутильного производного **96** легко замещается под действием анилина, при этом с высоким выходом получается 4-анилино-3-нитро-1,1,2-трихлор-1,3-октадиен (**97**).

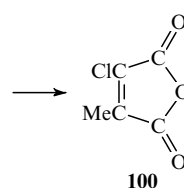
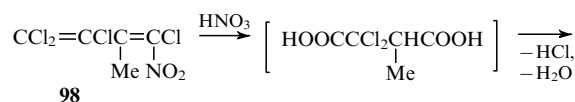


В отличие от 2-нитродиена **9**, в реакции 1-нитродиена **22** как с метил-, так и с бутиллитием замещается только один атом Cl в положении 2, при этом образуются соответствующие 2-алкил-1-нитро-1,3,4,4-тетрахлор-1,3-бутадиены **98**, **99**.⁸⁰



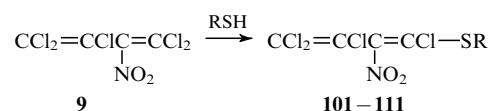
R = Me (**98**), Bu (**99**).

В оптимальных условиях (отношение **22**:RLi равно 1.0:1.2, -75°C) выход продуктов замещения достигает 36–38%. Строение полученных алкадиенов **98**, **99** подтверждено спектральными данными и реакцией бутадиена **98** с дымящей азотной кислотой, приводящей к образованию хлорцитраконового ангидрида (**100**) и некоторых других карбонилсодержащих соединений.

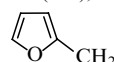


3. Взаимодействие с тиолами

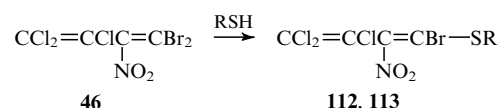
Реакции галогеннитробутадиенов с тиолами, которые по шкале Пирсона являются мягкими нуклеофилами, изучены главным образом на примерах пентагалогенбутадиенов с терминальной и интернальной нитрогруппами в молекуле. Показано,^{81–84} что при взаимодействии 2-нитропентахлорбутадиена (**9**) с различными тиолами в мягких условиях происходит замещение лишь одного из геминальных атомов Cl в нитродихлорвинильном фрагменте молекулы **9** на тиольный остаток, при этом образуются 1-алкил(аралкил)-тио-2-нитро-1,3,4,4-тетрахлор-1,3-бутадиены **101–111**.



R = Buⁿ (**101**), C₈H₁₇ (**102**), Ph (**103**), CH₂Ph (**104**),⁸¹ Et (**105**), Bu^t (**106**), C₁₂H₂₅ (**107**), C₁₆H₃₃ (**108**), C₁₈H₃₇ (**109**),

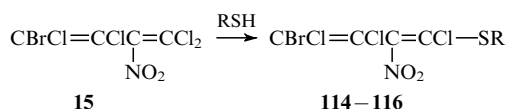


Смешанные бромхлорнитробутадиены в реакции с тиолами ведут себя аналогично нитродиену **9**. Так, под действием октил- и бензилтиолов 2-нитро-1,1-дибром-3,4,4-трихлор-1,3-бутадиен (**46**) образует соответствующие алкил(аралкил)тиобромнитротрихлорбутадиены **112**, **113**, т. е. происходит замещение лишь одного атома Br в дибромнитровинильной группировке.⁵⁸



R = C₈H₁₇ (**112**), CH₂Ph (**113**).

4-Бром-2-нитро-1,1,3,4-тетрахлор-1,3-бутадиен (**15**) в реакции с тиолами также дает продукты монозамещения **114–116**.

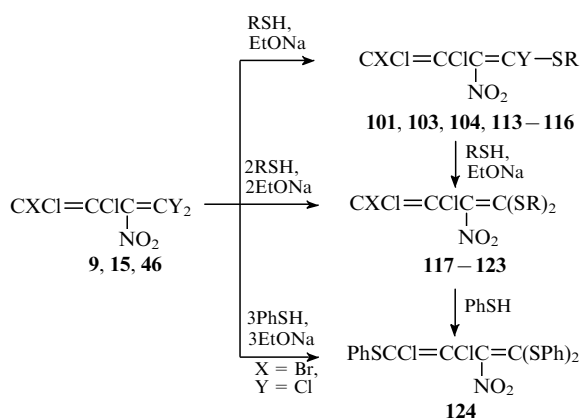


R = Buⁿ (114), Ph (115), CH₂Ph (116).

Соединения **101–116** выделены с высокими выходами. Методом спектроскопии ЯМР ^1H установлено, что монооти-производные нитробутадиенов **9**, **15** и **46** представляют собой смеси *E*- и *Z*-изомеров в соотношении $\sim 1:3$.

Заместить оба атома галогена в дигалогеннитровинильном фрагменте диенов **9**, **15** и **46** и получить соответствующие 1,1-ди(алкил(арил)тио)-3,4,4-тригалоген-2-нитробутадиены **117–123** с выходами 40–73% удалось при проведении реакции в присутствии этилата натрия и соотношении реагентов диен: тиол: этилат натрия, равном 1:2:2 (схема 5).⁸⁵ Процесс можно осуществлять ступенчато, поскольку при эквивалентном соотношении реагентов образуются продукты монозамещения.

Схема 5

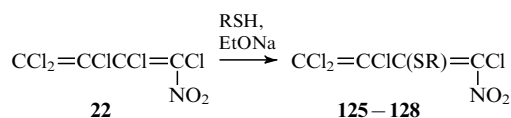


Соединение	X	Y	R
9	Cl	Cl	—
15	Br	Cl	—
46	Cl	Br	—
101, 117	Cl	Cl	Bu ⁿ
103, 118	Cl	Cl	Ph
104, 119	Cl	Cl	CH ₂ Ph
113, 120	Cl	Br	CH ₂ Ph
114, 121	Br	Cl	Bu ⁿ
115, 122	Br	Cl	Ph
116, 123	Br	Cl	CH ₂ Ph

При взаимодействии нитробутадиена **15** с тиофенолом (dien:PhSH:EtONa = 1:3:3) наряду с ди(фенилтио)нитродиеном **122** образуется продукт замещения двух атомов Cl в нитродихлорвинильном фрагменте и атома Br в бромдихлорвинильной группировке исходного нитродиена — 2-нитро-1,1,4-три(фенилтио)-3,4-дихлор-1,3-бутадиен (**124**) (выход 27%). Соединение **124** может быть получено с несколько большим выходом обработкой дизамещенного производного **122** тиофенолом в присутствии эквимольного количества этилата натрия.

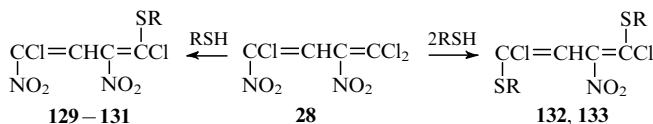
1-Нитродиен **22** реагирует с тиолами лишь при добавлении этилата натрия; при этом образуются только монозамещенные продукты — 2-алкил(арил)тио-1-нитро-1,3,4,4-тетрахлор-1,3-бутадиены **125–128** (выходы 63–81%).⁸⁵

Методом спектроскопии ЯМР установлено, что соединения **125–128** получаются в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров в соотношении 1 : 1.



R = Me (125), Buⁿ (126), Ph (127), CH₂Ph (128).

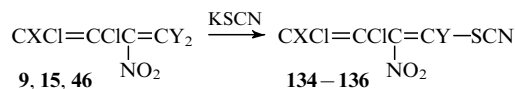
Взаимодействие динитрозамещенных галогенбутадиенов с тиолами изучено лишь на примере динитротрихлордиена **28**. Оказалось, что реакция легко протекает в отсутствие катализатора, однако в зависимости от соотношения диен:тиол образуются продукты различного состава и строения.^{36, 86} В случае эквимольных количеств реагентов при комнатной температуре (растворитель — эфир) выделены продукты замещения одного атома Cl в нитродихлорвинильном фрагменте молекулы диена **28** на тиольный остаток — 4-алкил(арил)тио-1,3-динитро-1,4-дихлор-1,3-бутадиены **129–131** (выход 51–71%). При использовании двукратного избытка тиола и проведении реакции при более высокой температуре (кипение реагентов в эфире в течение 5–6 ч) происходит замещение одного атома Cl в нитродихлорвинильной группировке и терминальной нитрогруппы на тиольные остатки с образованием соответствующих дизамещенных продуктов — 1,4-ди-[алкил(арил)тио]-2-нитро-1,4-дихлор-1,3-бутадиенов **132** и **133** (выходы 46 и 66% соответственно).



R = Buⁿ (**129**, **132**), Ph (**131**), CH₂Ph (**130**, **133**).

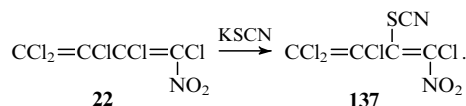
4. Синтез тиоцианатных производных галогеннитробутадиенов

Тиоцианатную группировку удалось ввести в молекулы некоторых галогеннитробутadiens с помощью роданида калия. Так, при взаимодействии нитродienes **9**, **15** и **46** с KSCN (dien : KSCN = 1.0 : 1.3, EtOH, 20–25°C) происходит замещение одного атома галогена, находящегося в β-положении по отношению к нитрогруппе, на тиоцианатную группировку с образованием соответствующих 1,3,4,4-тетрагалоген-2-нитро-1-тиоцианатобутadiens **134–136** (выходы 70–75%).⁵⁹



9, 134: X = Y = Cl; **15, 135:** X = Br, Y = Cl; **46, 136:** X = Cl, Y = Br.

Взаимодействием нитродиена **22** с роданидом калия в аналогичных условиях синтезирован 1-нитро-2-тиоцианато-1,3,4,4-тетрахлор-1,3-бутадиен (**137**) с выходом 83%.⁸⁷

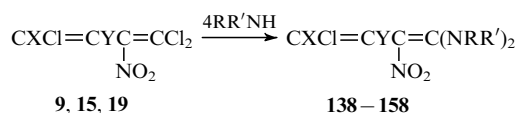


Получить дизамещенные тиоцианатные производные нитродифенолов, проводя реакции в более жестких условиях и с двух-трехкратным избытком KSCN, не удалось; при этом лишь возрастало количество смолообразных продуктов.

5. Взаимодействие с N-нуклеофилами

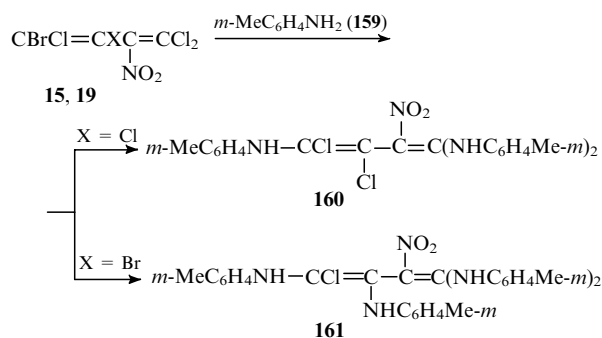
Полигалогеннитробутадиены легко вступают во взаимодействие с различными аминами, которые по шкале Пирсона

относятся к жестким нуклеофилам. Так, реакции первичных и вторичных аминов с 2-нитродиденами **9**, **15** и **19** протекают в мягких условиях (растворители — эфир, этанол, метиленидхлорид; $-30 \div +60^\circ\text{C}$; отношение нитродиден : амин равно 1 : 4) с замещением обоих атомов Cl в нитродихлорвинильной группе и образованием соответствующих 1,1-диамино-3,4,4-тригалоген-2-нитро-1,3-бутадиенов **138–158** с preparativными выходами.^{28, 29, 36, 88, 89}



Соединение	X	Y	R	R'
9	Cl	Cl	—	—
15	Br	Cl	—	—
19	Br	Br	—	—
138	Cl	Cl	H	Ph
139	Cl	Cl	H	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄
140	Cl	Cl	H	Pr
141	Cl	Cl	H	CHMe ₂
142	Cl	Cl	H	CH ₂ CH=CH ₂
143	Cl	Cl	H	cyclo-C ₆ H ₁₁
144	Cl	Cl	Et	Et
145	Cl	Cl	Bu ⁿ	Bu ⁿ
146	Cl	Cl	CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₂	
147	Cl	Cl	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	
148	Br	Cl	H	Ph
149	Br	Cl	H	<i>m</i> -MeC ₆ H ₄
150	Br	Cl	H	2,4-Me ₂ C ₆ H ₃
151	Br	Cl	H	CH ₂ Ph
152	Br	Cl	H	CMe ₃
153	Br	Cl	Et	Et
154	Br	Cl	CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₂	
155	Br	Cl	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	
156	Br	Br	H	<i>m</i> -MeC ₆ H ₄
157	Br	Br	H	CH ₂ Ph
158	Br	Br	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	

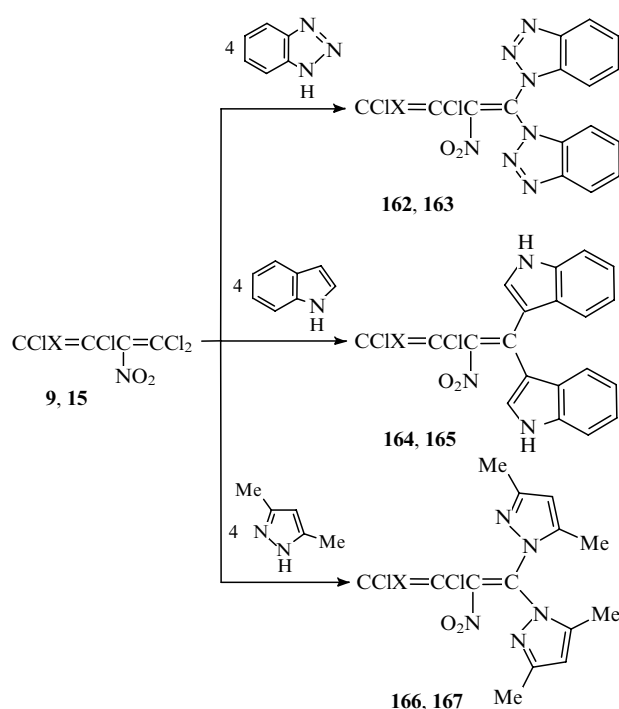
Действием *m*-толуидина (**159**) на нитродиден **15** (диден : амин = 1 : 6, 30 ч, 20–25°C) удалось получить продукт тризамещения **160**.²⁸ В реакции с нитродиденом **19** (диден : амин = 1 : 8) в тех же условиях получен продукт тетразамещения **161** (выход 22%).^{29, 36} Процесс по тригалогенвинильному фрагменту в случае нитродиденов **15** и **19** протекает в соответствии с принципом «симбиоза» Пирсона: *m*-толуидин — наиболее мягкий нуклеофил из введенных в реакцию аминов, а атом Br — более мягкая уходящая группа, чем Cl.⁹⁰



X = Cl (**15**), Br (**19**).

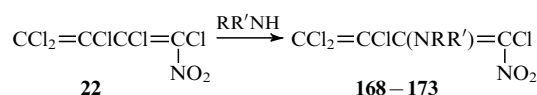
Реакции амфотерных N-нуклеофилов — бензотриазола, 3,5-диметилпиразола и индола — с нитродиденами **9** и **15** (схема 6) протекают за более длительное время и приводят к образованию 1,1-дизамещенных производных **162–167** (выходы 47–73%).^{91, 92}

Схема 6



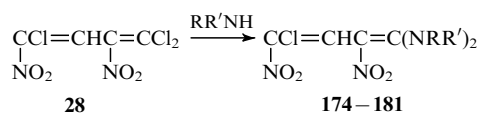
9, 162, 164, 166: X = Cl;
15, 163, 165, 167: X = Br.

Взаимодействие 1-нитродидена **22** с аминами сопровождается только замещением атома Cl, находящегося в α-положении β-нитро-α,β-дихлорвинильной группировки; в результате получаются 2-амино-1-нитро-1,3,4,4-тетрахлор-1,3-бутадиены **168–173** с выходами 57–89%.^{31, 93} Методом РСА установлено, что соединения **168–173** имеют *E*-конфигурацию.⁹⁴



R = H: R' = Ph (**168**), *m*-MeC₆H₄ (**169**), CH₂Ph (**170**), Bu^t (**171**);
RR' = CH₂(CH₂)₃CH₂ (**172**), (CH₂)₂O(CH₂)₂ (**173**).

Динитродиден **28**, в молекуле которого содержится два типа нитрохлорвинильных фрагментов, реагирует с первичными и вторичными аминами с замещением двух геминальных атомов Cl в α-нитро-β,β-дихлорвинильной группировке и образованием соответствующих 4,4-диамино-1,3-динитро-1-хлор-1,3-бутадиенов **174–181** (выходы 55–75%).⁹⁵

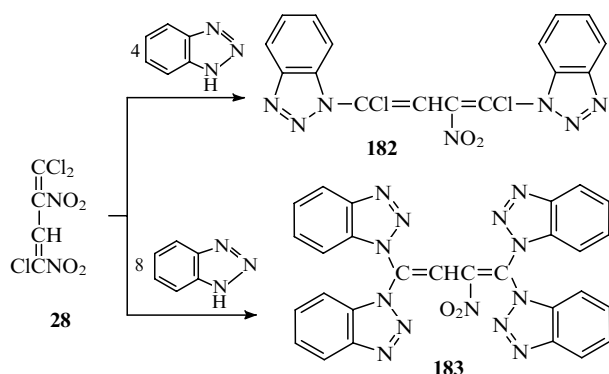


R = H: R' = Ph (**174**), CH₂Ph (**175**), *m*-MeC₆H₄ (**176**),
2,4-Me₂C₆H₃ (**177**), Bu^t (**179**);
R = R' = CH₂Ph (**178**);
R–R' = CH₂(CH₂)₃CH₂ (**180**), (CH₂)₂O(CH₂)₂ (**181**).

Взаимодействие динитробутадиена **28** с бензотриазолом протекает с участием обоих нитровинильных группировок.^{36, 91} При кипячении в эфире и соотношении реагентов **28** : бензотриазол, равном 1 : 4, происходит замещение группы NO₂ в нитрохлорвинильном фрагменте и одного из геминальных атомов Cl в нитродихлорвинильной группе на остатки азота с образованием 1,4-ди(1-бензотриазол-2-ил)-2-нитро-1,4-хлор-1,3-бутадиена (**182**) (выход 55%). При использовании большого избытка бензотриазола (1 : 8) замещаются все оставшиеся

атомы Cl и получается 1,1,4,4-тетра(1-бензотриазолил)-2-нитро-1,3-бутадиен (**183**) с выходом 45% (схема 7).

Схема 7



6. Взаимодействие с бифункциональными нуклеофильными реагентами

Полигалогеннитробутадиены легко вступают в реакции с различными бифункциональными нуклеофилами. Это позволило синтезировать ряд гетероциклических систем. Так, на основе нитродienes **9**, **15** и **46** разработаны препаративные методы синтеза ранее недоступных гетероциклических соединений, содержащих в боковой цепи тригалоген-1-нитропропенилиденный радикал.^{85, 96–99} В частности, взаимодействием нитродienes **9**, **15** и **46** с этилендиамином получены производные имидазолидина **184**, **185** (схема 8); реакции нитродienes с моноэтаноламином приводят к образованию производных оксазолидина **186**, **187**. На протекание реакции нитродиена **15** с моноэтаноламином суще-

ственно влияет природа растворителя. Оказалось, что в водном этаноле (5% H₂O) основным продуктом реакции является линейный диен **188**, т.е. моноэтаноламин ведет себя как N-нуклеофил, что, по-видимому, можно объяснить сольватацией OH-группы аминоспирта молекулами воды.

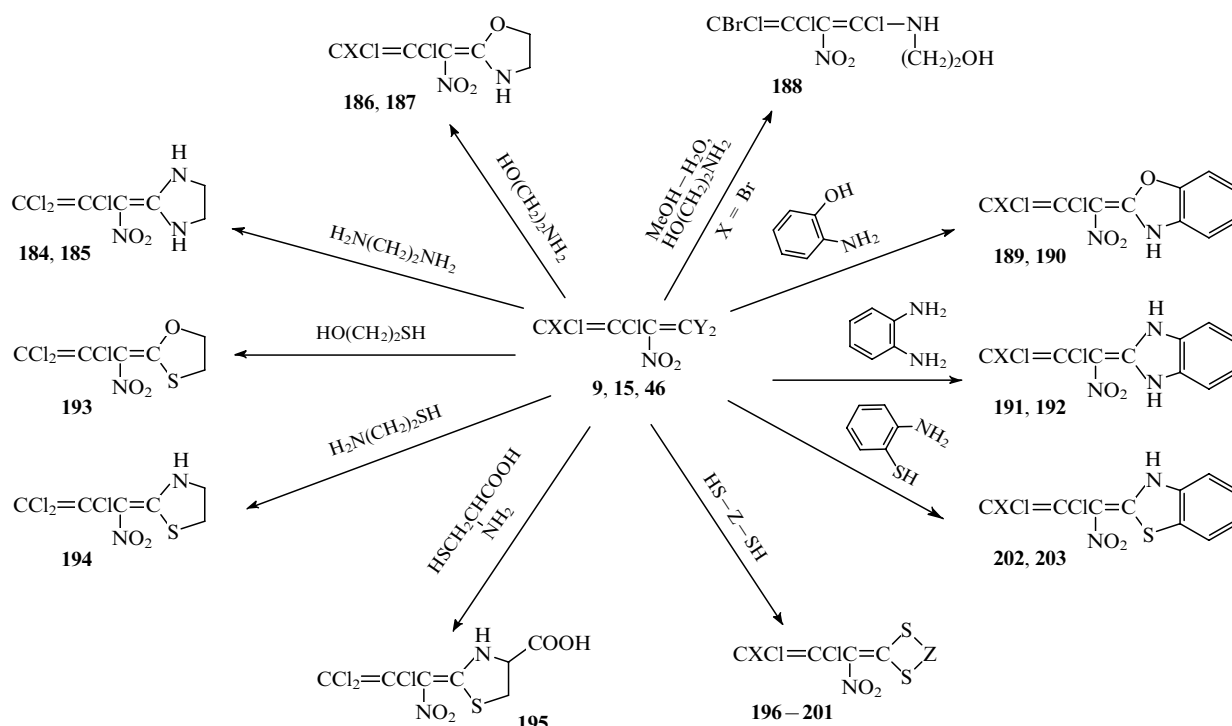
Взаимодействием нитродienes **9**, **15** и **46** с *o*-аминофенолом и *o*-фенилендиамином получены производные бензоксазолина **189**, **190** и бензимидазолина **191**, **192**. Реакции нитродienes **9** и **46** с меркаптоэтаноламином и цистеамином (а также цистеином) приводят к образованию производных оксатиола **193** и тиазолидина **194**, **195** соответственно (схема 8).

Взаимодействием нитродienes **9** и **15** с дитиолами типа HS–Z–SH (Z = (CH₂)₂, (CH₂)₃, (CH₂)₆) получены производные 1,3-дитиоциклопанов **196–201**. С *o*-аминотиофенолом нитродienes **9** и **15** образуют соответствующие 2-(1-нитро-2,3-дихлор-3X-проп-2-енилиден)бензотиазолидины, где X = Cl (**202**), Br (**203**) (см. схему 8).^{98, 99} Выходы соединений **184–203** составляют 43–80%.

Взаимодействие 1-нитродиена **22** с бифункциональными реагентами протекает с замещением лишь одного атома Cl в α -положении α,β -дихлорвинильной группировки, в результате получают соответствующие 2-монозамещенные продукты с препаративными выходами.³¹ Диен **22** реагирует с моноэтаноламином и цистеамином по N-нуклеофильному центру только в присутствии этилата натрия, образуя 2-(2-гидроксиэтиламино)-1-нитро-1,3,4,4-тетрахлор-1,3-бутадиен (**204**) и 2-(2-меркаптоэтиламино)-1-нитро-1,3,4,4-тетрахлор-1,3-бутадиен (**205**) соответственно (схема 9).

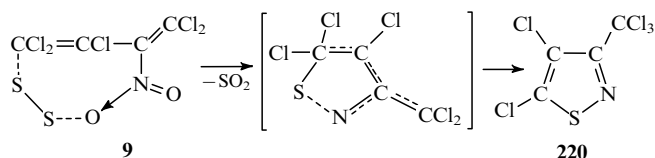
Взаимодействие диена **22** с меркаптоэтаноламином протекает по S-нуклеофильному центру, в результате получается 2-(2-гидроксиэтилтио)-1-нитро-1,3,4,4-тетрахлор-1,3-бутадиен (**206**) в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров в соотношении 1:1. Этилендиамин реагирует с двумя молекулами нитродиена

Схема 8

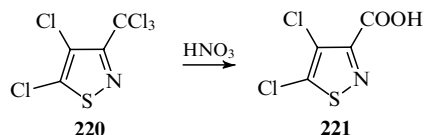


9, 184, 186, 189, 191, 193–198, 202: X = Y = Cl;
15, 185, 187, 188, 190, 192, 199–201, 203: X = Br, Y = Cl;
46, 184, 186, 189, 191, 193–198, 202: X = Cl, Y = Br.

Z = (CH₂)₂, (CH₂)₃, (CH₂)₆

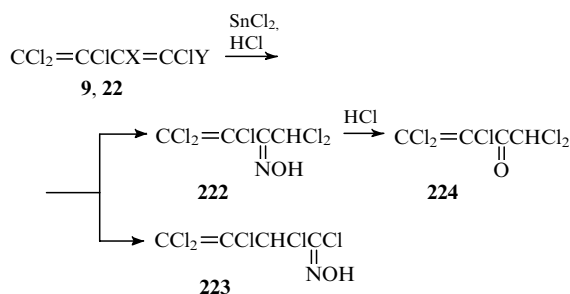


На основе соединения **220** разработаны способы получения ранее недоступных ценных продуктов — производных изотиазола, в частности, биологически ценной 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты (**221**) (выход 92%).^{107, 109}



2. Восстановление нитрозамещенных пентахлор-1,3-бутадиенов

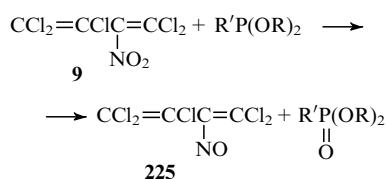
Восстановление 2-нитро- (**9**) и 1-нитропентахлорбутадиенов (**22**) дихлоридом олова в кислой среде протекает нетривиально и заканчивается на стадии образования оксимов 1,1,3,4,4-пентахлорбут-3-ен-2-она (**222**) (выход 75%) и 1,2,3,4,4-пентахлорбут-3-ен-1-оля (**223**) (выход 59%) соответственно.¹¹⁰



9: X = NO₂, Y = Cl;
22: X = Cl, Y = NO₂.

Спектральными методами установлено, что оксимы **222** и **223** образуются в виде одной изомерной формы; их конфигурация определена с помощью наблюдения ядерного эффекта Оверхаузера (ЯЭО) по методике NOEDIFF. Оказалось, что в молекуле оксима **222** группы OH и CHCl₂ имеют *син*-конфигурацию относительно связи C=N, а в оксиме **223** группы OH и CHClCCl=CCl₂ находятся в *анти*-положении. Интересно отметить, что соединение **222** при длительном кипячении с концентрированной HCl подвергается гидролизу с образованием 1,1,3,4,4-пентахлорбут-3-ен-2-она (**224**), который применяется в синтезе лекарственных препаратов.¹¹¹

Неполное восстановление нитродиена **9** наблюдалось и при его взаимодействии с ациклическими фосфитами, при этом одним из продуктов был 2-нитрозопентахлорбутадиен (**225**) (выход ~ 10%).¹¹²



R = Me, CH₂CF₂CHF₂, CH(CF₃)₂; R' = NCO, RO.

* * *

Из рассмотренного выше материала видно, что нитробутадиены и их галогенпроизводные являются ценными полупродуктами, на основе которых осуществлен синтез соединений разнообразных классов и разработан ряд оригинальных синтетических методик.

Среди различных методов получения нитробутадиенов наиболее удобными являются реакции нитрования соответствующих диенов, которые особенно перспективны при синтезе хлорзамещенных нитробутадиенов и их смешанных бромхлорсодержащих аналогов. Основные типы химических превращений нитробутадиенов — реакции присоединения и замещения. Первые свойственны незамещенным нитродиенам, а вторые — их галогенпроизводным.

На примере галогеннитробутадиенов выявлены неизвестные ранее особенности химического поведения нитрогруппы в полихлордиеновой системе, показана возможность адекватной интерпретации региоселективности процесса нуклеофильного винильного замещения атомов галогена и нитрогруппы в рамках концепции ЖМКО.

Следует отметить, что в литературе отсутствуют сведения о фторзамещенных нитробутадиенах. Разработка методов получения этих веществ и вовлечение их в химические превращения, на наш взгляд, крайне интересны как в теоретическом, так и в практическом отношении.

Литература

1. Химия нитро- и нитрозогрупп. Т. 2. (Под ред. Г.Фойера). Мир, Москва, 1973
2. В.В.Перекалин, А.С.Сопова, Э.С.Липина. *Непредельные нитросоединения*. Химия, Ленинград, 1982
3. С.С.Новиков, Г.А.Швехгеймер, В.В.Севостьянова, В.А.Шляпочников. *Химия алифатических и ациклических нитросоединений*. Химия, Москва, 1974
4. D.Seebach, E.W.Colvin, F.Lehr, Th.Weller. *Chimia*, **33**, 1 (1979)
5. В.А.Тартаковский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 165 (1984)
6. A.G.M.Barret, G.G.Grabowski. *Chem. Rev.*, **86**, 751 (1986)
7. J.Kochany. *Wiad. Chem.*, **32**, 723 (1978)
8. В.В.Перекалин. *Журн. орг. химии*, **21**, 1111 (1985)
9. Г.А.Швехгеймер, В.И.Зволинский, К.И. Кобраков. *Химия гетероцикл. соединений*, 435 (1986)
10. G.Rosini, R.Ballini. *Synthesis*, 833 (1988)
11. С.Г.Злотин, Г.Н.Варнаева, О.А.Лукьянов. *Успехи химии*, **58**, 796 (1989)
12. А.Бараньски, В.И.Келаров. *Химия гетероцикл. соединений*, 435 (1990)
13. T.Rui, K.Akio, O.Noboru. *Synthesis*, 423 (1991)
14. Г.М.Баранов, В.В.Перекалин. *Успехи химии*, **61**, 2215 (1992)
15. R.Tamura. *J. Synth. Org. Chem. (Jap.)*, **50**, 604 (1992)
16. Р.А.Караханов, В.И.Келаров, Ю.Н.Поливин. *Успехи химии*, **62**, 184 (1993)
17. Y.Liu, M.Bei, H.Zhy, Y.Li. *Huaxue Tongbao (Chemistry)*, 6 (1993); *РЖХим.*, 6Ж71 (1994)
18. Г.М.Назин, Г.Б.Манелис. *Успехи химии*, **63**, 327 (1994)
19. Пат. 2478243 США; *Chem. Abstr.*, **44**, 1128 (1950)
20. Е.Г.Катаев. *Сообщения о научных работах членов ВХО им. Д.И.Менделеева*, **49**, 49 (1955)
21. Э.С.Липина, В.В.Перекалин, Я.С.Бобович. *Журн. общ. химии*, **34**, 3640 (1964)
22. Т.И.Самойлович, А.С.Полянская, В.В.Перекалин. *Докл. АН СССР*, **217**, 1335 (1974)
23. A.J.Bloom, J.M.Mellor. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 873 (1986)
24. A.J.Bloom, J.M.Mellor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2737 (1987)
25. Ю.А.Ольдекоп, Р.В.Кабердин. *Журн. орг. химии*, **12**, 2039 (1976)
26. В.И.Поткин, В.А.Запольский, Р.В.Кабердин. *Докл. АН Беларуси*, **40** (1), 68 (1996)

27. Ю.А.Ольдекоп, Р.В.Кабердин, Е.Е.Бусловская. *Журн. орг. химии*, **15**, 1321 (1979)
28. В.И.Поткин, В.И.Гоголинский, Н.И.Нечай, В.А.Запольский, Р.В.Кабердин. *Журн. орг. химии*, **31**, 1816 (1995)
29. В.А.Запольский, В.И.Поткин, Р.В.Кабердин. *Журн. орг. химии*, **30**, 1452 (1994)
30. В.А.Запольский, В.И.Поткин, Р.В.Кабердин. *Изв. АН БССР. Сер. хим. наук*, (3), 76 (1993)
31. В.И.Поткин, Р.В.Кабердин, Ю.А.Ольдекоп. *Журн. орг. химии*, **27**, 56 (1991)
32. В.И.Поткин, Р.В.Кабердин, Е.Ю.Дубова, Ю.А.Ольдекоп. *Журн. орг. химии*, **26**, 256 (1990)
33. E.N.Bräye. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **72**, 699 (1963)
34. A.Müller. *Angew. Chem.*, **62**, 166 (1950)
35. R.Criegee, W.Norauf, W.D.Schellenberg. *Chem. Ber.*, **86**, 126 (1953)
36. В.А.Запольский, В.И.Поткин, Р.В.Кабердин. *Журн. орг. химии*, **30**, 1368 (1994)
37. В.И.Поткин, А.С.Ляхов, В.А.Запольский, А.А.Говорова, Р.В.Кабердин. *Докл. АН Беларуси*, **40** (4), 78 (1996)
38. А.А.Петров, К.Б.Раль, А.И.Вильдавская. *Журн. орг. химии*, **1**, 240 (1965)
39. P.Nicolinski, G.Spaso. *Godishnik Khim.-Tekhnol. Inst.*, **3**, 94 (1956)
40. А.с. 21481 НРБ; *РЖХим.*, 23Н64П (1980)
41. В.В.Перекалин, О.М.Лернер. *Докл. АН СССР*, **129**, 1303 (1959)
42. С.С.Новиков, И.С.Корсакова, К.К.Бабиевский. *Изв. АН СССР, отд-е хим. наук*, 944 (1960)
43. F.I.Carrol. *J. Org. Chem.*, **31**, 366 (1966)
44. F.I.Carrol, S.C.Kerrow, M.E.Wall. *Can. J. Chem.*, **44**, 2115 (1966)
45. G.L.Rowley, M.B.Frankel. *J. Org. Chem.*, **34**, 1512 (1969)
46. J.A.Durden, D.L.Heywood, A.A.Sousa, H.W.Spurr. *J. Agr. Food Chem.*, **18**, 50 (1970)
47. Э.С.Липина, В.В.Перекалин. *Журн. общ. химии*, **34**, 3644 (1964)
48. А.с. 182710 СССР; *Бюл. изобрет.*, (12), 34 (1966)
49. Пат. 3342671 США; *Chem. Abstr.*, **68**, 12468a (1968)
50. Пат. 3488396 США; *Chem. Abstr.*, **72**, 78379m (1970)
51. Г.В.Некрасова, Э.С.Липина, В.П.Поздняков, В.В.Перекалин. *Журн. орг. химии*, **20**, 2502 (1984)
52. Э.С.Липина, В.В.Перекалин, Я.С.Бобович. *Докл. АН СССР*, **163**, 894 (1965)
53. Э.С.Липина, З.Ф.Павлова, Л.В.Приходько, Т.Я.Паперно. *Докл. АН СССР*, **192**, 810 (1970)
54. Э.С.Липина, В.В.Перекалин. *Acta Phys. Chem.*, **19**, 125 (1973)
55. Э.С.Липина, М.Д.Степанов, И.Л.Багал, Р.И.Бодина, В.В.Перекалин. *Журн. орг. химии*, **16**, 2404 (1980)
56. Г.В.Некрасова, Э.С.Липина, Е.Е.Болдыш, В.В.Перекалин. *Журн. орг. химии*, **24**, 1144 (1988)
57. Л.М.Елагин, В.Н.Васильева, Э.С.Липина, Л.А.Четкина, В.В.Перекалин. *Докл. АН СССР*, **201**, 1356 (1971)
58. В.И.Поткин, Р.В.Кабердин, Ю.А.Ольдекоп. *Журн. орг. химии*, **22**, 1389 (1986)
59. В.И.Поткин, Р.В.Кабердин, Ю.А.Ольдекоп. *Изв. АН БССР. Сер. хим. наук*, 114 (1987)
60. Пат. 21290 Япония; *РЖХим.*, 15Н107П (1971)
61. А.И.Вильдавская, К.Б.Раль, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **3**, 434 (1967)
62. Т.И.Самойлович, А.С.Полянская, В.В.Перекалин. *Журн. орг. химии*, **3**, 1532 (1967)
63. И.Г.Сулимов, Т.И.Самойлович, В.В.Перекалин, А.С.Полянская, Н.В.Усик. *Журн. орг. химии*, **8**, 1328 (1972)
64. Л.В.Мостяева. *Науч. тр. Тюменского ун-та*, **24**, 84 (1975)
65. З.Ф.Павлова, Я.А.Касем, Э.С.Липина, Г.А.Беркова, В.В.Перекалин. *Журн. орг. химии*, **21**, 2300 (1985)
66. Е.С.Мухина, Г.А.Беркова, З.Ф.Павлова, Э.С.Липина, В.В.Перекалин. *Журн. орг. химии*, **26**, 1447 (1990)
67. Е.С.Мухина, З.Ф.Павлова, Г.А.Беркова, Э.С.Липина, Л.В.Мостяева, В.В.Перекалин, Я.А.Касем. *Журн. орг. химии*, **27**, 910 (1991)
68. Э.С.Липина, З.Ф.Павлова, Т.Я.Паперно, В.В.Перекалин, Л.В.Приходько. *Журн. орг. химии*, **6**, 1123 (1970)
69. Д.И.Алексиев, И.Т.Младенов, В.В.Перекалин, Э.С.Липина. *Докл. Болг. АН*, **29**, 1451 (1976)
70. Л.В.Приходько, Э.С.Липина, В.В.Перекалин. *Журн. орг. химии*, **7**, 622 (1971)
71. Н.Н.Подгорнова, Э.С.Липина, В.В.Перекалин. *Журн. орг. химии*, **10**, 1985 (1974)
72. Н.Н.Подгорнова, Э.С.Липина, Т.Я.Паперно, В.В.Перекалин. *Журн. орг. химии*, **12**, 25 (1976)
73. Р.В.Кабердин, В.И.Поткин. *Полихлор-1,3-бутадиены*. Наука и техника, Минск, 1991
74. В.Н.Кокорев, В.И.Поткин, Р.В.Кабердин, Ю.А.Ольдекоп. *Изв. АН БССР. Сер. хим. наук*, (2), 17 (1982)
75. В.Н.Кокорев, В.И.Поткин, Р.В.Кабердин, Ю.А.Ольдекоп. *Изв. АН БССР. Сер. хим. наук*, (3), 62 (1987)
76. В.И.Поткин, В.М.Зеленковский, В.А.Запольский, И.А.Шингель, Р.В.Кабердин. *Изв. АН Беларуси. Сер. хим. наук*, (2), 71 (1995)
77. Л.В.Вилков, В.С.Мастрюков, Н.И.Садова. *Определение геометрического строения свободных молекул*. Химия, Ленинград, 1978
78. В.И.Поткин, В.А.Книжников, Р.В.Кабердин, Ю.А.Ольдекоп. *Журн. орг. химии*, **22**, 86 (1986)
79. В.И.Поткин, Р.В.Кабердин, В.А.Книжников, Ю.А.Ольдекоп. В кн. *Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. Ч.2*. Казань. 1988. С.214
80. В.И.Поткин, Р.В.Кабердин, Е.Ю.Дубова, Ю.А.Ольдекоп. *Изв. АН БССР. Сер. хим. наук*, (4), 113 (1991)
81. Ю.А.Ольдекоп, Р.В.Кабердин, В.И.Поткин. *Журн. орг. химии*, **16**, 543 (1980)
82. C.Ibis, C.Sayil. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **92**, 39 (1994)
83. V.I.Potkin, R.V.Kaberden, V.A.Zapol'skii, N.I.Netchai. In *Abstracts of the 35-th IUPAC Congress. Vol.1*. Istanbul, Turkey, 1995. P.585
84. F.S.Göksel, C.Ibis. In *Abstracts of the 35-th IUPAC Congress. Vol.1*. Istanbul, Turkey, 1995. P.683
85. В.И.Поткин, Р.В.Кабердин. *Журн. орг. химии*, **29**, 56 (1993)
86. В.А.Запольский, В.И.Поткин, Р.В.Кабердин. *Журн. орг. химии*, **30**, 193 (1994)
87. В.И.Поткин, Р.В.Кабердин, М.Г.Новикова. *Изв. АН Беларуси. Сер. хим. наук*, (3), 116 (1995)
88. Ю.А.Ольдекоп, Р.В.Кабердин, В.И.Поткин, И.А.Шингель. *Журн. орг. химии*, **15**, 46 (1979)
89. Ю.А.Ольдекоп, Р.В.Кабердин, В.И.Поткин. *Журн. орг. химии*, **15**, 1099 (1979)
90. Б.А.Шаинян. *Успехи химии*, **55**, 942 (1986)
91. В.А.Запольский, В.И.Поткин, Н.И.Нечай, Р.В.Кабердин. *Журн. орг. химии*, **29**, 885 (1993)
92. В.И.Поткин, В.А.Запольский, Н.И.Нечай, Р.В.Кабердин. *Докл. АН Беларуси*, **40**, (3), 81 (1996)
93. В.И.Поткин, Р.В.Кабердин, Ю.А.Ольдекоп. В кн. *Енамины в органическом синтезе. (Тез. докл.)*. Пермь. 1991. С. 64
94. А.И.Веренич, А.А.Говорова, Н.М.Галицкий, В.И.Поткин, Р.В.Кабердин. *Журн. структ. химии*, **33**, (5), 150 (1992)
95. В.А.Запольский, В.И.Поткин, Р.В.Кабердин. *Изв. АН Беларуси. Сер. хим. наук*, (3), 82 (1994)
96. Ю.А.Ольдекоп, Р.В.Кабердин, В.И.Поткин, И.А.Шингель. *Журн. орг. химии*, **15**, 276 (1979)
97. В.И.Поткин. *Изв. АН БССР. Сер. хим. наук*, (1), 65 (1991)
98. C.Ibis, C.Sayil. *Synth. Commun.*, **24**, 2797 (1994)
99. C.Ibis, C.Sayil. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **106**, 29 (1995)
100. В.И.Поткин, В.А.Запольский, Р.В.Кабердин. *Журн. орг. химии*, **29**, 881 (1993)
101. Ю.А.Ольдекоп, Р.В.Кабердин, В.И.Поткин. *Журн. орг. химии*, **14**, 1594 (1978)
102. В.И.Поткин, Р.В.Кабердин, Ю.А.Ольдекоп. *Изв. АН Беларуси. Сер. хим. наук*, (5–6), 57 (1992)
103. В.Н.Борисов. В кн. *Современные проблемы органической химии. Вып. 4*. ЛГУ, Ленинград, 1975. С. 80
104. G.Maahs, P.Hegenberg. *Angew. Chem.*, **78**, 927 (1966)
105. А.А.Акопян, А.М.Саакян, З.А.Джауари. *Арм. хим. журн.*, **21**, 414 (1968)
106. Р.В.Кабердин, В.И.Поткин, Ю.А.Ольдекоп. *Докл. АН СССР*, **300**, 1133 (1988)
107. Р.В.Кабердин, В.И.Поткин, Ю.А.Ольдекоп. *Журн. орг. химии*, **29**, 1069 (1993)
108. В.И.Поткин, Н.И.Нечай, Р.В.Кабердин. *Изв. АН Беларуси. Сер. хим. наук*, (4), 85 (1994)

109. А.И.Веренич, А.А.Говорова, Н.М.Галицкий, В.И.Поткин, Р.В.Кабердин, Ю.А.Ольдекоп. *Химия гетероцикл. соедин.*, 399 (1992)
110. В.И.Поткин, Р.В.Кабердин, В.П.Субоч. *Журн. орг. химии*, 29, 1069 (1993)
111. K.Pilgram, K.Hass. *J. Med. Chem.*, 18, 1204 (1975)
112. В.Ф.Миронов, Л.М.Бурнаева, В.И.Поткин, Е.Н.Офицеров, И.В.Коновалова. *Журн. общ. химии*, 63, 2237 (1993)

NITROBUTADIENES AND THEIR HALOGENE DERIVATIVES: SYNTHESIS AND REACTIONS

R.V.Kaberdin, V.I.Potkin, V.A.Zapol'skii

Institute of Physical Organic Chemistry, Academy of Sciences of Belarus'
13, Ul.Surganova, 220072 Minsk, Belarus', Fax +37(517-2)68-4679

The main methods of synthesis of nitrobutadienes and their halogene derivatives being multipurpose electrophiles have been considered. The literature data on their chemical transformations have been summarized. The wide opportunities for the synthesis of previously inaccessible polyfunctional compounds of different classes have been demonstrated.

Bibliography — 112 references.

Received 25th October 1996