

Сопряженные нитрозоалкены[†]

И.М.Ляпкало, С.Л.Иоффе

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук
117913 Москва, Ленинский просп., 47, факс (095) 135 – 5328

Систематизированы данные по методам синтеза, строению, физико-химическим свойствам и реакциям нитрозоалкенов. Рассмотрено влияние структуры и стереоэлектронных эффектов заместителей при двойной связи на их стабильность. Особое внимание уделено реакциям согласованного циклоприсоединения нитрозоалкенов к различным типам кратных связей, в частности, вопросам регио-, стерео- и энантиоселективности в реакциях [4 + 2]-циклоприсоединения к олефинам.
Библиография — 183 ссылки.

Оглавление

I. Введение	523
II. Методы генерирования нитрозоалкенов	524
III. Структура и физические свойства нитрозоалкенов	529
IV. Реакции нитрозоалкенов	529

I. Введение

Нитрозогруппа является мощным электроноакцепторным заместителем, что оказывает определяющее влияние на химические свойства всех содержащих ее сопряженных систем. В частности, известна способность нитрозогруппы эффективно активировать нуклеофильное замещение в ряду производных бензола, причем в некоторых случаях по активирующей способности она превосходит даже нитрогруппу.^{1,2}

Основные методы получения, физические свойства, а также строение и реакционная способность сопряженных нитрозоалкенов были рассмотрены в единственном обзоре, охватывающем литературу до 1983 г.³ Однако в последующий период некоторые важные аспекты химии этих соединений получили существенное развитие, главным образом благодаря усилиям исследовательских групп под руководством Рейсига и Джилкриста. В настоящем обзоре обобщены и систематизированы литературные данные, опубликованные по 1997 г. включительно и, в частности, касающиеся участия нитрозоалкенов в согласованных процессах, прежде всего в реакциях [4 + 2]-циклоприсоединения к алкенам.

И.М.Ляпкало. Кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории химии нитросоединений ИОХ РАН.
Телефон: (095)135 – 5329.

Область научных интересов: химия нитро-, нитрозо- и кремнийорганических соединений, стереохимия, реакции гетероатомного циклоприсоединения и другие согласованные реакции, тандемные реакции, химия кислород- и азотсодержащих гетероциклов, спектроскопия ЯМР.

С.Л.Иоффе. Профессор, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (095)135 – 5329.

Область научных интересов: химия нитро- и кремнийорганических соединений, спектроскопия ЯМР.

Впервые предположение об образовании нитрозоалкенов как реакционных интермедиатов было высказано еще в 1898 г.,⁴ однако сообщение о синтезе первого стабильного соединения этого типа — трифторнитрозоэтилена — появилось только в 1960 г.⁵ С тех пор было описано лишь несколько стабильных нитрозоалкенов, имеющих, как правило, объемные арильные, *трет*-алкильные или галоидные заместители при β-углеродном атоме. К этой группе могут быть отнесены нитрозоолефины, β-углеродный атом которых включен в гетероциклическую систему.

Имеются, однако, веские доказательства того, что многие нитрозоалкены существуют в растворах как нестабильные промежуточные соединения. К ним относится большое количество β-алкил- и β-арилзамещенных нитрозоалкенов, несколько галогензамещенных производных и лишь отдельные соединения, содержащие в β-положении группы OR и NR₂. Одни из этих интермедиатов были определены спектроскопически, другие — по появлению характерного голубого окрашивания. Времена жизни этих соединений варьируются в широких пределах.

И наконец существуют нитрозоалкены, которые невозможно детектировать из-за их нестабильности. Доказательства образования этих соединений основаны на экспериментах по их улавливанию. Так, все известные интермедиаты общей формулы CH₂=C(R)NO относятся к этой категории. В табл. 1 приведены свойства характерных представителей нитрозоалкенов 1.

Настоящий обзор включает три части. Первая посвящена способам получения нитрозоалкенов, вторая — их физическим свойствам и строению. В третьей части рассматриваются химические превращения нитрозоалкенов, классифицированные согласно типам реакций.

Дата поступления 30 июля 1997 г.

[†] Посвящается профессору Д.Зеебаху в связи с его 60-летием.

Таблица 1. Типичные представители нитрозоалкенов 1.

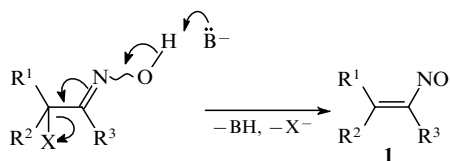
Алкен 1	R ¹	R ²	R ³	Свойства	Ссыл- ки
a	F	F	F	Голубой газ, стабилен до 100°C	5
b ^a	H	Mes	Me	Голубые кристаллы, т. пл. 47–58°C	6
c	Bu ^t	Bu ^t	H	Голубые кристаллы, т.пл. 38°C	7
d	Cl	Cl	Me	Может быть выделен при комнатной температуре	8
e	Cl	Cl	CCl=CCl ₂	Т. кип. 44°C при 0.02 мм рт. ст.	9
f	H	–(CH ₂) ₄ –		Голубые кристаллы при –50°C, выше –30°C разлагается	10
g ^a	H	Cl	Cl	Долгоживущие в растворах	8
h	Cl	Cl	H	То же	8
i ^a	H	Ph	Me	Детектирован в растворе по цвету	11
j ^a	Me	Mor ^b	Ac	То же	12
k	H	H	H	Время жизни в газовой фазе 30 с	13
l	H	H	Ph	Существование подтверждено улавливанием, а также кинетическими исследованиями	14, 15
m	H	H	Ac	Детектирован только посредством циклоприсоединения	16
n	H	H	CF ₃	То же	17

^a Стереохимия относительно связи C=C не исследовалась;^b Mor = .

II. Методы генерирования нитрозоалкенов

1. Реакции 1,4-элиминирования в α-замещенных оксимах под действием оснований

Химия нитрозоалкенов 1 особенно успешно и продуктивно развивалась в последние годы в основном благодаря всесторонней разработке простого и надежного способа их генерирования из доступных предшественников — α-замещенных оксимов.

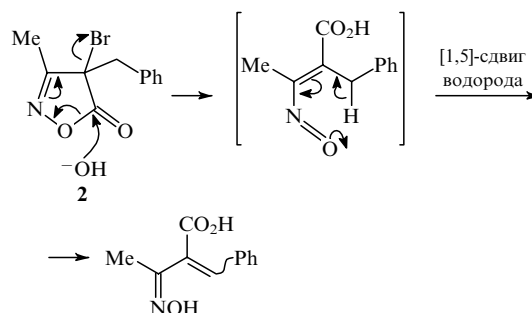


Этот метод применялся для получения всех соединений, представленных в табл. 1, за исключением трифторнитрозоэтилена 1a. Хлорид-ион является наиболее распространенной уходящей группой, однако могут использоваться и

другие галогениды. Поскольку нитрозоолефины 1 чувствительны к нуклеофильной атаке, очень важен выбор условий их генерирования. Реакцию следует проводить с использованием слабонуклеофильных растворителей и оснований, за исключением тех случаев, когда они применяются для перехвата нитрозоалкенов. Для синтеза стабильных нитрозоолефинов использовались третичные амины — Et₃N⁶ и 1,5-дiazобисцикло[4.3.0]нон-5-ен (DBN).⁷ Нестабильные интермедиаты предпочтительнее генерировать из α-галоген-оксимов в нуклеофильных органических растворителях действием нерастворимых неорганических оснований, таких как Na₂CO₃^{17,18} или Ca(OH)₂.¹⁰ Эти условия способствуют поддержанию очень низкой стационарной концентрации высокореакционноспособных интермедиатов 1 и, как следствие, подавлению нежелательных побочных процессов, связанных с вовлечением в реакцию более чем одной молекулы нитрозоалкена, например, полимеризации.

Денмарком^{19,20} предложена очень интересная и полезная модификация этого метода: генерирование нитрозоолефинов в «нейтральных» условиях действием фторид-иона на O-триалкилсилильные производные α-галоген-оксимов в слабонуклеофильных апротонных растворителях. Наилучшие результаты получены с CsF и KF в MeCN,²⁰ однако могут использоваться также AgF или Bu₄NF.

Одним из синтетических вариантов общего метода генерирования соединений 1 является расщепление связи C—O изоксазолинового цикла соединения 2 в результате дезацилирования оксиминогруппы под действием основания с последующим элиминированием Br[–] (см.²¹).



Учитывая важность α-галоген-оксимов как предшественников нитрозоалкенов, мы сочли уместным в рамках этого обзора кратко рассмотреть три основных метода их синтеза.

Первый представляет собой реакцию соответствующих галогенкетон с гидросиламином. В частности, α-хлор-оксими получают из α-хлоркетон и хлорида гидросиламмония в протонных растворителях.¹⁹ При синтезе α-бром-оксимов применяется сульфат гидросиламмония, для того чтобы избежать обмена галогена.²² Использование в качестве растворителей спиртов нежелательно, так как они могут замещать галоген, если время реакции оказывается продолжительным.¹⁶ В модификации Денмарка¹⁹ O-триалкилсилильные производные α-хлор-оксимов получают конденсацией соответствующих хлоркетон с O-триалкил-силилгидросиламином в CHCl₃ в присутствии молекулярных сит 4 Å.

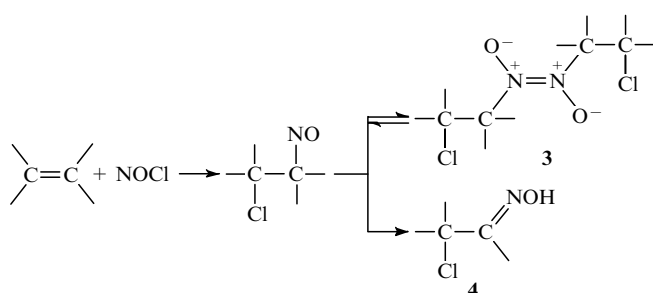
Второй метод заключается во взаимодействии нитроалкенов с SnCl₂²³ или TiCl₄.⁸ Он применяется для синтеза некоторых α-хлор-оксимов или α-хлоргидросиминоилхлоридов соответственно.

Третий метод также пригоден только для синтеза хлор-оксимов. Это — присоединение нитрозилхлорида к алкенам,^{24–29} впервые предложенное более столетия назад²⁶ для получения кристаллических производных терпенов. Эта реакция была распространена в 1960-х годах на широкий круг нуклеофильных и электрофильных алкенов главным образом Оглоблиным с соавт.^{27–29} Она представляет собой удобный путь к хлороксимами типа ClCH₂C(R)=NOH

(R = C(O)H, Ac, C(O)Ph и CN). Взаимодействие алкенов с NOCl происходит с образованием вначале β-хлорнитрозосоединений, которые могут далее димеризоваться, давая соединения **3** и/или перегруппировываться в α-хлороксимы **4**, если при атоме углерода, связанном с нитрозогруппой, имеется атом водорода (схема 1).^{24, 25}

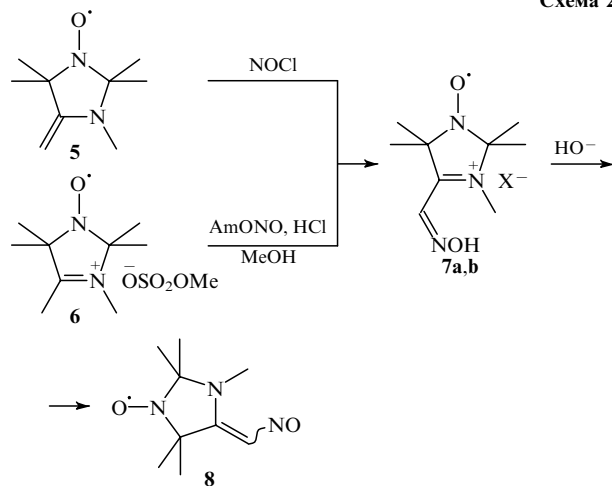
Реакция с обычными алкенами классифицируется как электрофильное присоединение, и аддукт образуется согласно правилу Марковникова.^{24, 25} Неожиданно быстрое присоединение нитрозилхлорида к некоторым α,β-непредельным карбонильным соединениям^{27–29} может являться результатом предварительной координации катиона нитрозония (NO⁺) с атомом кислорода карбонильной группы.

Схема 1



Если в молекуле субстрата при связи C=C имеются заместители, способные эффективно стабилизировать возникающий в результате атаки катионом NO⁺ карбокатионный центр, то образующийся продукт имеет ионную структуру. Интересным примером получения таких ионных интермедиатов являются реакции, представленные на схеме 2.³⁰

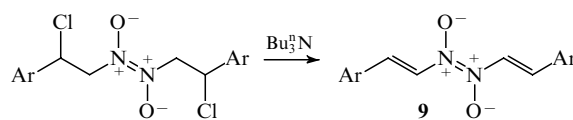
Схема 2



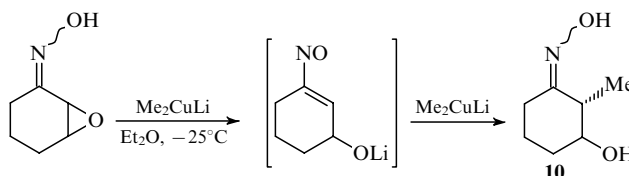
X = Cl (a), OSO₂OMe (b).

Нитрозирование двойной связи в соединении **5** нитрозилхлоридом или взаимодействие алкилнитрата с катионом иммония **6** в условиях кислотного катализа приводят к соединениям **7a,b**. Для получения нитрозоалкена **8** продукт нитроирования обрабатывают основанием. В ходе превращения, представленных на схеме 2 стерически затрудненный радикальный центр не затрагивается.³⁰

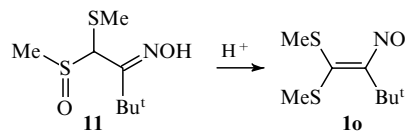
Димеры β-хлорнитрозосоединений типа **3** также использовали в качестве предшественников некоторых нитрозоалкенов.^{31–34} Так, реакция Bu₃N с димерами хлорнитрозосоединений, полученными из стиролов, приводит исключительно к оранжевым димерам β-нитрозостиролов **9**.³³



Известны лишь отдельные примеры генерирования нитрозоалкенов из оксимов, имеющих иные, чем галогенид-ионы, уходящие группы. Так, в качестве исходных веществ для получения нитрозоалкенов были использованы продукты присоединения нитрозилсульфата (NO⁺HSO₄⁻) к алкенам.³⁵ Уходящей группой может быть нитрит-ион.⁷ Еще одним интересным вариантом такого подхода является раскрытие оксиранового цикла оксимов α-эпоксикетон под действием купратного реагента с образованием соединения **10**.³⁶



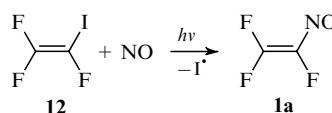
Предполагается, что кислотно-катализируемая дегидратация сульфоксида **11** проходит через образование нитрозоалкена **10**.³⁷



Однако прямая дегидратация α-гидроксикетоксимов, как способ генерирования нитрозоалкенов, по-видимому, не использовалась.

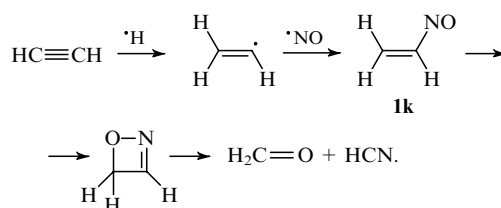
2. Реакции оксида азота(II) с винильными радикалами

Нитрозотрифторэтилен **1a** получен фотолизом иодтрифторэтилена **12** в присутствии оксида азота(II).⁵

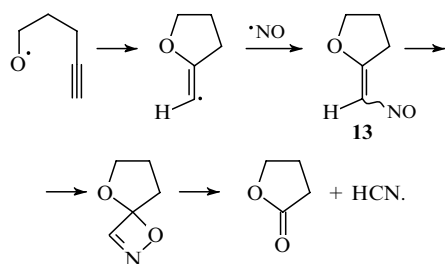


Предполагают, что продукт реакции образуется в результате рекомбинации трифторвинильного радикала с NO. Соединение **1a** является пока единственным винилнитрозосоединением, полученным с помощью реакции этого типа в индивидуальном состоянии, однако в ряде других синтезов нитрозоалкены постулируются как реакционные интермедиаты.

Так, ацетилен реагирует с атомами водорода и NO с образованием HCN и формальдегида, получающихся, по-видимому, в результате перегруппировки и фрагментации промежуточного нитрозоэтилена **1k**.³⁸



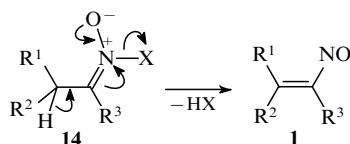
Сообщалось еще о нескольких подобных реакциях.^{38, 39} Например, нитрозоалкен **13** постулируется в качестве интермедиата в реакции, представленной ниже:³⁹



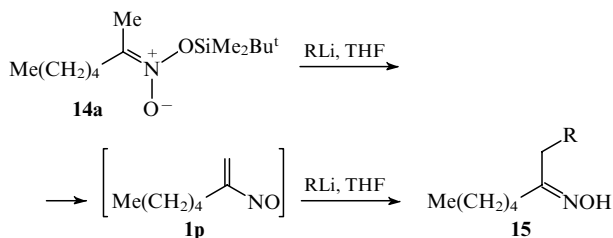
3. Реакции 1,3-N,C-элиминирования триалкилсиланолов из силлнитронатов

Реакция 1,4-элиминирования HX из α -замещенных оксимов под действием оснований является наиболее важным и общим методом генерирования нитрозоалкенов **1**.

Любопытно отметить, однако, что «альтернативная» возможность 1,3-элиминирования HX из соединений общего типа **14** как путь генерирования нитрозоолефинов до последнего времени целенаправленно не рассматривалась.



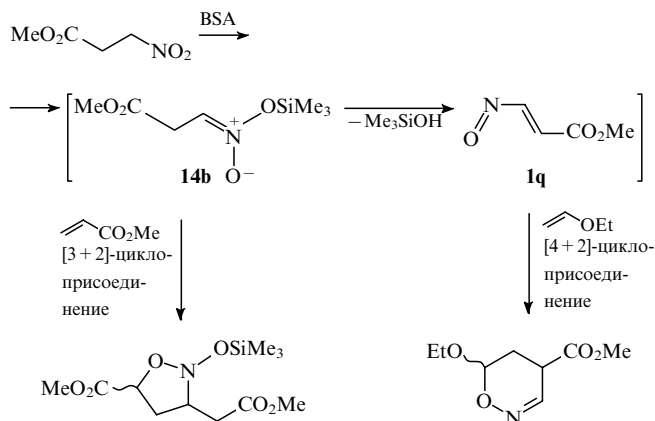
Впервые возможность такого превращения предположили Зеебах и соавт.⁴⁰ В реакции *трет*-бутилдиметилсиллнитроната (**14a**) с избытком литийорганических реагентов они постулировали в качестве интермедиата 2-нитрозогептен-1 (**1p**). Первый эквивалент RLi реагирует как основание, способствуя отщеплению *трет*-бутилдиметилсиланолола, а второй — взаимодействует с образовавшимся нитрозоалкеном **1p** как нуклеофил, что приводит к конечному продукту реакции — диалкилкетоксиму **15**.⁴⁰



Позднее в работах Иоффе и соавт.^{41–44} β -функционально замещенные нитрозоалкены **1** рассматривались как наиболее вероятные интермедиаты в реакциях триметилсилилирования нитросоединений, содержащих электроноакцепторные

заместители в β -положении (схема 3). По мнению авторов^{41–44}, такие заместители способствуют самопроизвольной фрагментации промежуточных триметилсиллнитронатов **14**. Дальнейшая судьба образующихся нитрозоалкенов **1** зависит от их строения, в частности, от наличия протонов и электроноакцепторных функциональных групп в γ -положении исходных нитросоединений.⁴⁴ Конечными продуктами являются либо *O*-триметилсиллильные производные α,β -непредельных оксимов **16** (путь *a*), либо *N,N*-диалкил-*N*-триметилсиллоксиамины **17** (путь *b*). По пути *a* реакция протекает, если в молекуле **1** присутствуют две электроноакцепторные группы (R^2 , R^4), такие как CN, COOMe. Во втором случае (путь *b*) силлнитронаты **14** не только служат источниками нитрозоалкенов **1**, но и сами реагируют с ними по типу 1,2-присоединения к нитрозогруппе.

Недавно генерирование силлнитронатов **14** и затем нитрозоалкенов **1** в процессе образования продуктов типа **17** подтверждено селективным улавливанием этих интермедиатов в реакции силилирования метилового эфира 3-нитропропионовой кислоты.⁴⁵

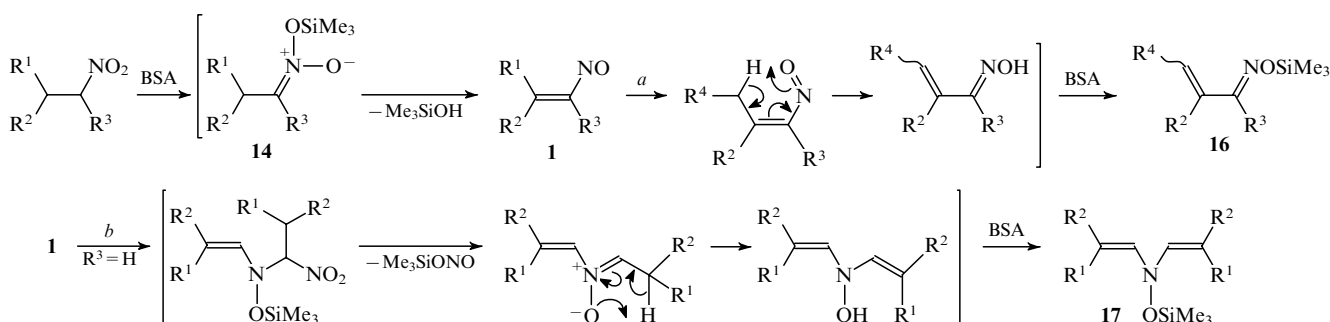


Приведенная выше последовательность реакций подтверждает возможность генерирования нитрозоалкенов **1** из силлнитронатов **14**. Это имеет принципиальное значение, так как соединения **14** легко доступны и могут оказаться удобными предшественниками нитрозоалкенов, в особенности практически не исследованных β -функционально замещенных.

4. Нитрозирование электронообогатщенных связей C=C

При действии амилнитрита на соответствующие дитиафульены **18** легко образуются нитрозосоединения типа **19**.⁴⁶

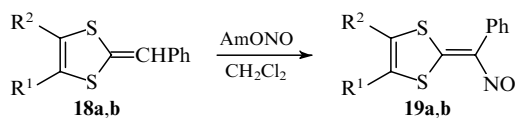
Схема 3



BSA — *N,O*-бис(триметилсилл)ацетамид;

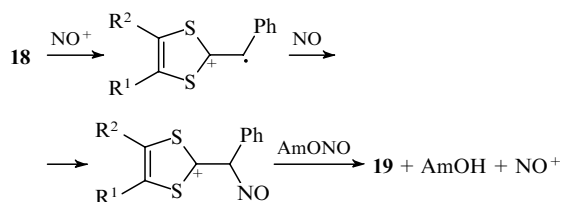
a) $R^1 = \text{CH}_2R^4$; R^2, R^4 — электроноакцепторные группы;

b) 1,2-присоединение **14**.

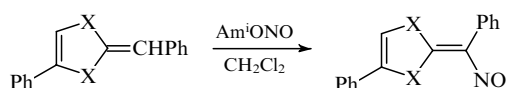


$R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{H}$ (a); $R^1 = R^2 = \text{CO}_2\text{Me}$ (b).

Легкость нитрозирования обусловлена наличием электронодонорного гетероциклического фрагмента, эффективно стабилизирующего положительный заряд на эндоциклическом атоме C(2) за счет ароматизации. Реакция ускоряется каталитическими количествами кислот и ингибируется третичными аминами, поэтому полагают, что на первой стадии генерируется катион нитрозония. Однако авторы⁴⁶ считают, что электрофильность катиона NO^+ недостаточна для осуществления нитрозирования по электрофильному механизму, поэтому в качестве наиболее вероятной они рассматривают схему, включающую одноэлектронный перенос.

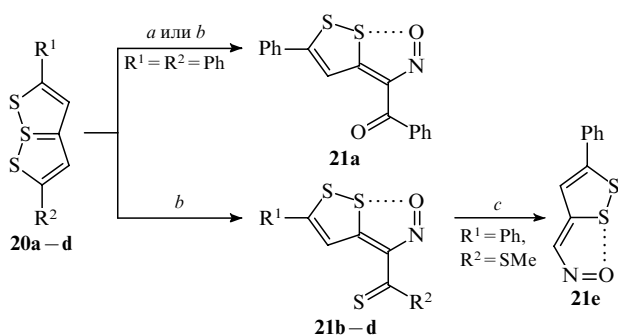


Подобным образом были синтезированы селен-⁴⁷ и теллурсодержащие⁴⁸ аналоги.

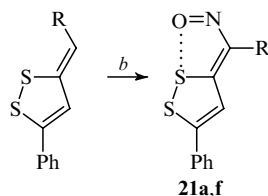


$X = \text{Se}, \text{Te}$.

В результате нитрования или нитрозирования тритиапенталена **20a** было получено неопределенное нитрозосоединение **21a** — первый представитель 2,4-эпидитио-1-нитрозо-1,3-бутадиенов.⁴⁹



$R^1 = \text{Ph}$; $R^2 = \text{Ph}$ (a), SMe (b), NMe_2 (c); $R^1 = R^2 = \text{SMe}$ (d).



$R = \text{PhCO}$ (a), NO_2 (f);

a) $\text{HNO}_3 - \text{AcOH}$; b) $[\text{HONO}]$; c) $\text{Hg}(\text{OAc})_2$.

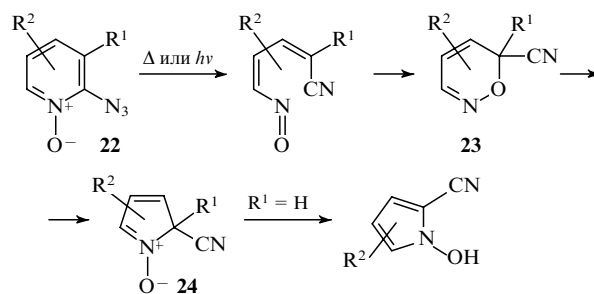
При $R^1 = R^2 = \text{Ph}$ введение нитрозогруппы сопровождается превращением тиобензильного заместителя в бензильный (соединение **21a**).⁴⁹ Образование 2,4-эпидитио-1-нитрозо-1,3-бутадиенов **21b-d** из соответствующих тритиапенталенов **20b-d** осуществляется с сохранением тиокарбонильного фрагмента.^{49, 50} Удаление группы CS_2Me в

соединении **21b** происходит при обработке ацетатом ртути(II).⁴⁹ При этом получается нитрозоалкен **21b**. Нитрозирование соответствующих 2,4-эпидитио-1,3-бутадиенов дает соединения **21a**⁴⁹ и **21f**.⁵¹

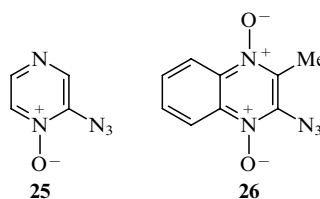
5. Другие методы

Использование других методов пока носит ограниченный характер. Описаны примеры генерирования нитрозоалкенов из субстратов, имеющих те или иные специфические структурные особенности, причем доводы в пользу промежуточного образования нитрозоалкенов в ряде случаев основаны на анализе структуры конечных продуктов и поэтому не всегда достаточно убедительны.

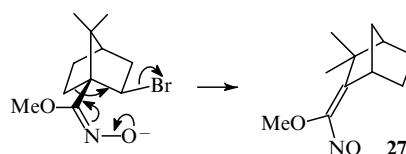
Показано, например, что *N*-оксиды 2-азидопиридинов **22** при облучении или при нагревании выше 85°C подвергаются ряду превращений.⁵²⁻⁵⁴ Предполагают, что соединения **22** в результате раскрытия цикла с согласованным элиминированием N_2 могут образовывать сопряженные нитрозоидиены, которые затем циклизуются. При наличии заместителя в положении 3 возможно образование продуктов двух типов: 6*H*-1,2-оксазинов **23** и циклических нитронов — *N*-оксидов 2*H*-пирролов **24**. В случае $R^1 = \text{Cl}$ или Br соединения **23** способны подвергаться дальнейшим трансформациям в присутствии нуклеофильных растворителей.⁵³



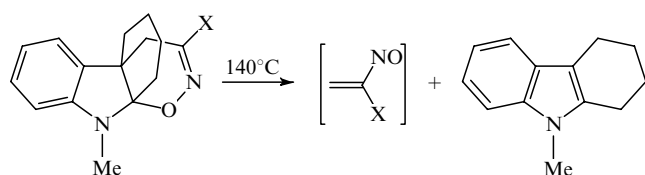
При $R^1 = \text{Me}$ или H оксазины **23** являются кинетически контролируемыми, а нитроны **24** — термодинамически контролируемыми продуктами циклизации промежуточных нитрозоидиенов.⁵⁴ Подобные трансформации наблюдались для азидопиразин-1-оксидов **25**⁵² и азидохиноксалин-1,4-диоксидов **26**.⁵⁵ В последнем случае, по мнению Абрамовича и соавт.⁵⁴, циклический нитрон типа **24** является продуктом кинетического, а 1,2-оксазин типа **23** — термодинамического контроля.



Генерирование нитрозоалкенов **27** сопровождается изомеризацией углеродного скелета субстрата.⁵⁶

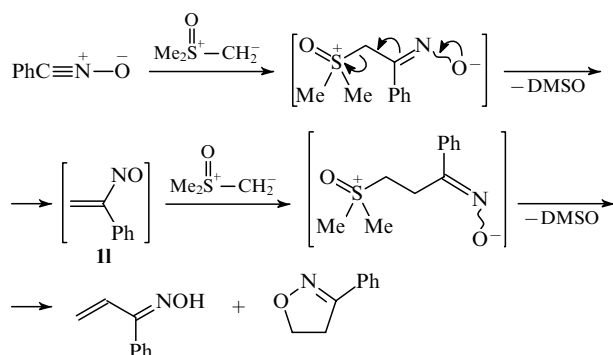


Еще один частный случай образования нитрозоалкенов — ретро-реакция Дильса–Альдера, осуществлению которой способствует образование стабильной ароматической структуры замещенного индола.⁵⁷

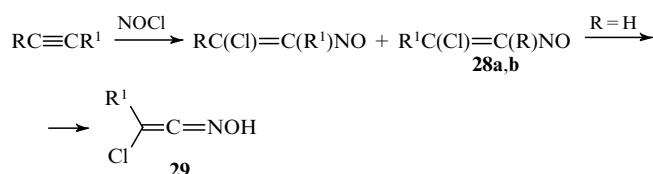


X = COMe, CO₂Et.

Реакции илидов серы с нитрилоксидами, по-видимому, также проходят через нитрозоалкены, которые реагируют далее с нуклеофильными илидами по схеме присоединения–элиминирования или присоединения с последующей циклизацией.^{34, 58–61} Пример таких превращений представлен ниже:

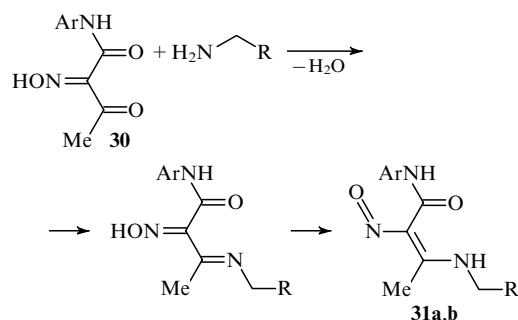


Индийские ученые⁶² показали, что присоединение газообразного NOCl в CH₂Cl₂ при 0°C к тройной связи метиловых эфиров кислот ацетиленового ряда приводит к соответствующим β-хлорнитрозоалкенам. По их данным, нитрозоалкены типа **28a** способны изомеризоваться в соответствующие оксими хлоркетенов **29**. Следует, однако, отметить, что такая изомеризация для других нитрозоалкенов никогда более не наблюдалась.



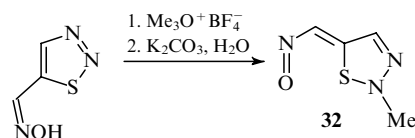
R = H (**a**), Alk (**b**); R¹ = (CH₂)_nCO₂Me.

В реакциях конденсации оксимов **30** с аллиламином⁶³ или бензиламином⁶⁴ можно выделить умеренно стабильные нитрозоолефины **31** в виде глубоко окрашенных кристаллов. Строение соединения **31a** подтверждено данными PCA.⁶⁴

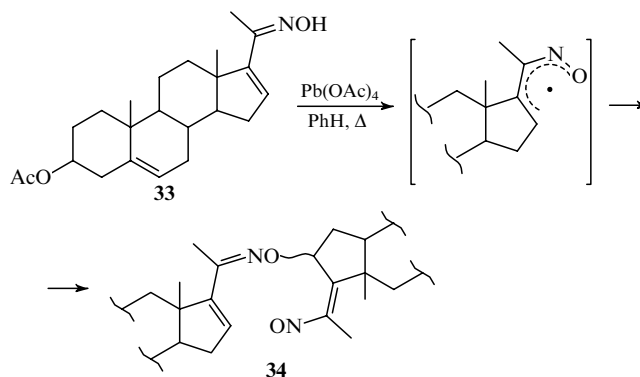


Ar = 4-ClC₆H₄; R = Ph (**a**), CH=CH₂ (**b**).

Метилирование 5-гидроксииминометил-1,2,3-тиадиазола с последующей обработкой основанием приводит к стабильному нитрозоалкену **32** с низким выходом.⁶⁵

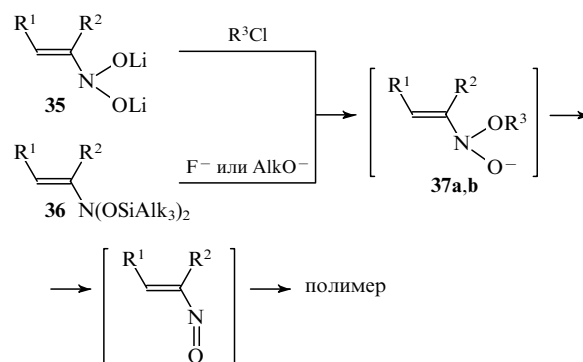


В результате окислительной димеризации α,β-непредельного стероидного оксима **33** образуется нитрозоолефин **34**, вероятно, по радикальному механизму.⁶⁶



При дезоксигенировании 2-нитроперхлорбутадиена-1,3 действием R¹P(OR)₂ получается 2-нитрозоперхлорбутадие-1,3 **1e** (см. табл. 1). Выход этого вещества в работе⁹ не приведен. Газофазный термолиз нитроэтилена на Fe или Ni при 883 K дает нитрозоэтилен **1k** наряду с MeCN.⁶⁷

Существует две группы соединений, которые в силу структурных особенностей могут являться близкими предшественниками нитрозоалкенов. К первой группе относятся *N,N*-бис(литийокси)енамины **35**, впервые описанные Зеебахом и соавт.⁶⁸, ко второй группе — *N,N*-бис(триалкилсилиокси)енамины типа **36**. В работе⁶⁸ было обнаружено, что при действии бензоилхлорида на 1-фенил-2-[*N,N*-бис(литийокси)]аминоэтилен — продукт двойного депротонирования 1-фенил-2-нитроэтана — образуется полимер. Его появление объяснили генерированием и последующей полимеризацией β-нитрозостирола в условиях реакции. Однако никаких дополнительных свидетельств в пользу этого предположения в работе⁶⁸ не приведено. Кроме того, следует отметить, что β-нитрозостирол описан ранее³³ в виде устойчивого кристаллического димера.



R¹ = Ph, R² = H, R³ = PhCO (**37a**); SiAlk₃ (**37b**).

N,N-Бис(триалкилсилиокси)енамины **36** впервые описаны в работе⁶⁹ как продукты двойного силилирования алифатических нитросоединений. Наблюдаемая в ряде случаев термическая нестабильность соединений **36** (Alk = Me) была объяснена возможностью легкого элиминирования (Me₃Si)₂O с образованием нитрозоалкенов, которые далее полимеризуются. Однако попытка перехватить нитрозоэти-

лен **1k** в виде аддукта с цикlopentadiеном при распаде енамина **36** ($R^1 = R^2 = H$, $Alk = Me$) не удалась.⁶⁹

Тем не менее соединения **37**, ставшие в настоящее время вполне доступными,⁷⁰ представляют интерес в качестве исходных веществ для генерирования нитрозоалкенов под действием нуклеофильных по отношению к триалкилсилильной группе реагентов через образование анионных интермедиатов полуацетального типа. Ранее подобный путь формирования нитрозогруппы был реализован при раскрытии цикла *N*-триметилсилилоксиизоксазолидинов.^{41,71}

III. Структура и физические свойства нитрозоалкенов

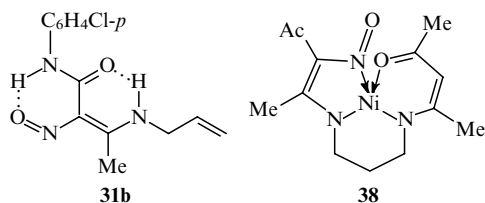
Как и следовало ожидать, стабильные нитрозоалкены, свойства которых приведены в табл. 1, наиболее полно охарактеризованы спектральными данными.

Спектральные характеристики долгоживущих нитрозоалкенов систематизированы в работе⁸. Голубая окраска этих соединений вызвана поглощением в видимой области ($\lambda_{max} = 675-795$ нм) с малым коэффициентом экстинкции ($\epsilon = 20-60$) (см. также работу¹⁹). Поглощение наблюдается и в области 250–350 нм (иногда видны два максимума).

ИК-Спектры нитрозоалкенов характеризуются наличием двух полос поглощения в области 1420–1660 cm^{-1} . Полоса в диапазоне 1420–1480 cm^{-1} соответствует валентным колебаниям связи $N=O$ (для 2,2-ди-*трет*-бутилнитрозоэтилена **1c**⁷ эта полоса проявляется при 1485 cm^{-1}). В той же области наблюдаются полосы поглощения $N=O$ -связи и для других мономерных нитрозосоединений.⁷² Поглощение в диапазоне более коротких волн (1500–1600 cm^{-1}) приписано валентным колебаниям связи $C=C$.⁸

В спектрах ЯМР ¹H винильные протоны соединений **1b** и **1f** (см. табл. 1) имеют химические сдвиги δ 9.13 м.д.⁶ и 8.68 м.д.¹⁰ соответственно. В случае нитрозоолефина **1c** сигнал протона при атоме углерода, связанном с нитрозогруппой, находится в существенно более сильном поле (δ 6.30 м.д.).⁷ Таким образом, спектральные данные согласуются с наличием значительного π -сопряжения между связью $C=C$ и нитрозогруппой.

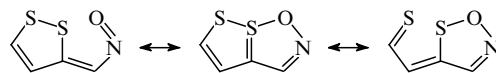
Стабильность нитрозоалкенов сильно возрастает при наличии в β -положении атомов галогена, объемных арильных или *трет*-алкильных заместителей (см. табл. 1), а также за счет образования прочных внутримолекулярных водородных связей (соединение **31b**)⁶³ или комплекссообразования с переходными металлами (соединение **38**).⁷³



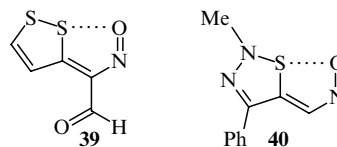
Высокая устойчивость 2,4-эпидитио-1-нитрозо-1,3-бутадиенов **21**, нитрозосоединения **32**, нитрозофульвенов **19**, а также их селен- и теллурсодержащих аналогов обусловлена тем, что β -углеродный атом нитрозоалкенильного фрагмента и связанные с ним электронодонорные заместители являются в этих соединениях частью единой 6 π -электронной гетероциклической системы.

Строение нитрозобутадиенов **21a,f** однозначно установлено на основании рентгеноструктурного анализа; показано, что межатомное расстояние $S \cdots O$ значительно меньше ожидаемого с учетом ван-дер-ваальсовых радиусов атомов S и O.^{74–76} Аномально короткое расстояние между серой и кислородом в нитрозобутадиенах **21** объясняется способно-

стью формально двухвалентного атома серы вовлекаться в дополнительное связывание, которое может осуществляться либо благодаря участию *d*-орбиталей атома серы, либо за счет образования трехцентровой электронообогащенной связи $S-S-O$.⁷⁵ Интересно отметить, что, согласно данным PCA, межатомное расстояние $S \cdots O$ при координации нитрозогруппы с серой заметно меньше, чем при координации карбонильной⁷⁶ или нитрогруппы.⁷⁴ Конфигурация связи $C=C$ соединений **21** определяется как раз более предпочтительной координацией атома серы с кислородом нитрозогруппы, чем с другими группировками ($C=S$, $C=O$ или NO_2).⁵¹ В рамках метода валентных схем $S \cdots O$ -связывание может быть отражено следующими предельными структурами:

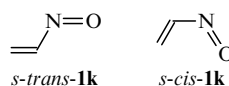


Расчеты методом CNDO/2-SCF-MO⁷⁷ гипотетической структуры альдегида **39** показали возможность такого связывания. Данные PCA⁷⁸ и ЯМР ¹⁵N (см.⁷⁹) для 1,2,3-тиадиазола **40** также отражают тиапенталеновый характер этой структуры.



Исследованы масс-спектры 2,4-эпидитио-1-нитрозо-1,3-бутадиенов **21b,e,f**.⁸⁰

Нестабильные нитрозоалкены практически не изучены спектральными методами. Методом микроволновой спектроскопии в газовой фазе исследована структура *s*-*транс*-ротамера нитрозоэтилена **1k**, генерированного пиролизом оксима хлорацетальдегида.¹³ Проводились расчеты молекулярных орбиталей нитрозоэтилена **1k** методами Хюккеля⁵⁶ и CNDO;⁸¹ методом *ab initio* (SCF-MO) рассчитывали оптимизированные структуры, порядки связей и электростатические потенциалы соединения **1k** и фторнитрозоэтиленов.⁸² Согласно расчетам⁸¹, *s*-*транс*-ротамер **1k** немного более устойчив, чем *s*-*цис*-ротамер.

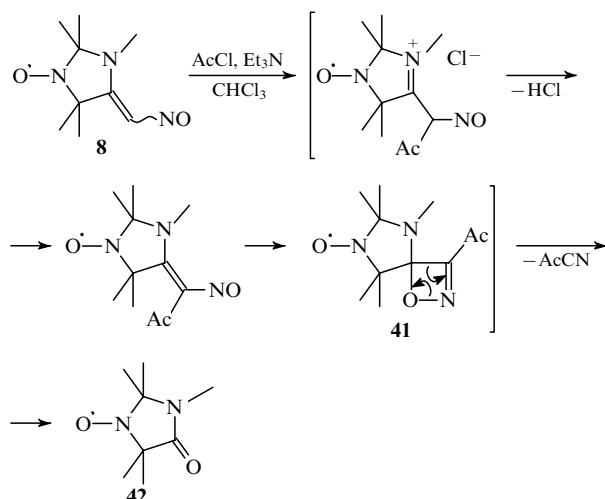


IV. Реакции нитрозоалкенов

Наличие фрагмента $C=C-N=O$ определяет высокую реакционную способность нитрозоалкенов, для которых характерна склонность к внутримолекулярным перегруппировкам, взаимодействию с нуклеофилами и согласованному циклоприсоединению.

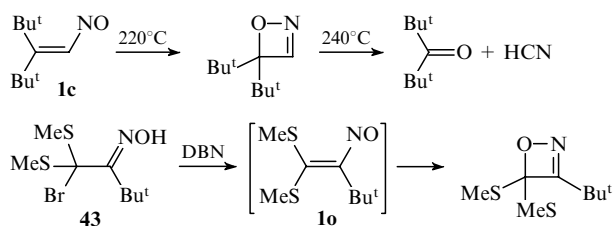
1. Мономолекулярные реакции

Два типа внутримолекулярных перегруппировок нитрозоалкенов уже были упомянуты на страницах нашего обзора: циклизация в 1,2-оксазетины с последующей фрагментацией (см. раздел II.2) и циклизация нитрозодиенов в 6*H*-1,2-оксазины и *N*-оксиды-2*H*-пирролов (см. раздел II.5). С учетом условий описанное в работе³⁰ превращение нитрозоалкена **8** в конечный продукт **42** под действием ацетилхлорида реализуется, вероятнее всего, через 1,2-оксазетин, а не по схеме галоформного распада, как полагают авторы³⁰.



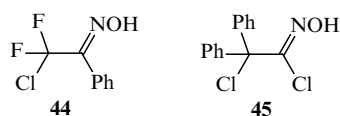
Внутримолекулярный путь фрагментации нитрозоэтилена **1k** через промежуточное образование 1,2-оксазетина был впоследствии подтвержден расчетами *ab initio* (SCF-MO).⁸³

Оксазетины были также выделены при термической перегруппировке нитрозоалкена **1c**⁷ и при реакции бромоксида **43** с основаниями. В последнем случае в качестве интермедиата предполагается нитрозоолефин **1o**.³⁷

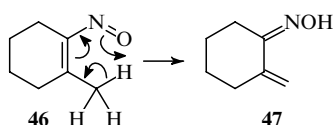


DBN — диазабициклононан.

Авторы работы⁸ предположили, что циклизация в 1,2-оксазетины с последующей фрагментацией — главный путь разложения многих других нитрозоалкенов, не способных в отсутствие внешних нуклеофилов к изомеризации в непредельные оксими, и привели в качестве доказательства примеры образования PhCN и Ph₂CO в результате обработки Na₂CO₃ в CH₂Cl₂ соответственно оксими **44** и **45**.⁸

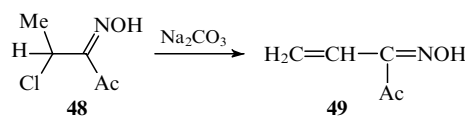


Еще один характерный тип внутримолекулярной перегруппировки — [1,5]-сдвиг атома водорода. Это — главный путь трансформации интернальных нитрозоалкенов, имеющих атомы водорода в аллильном положении. Результатом такой перегруппировки является образование соответствующих непредельных оксими с выходами 28–72%.³¹ Так, авторы работы³⁵ полагают, что в результате [1,5]-сдвига водорода в 2-метил-1-нитрозоциклогексене **46** образуется непредельный оксим, которому приписано³ строение **47**. В процессе реакции наблюдается исчезновение голубого цвета, характерного для раствора нитроалкена **46**.

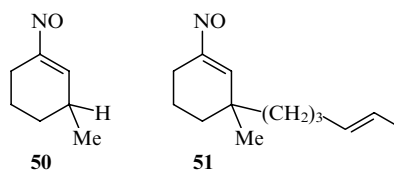


При обработке хлороксида **48** Na₂CO₃⁸⁴ в результате [1,5]-сдвига водорода образуется непредельный оксим **49**. Он же образуется в качестве побочного продукта в реакциях

циклоприсоединения нитрозоалкена MeCH=C(Ac)NO¹⁶ (см. раздел IV.3).



Авторы работы¹⁹ установили, что перегруппировка в непредельные оксими может проходить не только внутримолекулярно, но и в условиях основного катализа. Так, нитрозоалкен **50**, для которого согласованный [1,5]-сдвиг водорода невозможен по стерическим причинам, во много раз менее стабилен, чем нитрозоалкен **51**, у которого атомы водорода при атоме C(3) отсутствуют (период полураспада в разбавленном растворе $\tau_{1/2}$ для соединения **50** — 12 мин, а для соединения **51** — 900 мин).¹⁹



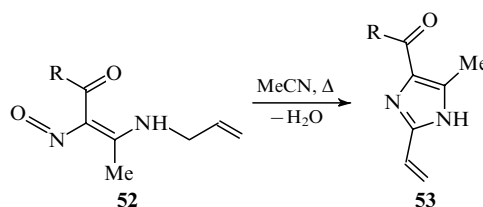
Стадии, включающие [1,5]-сдвиг водорода в промежуточных нитрозоалкенах предполагаются в схеме превращения изоксазолинона **2** в соответствующий α,β -непредельный оксим (см. раздел II.1)²¹ и в схеме синтеза *O*-триметилсилильных производных α,β -непредельных оксими **16** (см. схему 3).⁴⁴

2. Реакции с нуклеофилами

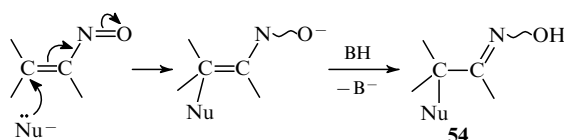
В нитрозоалкенах **1** из-за наличия сопряжения между связью C=C и нитрогруппой двойная связь активирована. Существует очевидное сходство реакционной способности нитрозоалкенов и других типов активированных алкенов, например сопряженных нитроолефинов. Наличие π -сопряжения обуславливает высокую электрофильность β -углеродного атома нитрозоалкенов, поэтому для них особенно характерны реакции с нуклеофилами.

Реакции нитрозоалкенов с нуклеофилами можно условно разделить на два типа: 1) 1,2-присоединение по связи N=O и 2) сопряженное 1,4-присоединение.

К настоящему моменту известны всего два примера реакций первого типа. Это — присоединение силанитронов к нитрозогруппе β -замещенных винилнитрозоалкенов (см. схему 3, путь *b*) и внутримолекулярная конденсация замещенных нитрозоолефинов **52** в соответствующие винилимидазолы **53**.⁶³

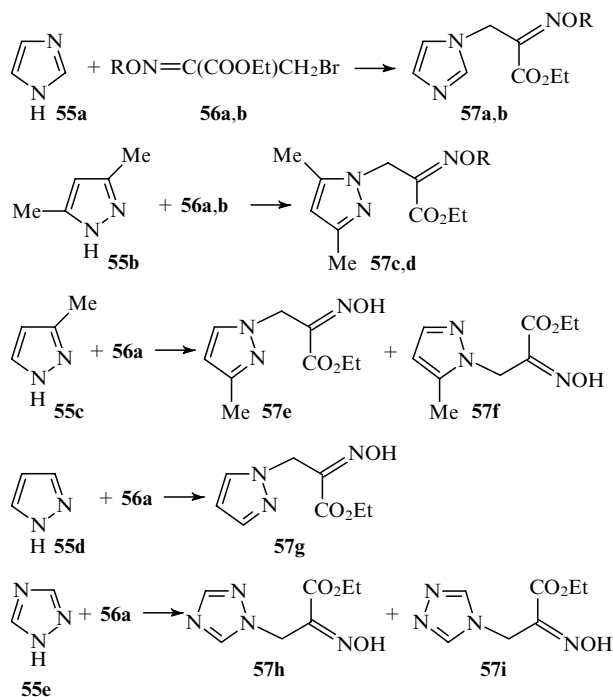


Сопряженное 1,4-нуклеофильное присоединение является гораздо более общей реакцией для винилнитрозоалкенов, и во многом определяет их синтетическую ценность.



При использовании α -галогенооксими в качестве предшественников замещенных оксими **54** возможны два пути: 1)

1,4-элиминирование–присоединение с промежуточным образованием нитрозоалкенов; 2) прямое замещение галогена на нуклеофил по механизму S_N2 . Можно ли определить, в каком случае реализуется тот или иной механизм? Ответ на этот важный вопрос дан в работе⁵⁵ на основе результатов полуколичественного исследования скоростей реакции *N*-алкилирования азолов **55a–e** модельными α -бромоксимами **56a,b**. Результаты этого исследования представлены в табл. 2.



R = H (**56a, 57a**), CMe_2OMe (**56b, 57b**).

Как видно из данных табл. 2, имидазол (**55a**) и 3,5-диметилпиразол (**55b**) реагируют с α -бромоксимом **56a** значительно быстрее своих менее основных аналогов. В случае бромоксима **56b** скорость реакции с соединениями **55a,b** существенно уменьшается и становится сравнимой со скоростями реакций слабоосновных азолов.

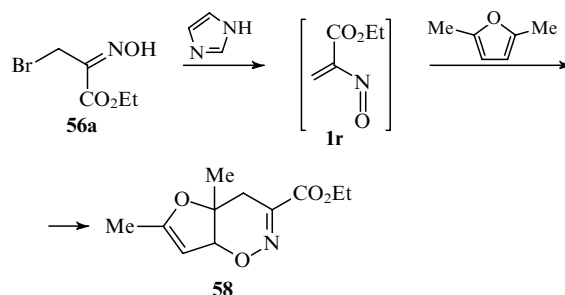
Очевидно, азолы **55a,b** являются достаточно основными, для того чтобы реагировать с оксимом **56a** по механизму 1,4-элиминирования–присоединения с образованием соответствующего нитрозоалкена в качестве интермедиата и выступать одновременно как в роли оснований, так и нуклеофилов. Бромоксим **56b** не может реагировать по механизму отщепления–присоединения. В этом случае реакция идет по механизму прямого замещения S_N2 . Вывод об образовании

Таблица 2. Влияние основности азолов **55a–e** на продолжительность реакции *N*-алкилирования α -бромоксимами **56a,b**.

Субстрат 55	$\text{p}K_a^a$	Продолжительность реакции (ч) с оксимами	
		56a	56b
a	7.10	0.2	24
b	4.12	0.5	48
c	3.32	24 ^b	—
d	2.52	72	—
e	2.27	72	—

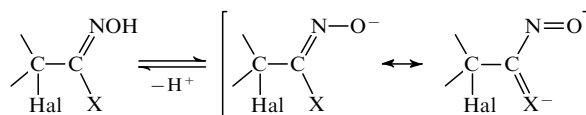
Примечание. Азол (2.0 ммоль) и бромоксим (1 ммоль) в 25 мл MeCN, 20°C. ^a Для растворов сопряженных кислот в воде. ^b Соотношение **57e: 57f** = 2 : 1.

этил- α -нитрозоакрилата (**1r**) в ходе реакции имидазола **55a** с бромоксимом **56a** авторы работы⁸⁵ подтвердили его перехватом. Продукт реакции нитрозоалкена **1r** с 2,5-диметилфураном **58** был получен с выходом 50%.

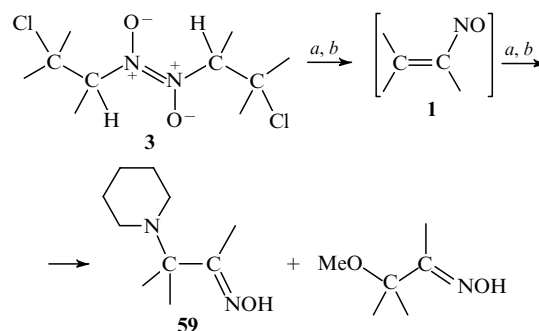


При реакции оксима **56a** с более слабым основанием — пиразолом (**55d**) в присутствии 2,5-диметилфурана получается только соответствующий продукт *N*-алкилирования, а циклоаддукт типа **58** вообще не образуется. При добавлении Na_2CO_3 к раствору пиразола (**55d**) и бромоксима **56a** в стандартных условиях реакция заканчивается за 10 мин, и соответствующий продукт *N*-алкилирования получается с высоким выходом.⁸⁵ На основании этих данных сделан вывод, что взаимодействие азолов **55c–e** с оксимом **56b** происходит по механизму прямого замещения S_N2 .

Приведенные авторами⁸⁵ доказательства изменения механизма *N*-алкилирования при уменьшении основности азолов являются достаточно убедительными. Однако, по нашему мнению, на возможность протекания реакции по тому или иному механизму влияет не только основность нуклеофила, но и кислотность оксима-предшественника, которая изменяется в зависимости от характера заместителя X при связи C=N.



Имеются веские доводы в пользу реализации механизма отщепления–присоединения в реакциях димеров β -хлорнитрозосоединений **3** с нуклеофильными основаниями. Эти соединения реагируют с MeONa быстрее, чем с пиперидином, но в присутствии эквимольных количеств обоих оснований доминирующими продуктами оказываются α -пиперидиноксисимы **59**.³³

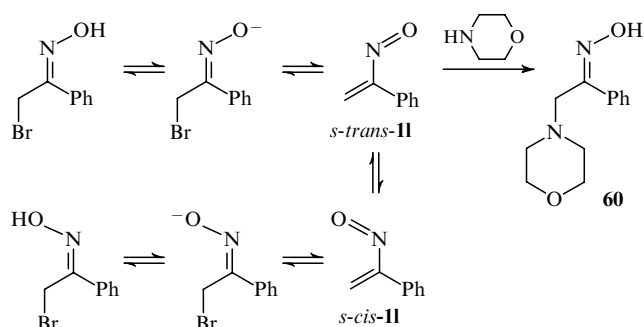


a) NH; b) MeO^- .

Наблюдаемые закономерности исключают механизм прямого замещения. Очевидно, что соотношение продуктов реакции определяется предпочтительностью присоединения пиперидина как более сильного нуклеофила к нитрозоалкenu **1** на нелIMITИРУЮЩЕЙ скорости стадии.

Изучение реакций *син*- и *анти*- α -бромацетофеноноксисимов с морфолином в водном буферном растворе также свидетель-

ствует о промежуточном образовании α -нитрозостирола **11**. Из обоих бромоксимв в качестве конечного продукта получается *анти*- α -морфолинооксим **60**.¹⁵



Предполагается быстрое депротонирование бромоксимв с последующим элиминированием Br^- на стадии, определяющей скорость, и образование промежуточного α -нитрозостирола **11**. Морфолин присоединяется к нитрозоалкену **11**, находящемуся в трансoidной конформации.

В большинстве других случаев механизм реакций нуклеофилов с α -галогеноксимами и с димерами β -хлорнитрозосоединений не был исследован. Алкилирование α -галогеноксимами анионов, полученных из 1,1-динитроалканов⁸⁶ или третичных фосфинов^{87,88} реализуется, по-видимому, как прямое $\text{S}_{\text{N}}2$ -замещение атома галогена. Принимая во внимание сравнительно низкую основность этих нуклеофилов, промежуточное образование нитрозоалкенов при их алкилировании представляется маловероятным.

В последующее обсуждение включены лишь те примеры, в которых либо условия реакции позволяют с достаточной уверенностью говорить о механизме отщепления-присоединения, либо существует независимое свидетельство промежуточного образования нитрозоалкенов.

Примеры взаимодействия *N*-, *O*- и *S*-нуклеофилов с нитрозоалкенами представлены в табл. 3.

Реакция проходит согласно общей схеме 4, однако часто имеется возможность для осуществления дальнейших трансформаций первичных аддуктов. Например, действие водного аммиака на оксим хлорацетона приводит к третичному амину **61**.⁴ Подобные реакции наблюдались также для оксимв фенил-(1-галогеналкил)кетонров.⁹⁰ Оксим дихлорацетальдегида взаимодействует с первичными аминами, образуя имины **62** путем элиминирования HCl из первичного аддукта **63**;⁹⁶ подобным образом реагирует и оксим хлораля.⁹⁶ Реакции с тиоцианат-ионом приводят к *N*-оксидам 2-аминотиазола **64** в результате циклизации первичных аддуктов.^{31,91,98}

Взаимодействие нитрозоалкенов с енаминами и другими электронодонорными алкенами будет рассмотрено как

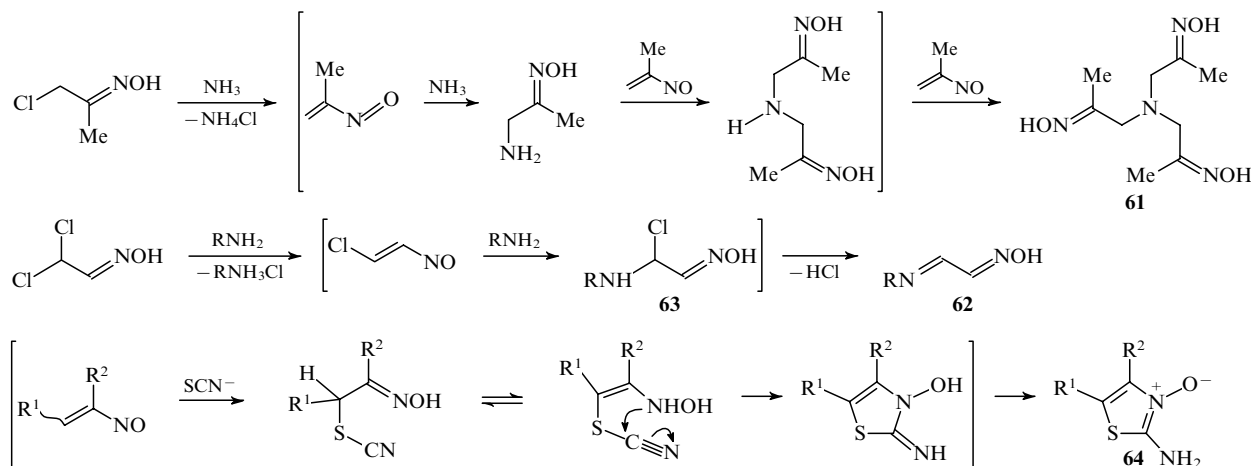
Таблица 3. Присоединение *N*-, *O*- и *S*-нуклеофилов к нитрозоалкенам.

Нитрозоалкены	Типы нуклеофилов	Ссылки
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{NO}$	NH_3 , R_2NH	4
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Pr})\text{NO}$	$\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{Et}$	89
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})\text{NO}$ (11)	NH_3 R_2NH SCN^-	90 15 91
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ac})\text{NO}$ (1m)	$(\text{H}_2\text{N})_2\text{CS}$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CN}$ $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ $\text{Me}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	91 92 57
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})\text{NO}$ (1r)	ArSH	93
$\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)\text{NO}$ $\text{R}^1 = \text{H}, \text{Alk};$ $\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{Alk}, \text{cyclo-Alk}$	NH_3 , RNH_2 , R_2NH , NH_2OH , NO_2^- , N_3^- R_2NH , ROH , ArSH R_3N	94 31, 33, 35, 95 11
$\text{ClCH}=\text{CHNO}$	RNH_2 , ArNH_2	96
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHNO}$ (1h)	ArNH_2	97
$\text{ArCH}=\text{C}(\text{R})\text{NO}$	R_2NH , ROH , ArSH R_3N SCN^- , EtOCS_2^-	31, 33 11 98
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{NO}$ (1n)	Et_2NH , H_2O	17

циклоприсоединение в разделе IV.3.б. В этой части обзора будет обсуждено взаимодействие нитрозоалкенов с карбанионами и реакции электрофильного замещения в ароматических субстратах.

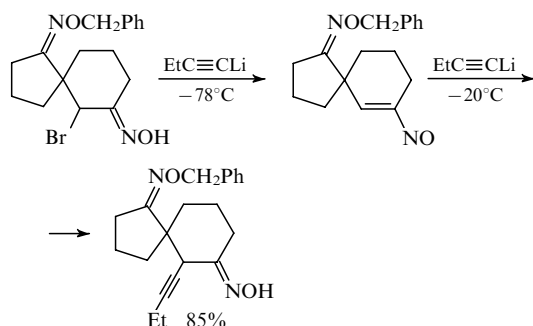
Винилнитрозосоединения являются удобными реагентами для алкилирования нуклеофильных углеродных центров в мягких условиях. Если нуклеофилами являются реакционноспособные карбанионы или их эквиваленты, то они используются обычно в двукратном (или более) мольном количестве. Один моль нуклеофильного реагента реагирует как основание, высвобождая промежуточный нитрозоэфир, а второй — выступает в качестве нуклеофила. Типичными примерами таких реакций являются генерирование нитрозоалкенов и последующее нуклеофильное присоедине-

Схема 4

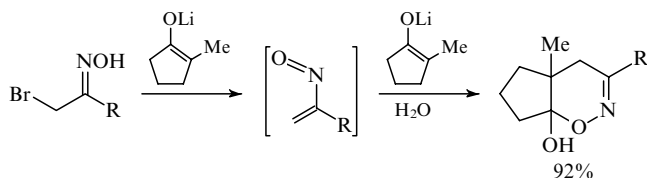


ние к ним металлоорганических субстратов с образованием соединений **10**³⁶ и **15**.⁴⁰

В аналогичных реакциях применялись EtMgBr,¹¹ PhMgBr⁹⁴ и EtC≡CLi.⁹⁹



α-Бромоксими использовались как реагенты для алкилирования литиевых енолятов, полученных из замещенных циклопентанов.^{100, 101}



R = (CH₂)₃CH=CH₂.

Реакции нитрозоалкенов с другими стабилизированными карбанионами систематизированы в табл. 4. В качестве основания и растворителя для проведения многих из них применяются EtONa в EtOH, однако иногда используются Na₂CO₃ в CH₂Cl₂⁹³ или в Bu^tOMe,¹⁷ или ацетат пиперидиния в ТГФ.⁹⁶

Продукты реакций представляют собой аддукты 1 : 1; они существуют в растворе в виде смеси линейных таутомеров и пяти- или шестичленных циклических форм, как, например, аддукт **65** (схема 5).¹⁷

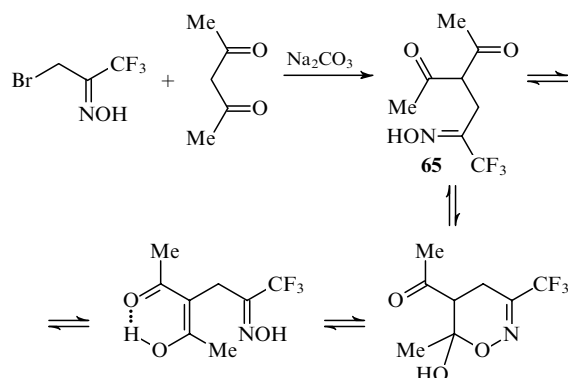
Некоторые из продуктов присоединения способны подвергаться дальнейшим трансформациям. Так, аддукты, полученные из нитрозоалкена ClCH=CHNO, в условиях

Таблица 4. Присоединение стабилизированных карбанионов к нитрозоалкенам.

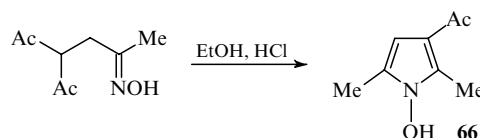
Нитрозоалкены	Субстраты	Ссылки
CH ₂ =C(Me)NO	1,3-Дикетоны, β-кетозфиры, малоновые эфиры	102
CH ₂ =C(Bu ^t)NO	Bu ^t C(O)CH ₂ CO ₂ Et	103
CH ₂ =C(Ph)NO	β-Кетозфиры	104, 105
R ¹ CH=C(R ²)NO ^a	CN ⁻ (см. ^b)	106
CH ₂ =C(CO ₂ Et)NO	CH ₂ (CO ₂ Et) ₂	93
CH ₂ =C(Ar)NO ^c	MeNO ₂	14
PhCH=C(Me)NO	AcCH ₂ CO ₂ Et, AcCH ₂ C(O)Ph	11
RCH=C(R)NO	CH ₂ Ac ₂ , CH ₂ (CO ₂ Et) ₂	94
ClCH=CHNO	1,3-Дикарбонильные соединения, CH ₂ (CO ₂ Me) ₂ , EtO ₂ CCH ₂ CN	96

^a R¹, R² = (CH₂)_n; ^b Авторы¹⁰⁶ не рассматривают нитрозоалкены в качестве реакционных интермедиатов, однако их генерирование в условиях реакции представляется вполне вероятным; ^c Ar = 4-NO₂C₆H₄.

Схема 5

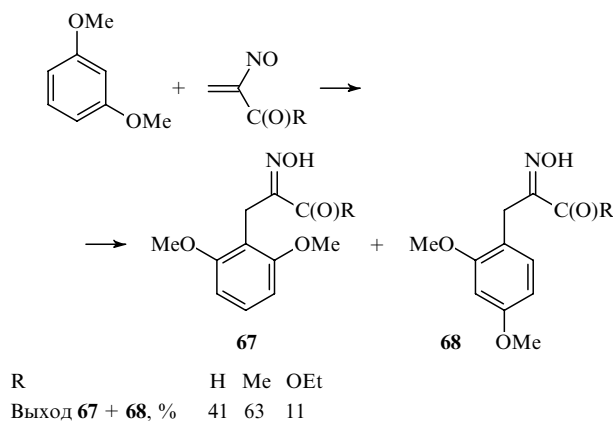


реакции самопроизвольно отщепляют HCl, образуя α,β-непредельные оксими R¹R²C=CHCH=NOH.⁹⁶ Некоторые аддукты могут быть превращены в соответствующие 1-гидрокси-пирролы при обработке кислотой.^{102–105, 107} В качестве примера показано образование 3-ацетил-2,5-диметил-1-гидрокси-пиррола **66** из аддукта оксима хлорацетона и ацетилацетона.¹⁰²



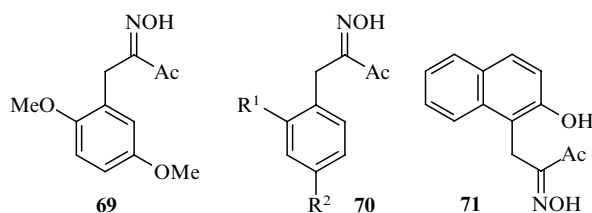
Реакции илидов серы, приводящие к изоксазолинам и α,β-непредельным оксима, представлены ранее в разделе II.5.^{34, 58–61}

Очень привлекательным представляется использование нитрозоалкенов в качестве электрофилов в реакциях ароматического замещения, так как они генерируются в очень мягких условиях в отсутствие кислот. С их помощью можно было бы вводить разнообразные функциональные группы. На практике, однако, можно использовать лишь наиболее электрофильные нитрозоалкены в сочетании с наиболее нуклеофильными ароматическими и гетероароматическими системами. Так, алкилирование 1,3-диметоксibenзола электрофильными нитрозоалкенами является одним из немногих примеров реакций этого типа.¹⁶ Соотношение образующихся при этом изомеров **67** и **68** составляет 1 : 4.



R H Me OEt
Выход **67** + **68**, % 41 63 11

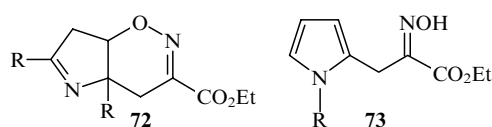
При алкировании 1,4-диметоксibenзола, *N,N*-диметиланилина и 2-нафтола 3-нитрозо-бут-3-ен-2-оном **1m** соответствующие продукты **69–71** образуются с низкими выходами, а менее электрофильный этил-α-нитрозоакрилат **1r** не алкирует 2-нафтол.



$R^1, R^2 = H, NMe_2$.

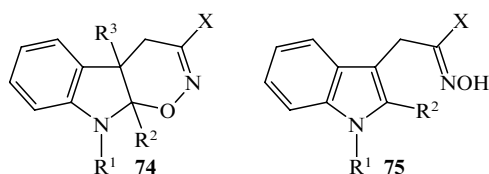
Реакции нитрозоалкенов с гетероароматическими системами (фуранами, бензофуранами, пирролами и индолами) являются более общими. В настоящем обзоре они рассматриваются как электрофильное замещение. Однако такое отнесение является весьма условным (см., например, работы^{16,17,108}), поскольку часто выбор между механизмами электрофильного замещения и [4 + 2]-циклоприсоединения для таких гетероциклов оказывается затруднительным.

Пирролы реагируют с этил- α -нитрозоакрилатом **1r** исключительно по положению 2.^{108,109} Сообщения об образовании в качестве побочных продуктов 3-замещенных пирролов^{3,16} впоследствии не подтвердились.¹⁰⁸ В зависимости от наличия и положения заместителей пирролы образуют аддукты 1:1 двух типов — **72** и **73**. Это обусловлено, вероятно, последующими миграциями протонов в первоначальных аддуктах. К сожалению, попытка вовлечения в реакцию с этил- α -нитрозоакрилатом **1r** 1,2,5-тризамещенных пирролов с целью исключить такие миграции оказалась безуспешной. Не удалось также осуществить взаимодействие этил- α -нитрозоакрилата с менее электронодонорными *N*-триалкилсилил-, *N*-(4-толуолсульфонил)пирролами и пиррол-2-карбальдегидом.¹⁰⁸

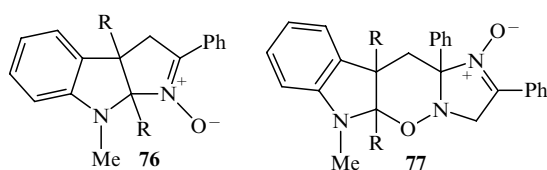


$R = Me, Ph$ (**72**); $R = H, Me$ (**73**).

В отличие от пирролов, индолы алкилируются нитрозоалкенами исключительно в положение 3, образуя в зависимости от наличия в этом положении заместителя два типа аддуктов — **74** или **75**.



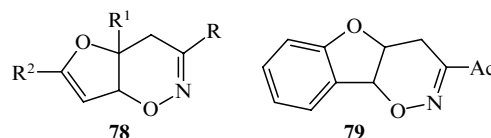
В случае электронодефицитных нитрозоалкенов — $CH_2=C(CO_2Et)NO$ (**1r**),^{16,93,110} $CH_2=C(Ph)NO$ (**1m**)¹⁶ и $CH_2=C(CF_3)NO$ (**1n**)¹⁷ — соответствующие аддукты получаются с высокими выходами (65–88%), даже если используются эквимолярные количества бромоксида и индола.¹⁶ Однако при повышенной температуре выходы снижаются, так как реакция становится заметно обратимой.⁵⁷ В результате взаимодействия 1-фенил-1-нитрозоэтилена **1l** с *N*-метилтетрагидрокарбазолом, наряду с основным продуктом **74** образуются также циклический нитрон **76** и аддукт 2:1 — **77**.⁵⁷



$R, R = (CH_2)_4$.

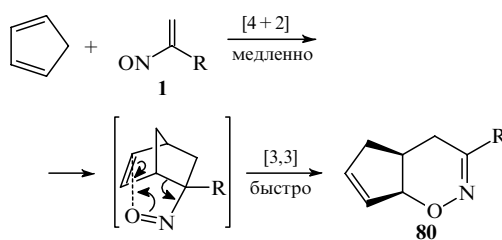
Алкилирование 2-замещенных индолов действием нитрозоалкена $CH_2=C(CO_2Et)NO$ (**1r**) является ключевой стадией в синтезе различных производных триптофана.^{111,112} Цикл работ^{113–115} посвящен алкилированию 3-замещенных индолов этил- α -нитрозоакрилатом с целью синтеза биологически активных производных триптофана. Показано, что в ряде случаев первичные аддукты оказываются неустойчивыми и легко перегруппировываются.^{113–115}

С менее ароматическими субстратами — фураном,^{16,18,93} 2-метил-,¹¹⁶ 2,5-диметилфураном^{16,18,116,117} и бензофураном¹⁶ — всегда получаются циклоаддукты **78** и **79**, легко подвергающиеся селективному расщеплению под действием кислот^{16,118} или оснований.¹¹⁶ В результате расщепления либо образуются продукты раскрытия оксаинового цикла, либо происходят более глубокие трансформации.^{116,118}



3. Реакции циклоприсоединения

Нитрозоалкены могут участвовать в реакциях циклоприсоединения либо как 2π -электронные системы по нитрозогруппе, либо как 4π -электронные сопряженные гетеродиены (1,2-дигетеро-1,3-диеновые системы). До сих пор не обнаружено примеров, когда в циклоприсоединение вовлекалась только связь $C=C$. Некоторыми авторами,^{119,120} однако, высказывалась гипотеза, согласно которой нитрозоалкены в реакциях [4 + 2]-циклоприсоединения с 1,3-диенами выступают как $2\pi_{C=C}$ -компоненты с последующей быстрой [3,3]-сигматропной перегруппировкой промежуточно образующихся аддуктов в конечные продукты. Например, с этих позиций можно рассмотреть циклоприсоединение нитрозоалкенов к цикlopentadiену с образованием аддукта **80**, однако пока не получено ни одного свидетельства в подтверждение этой гипотезы.

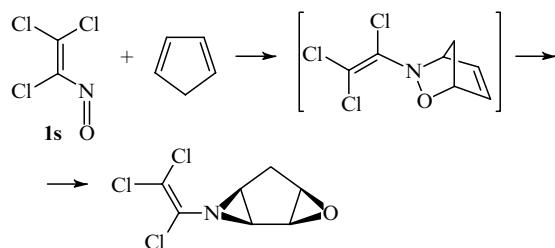


$R = Ar, C(O)R$.

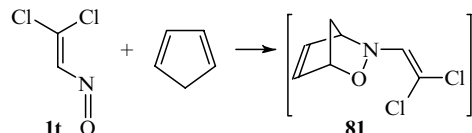
а. Нитрозоалкены как 2π -системы в реакциях циклоприсоединения

Циклоприсоединение к нитрозогруппе как к 2π -электронной системе характерно для многих классов нитрозосоединений.^{121–123} Для нитрозоалкенов этот тип присоединения ограничен β,β -дигалоген- и β -галоген- β -алкилпроизводными.⁸ Например, трихлорнитрозоэтилен **1s** реагирует как гетеродиенофил с различными циклическими и ациклическими нуклеофильными диенами, включая бутadiен,⁸ 1-метоксибутadiен,⁸ цикlopentadiен,⁸ циклогексадиен⁸ и бензолоксид.¹²⁴

Аддукты, полученные из циклических диенов, термически нестабильны и легко перегруппировываются при комнатной температуре в эпоксиазиридины аналогично тому, как превращаются в 1,3-диэпоксиды [4 + 2]-циклоаддукты 1,3-диенов с синглетным кислородом.^{125,126}



Для аддукта β,β -дихлорнитрозоэтилена **1t** с циклопентадиеном **81** был получен низкотемпературный спектр ЯМР ^1H , подтверждающий его структуру.¹²⁷

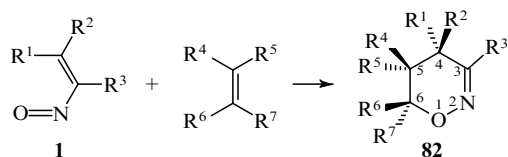


Следует подчеркнуть, что перегруппировка в эпоксиазиридины характерна лишь для аддуктов галогензамещенных нитрозоалкенов с циклическими диенами. Циклоаддукты нитрозоолефинов с ациклическими диенами,⁸ равно как и продукты [4 + 2]-циклоприсоединения циклических 1,3-диенов к нитрозогруппе других типов нитрозосоединений,^{121, 127} не подвергаются такой перегруппировке. Причина этого пока не выяснена.

Было показано, что тетрафторэтилен и хлортрифторэтилен присоединяются к нитрозогруппе трифторнитрозоэтилена (**1a**) по типу [2 + 2]-циклоприсоединения, образуя 1,2-оксазетидины.⁵

6. Нитрозоалкены как сопряженные гетеродиены в реакциях циклоприсоединения к связям C=C

Пожалуй, самой важной реакцией нитрозоалкенов, главным образом определившей интенсивное развитие химии этих соединений в последнее десятилетие, является [4 + 2]-циклоприсоединение к алкенам. В этой реакции нитрозоолефины **1** выступают как электроноакцепторные 4π-компоненты (сопряженные гетеродиены), образуя 5,6-дигидро-4H-1,2-оксазины **82** — ценные полупродукты в синтезе разнообразных циклических и линейных полифункциональных соединений.

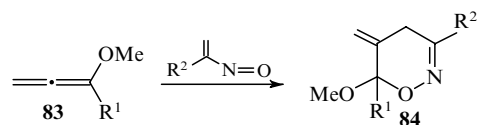


Этот тип присоединения впервые наблюдался при взаимодействии циклопентадиена¹⁸ и 1-фенил-1-нитрозоэтилена **11** и впоследствии был распространен на другие олефины и нитрозоалкены, имеющие, как правило, незамененный β -углеродный атом ($R^1 = R^2 = \text{H}$),^{8, 14, 16} хотя для некоторых β -замещенных нитрозоалкенов, таких как $\text{MeCH}=\text{C}(\text{Ac})\text{N}=\text{O}$ (**1u**)¹⁶ или $\text{MeO}_2\text{CCH}=\text{CHN}=\text{O}$ (**1q**)⁴⁵ циклоприсоединение также возможно.^{8, 16, 45, 128}

Реакция имеет высокую регио- и стереоселективность; в аддуктах с циклопентадиеном типа **80** атом кислорода нитрозогруппы всегда связан с аллильным атомом углерода цикlopентенового фрагмента. Другие линейные и циклические сопряженные диены присоединяются к нитрозоалкенам общего типа $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{NO}$ подобным образом.^{8, 14, 18, 120, 129}

Еще один тип нуклеофильных диенов — метоксисаллены **83** — легко и с высокой региоселективностью реагируют с нитрозоалкенами, образуя 6-метоксизамещенные циклоаддукты **84**,^{130, 131} успешный синтез которых открыл новые

возможности для использования оксазинового цикла в различных трансформациях.^{132–136}



К сожалению, попытка распространить циклоприсоединение на аллен, фенилаллен и триметилсилилаллен не увенчалась успехом, что свидетельствует о более жестких электронных требованиях к алленам по сравнению с алкенами.¹³¹

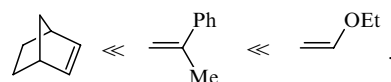
Электронодефицитные алкены — диэтилфумарат,¹⁶ *транс*-1,2-дихлорэтилен¹⁶ и малеиновый ангидрид¹³⁷ — не образуют продуктов [4 + 2]-циклоприсоединения с нитрозоолефинами.

Простые алкены — октен-1,^{14, 16} *цис*-циклооктен^{16, 138} и циклогексен¹⁶ — вступают в реакцию лишь с наиболее электрофильными нитрозоалкенами **1** ($R^1 = R^2 = \text{H}$), содержащими в α -положении такие заместители как Ac, CHO, $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$; при этом могут образовываться смеси региоизомеров. Так, 1-(4-нитрофенил)-1-нитрозоэтилен (**1v**) взаимодействует с октеном-1, давая смесь 6- и 5-*n*-гексилзамещенных 1,2-оксазинов **82** в соотношении 85:15.¹⁴ Однако реакция нитрозоолефинов с сопряженными терминальными моно- и дизамещенными алкенами, приводит только к 6-моно- или 6,6-дизамещенным региоизомерам **82** ($R^4 = R^5 = \text{H}$; $R^6 = \text{NR}_2$, OR или Ar; $R^7 = \text{H}$, Alk или Ar).^{14, 18, 120} Сложнее проходит реакция с 1,2-дизамещенными олефинами. Так, при взаимодействии *транс*-1-фенилпропена с нитрозоалкенами наблюдается образование обоих региоизомеров с низкой селективностью. Введение электронодонорной метоксигруппы в *пара*-положение *транс*-1-фенилпропена заметно повышает региоселективность; при этом преимущественно образуются региоизомеры, содержащие арильный заместитель в положении 6.¹⁴

Если одним из заместителей при связи C=C 1,2-дизамещенных олефинов являются группы OR или NR_2 , то в результате циклоприсоединения к нитрозоалкенам всегда образуются соответственно 6-алкокси(силилокси-) или 6-диалкиламино(дисилиламино)-замещенные 1,2-оксазины.^{117, 120, 139–144} Универсальный характер циклоприсоединения нитрозоалкенов к виниловым эфирам и сенаминам в сочетании с высокой региоселективностью стимулировали исследование синтетического потенциала продуктов реакции — 5,6-дигидро-4H-1,2-оксазинов, содержащих в положении 6 группы OR или NR_2 .^{93, 107, 117, 118, 138–140, 145–152}

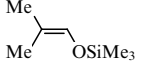
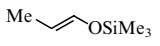
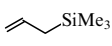
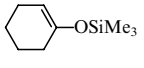
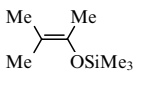
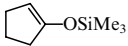
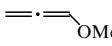
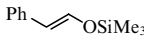
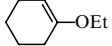
Примечательно, что аллилсиланы оказались удобными олефиновыми компонентами для [4 + 2]-циклоприсоединения к нитрозоалкенам (подобным же образом реагирует трибутилаллилстаннан¹²⁰). Реакция проходит с высокой региоселективностью и образуются 6-(1-триметилсилилалкил)замещенные 1,2-оксазины,^{120, 153, 154} которые оказались весьма перспективными объектами для стереоселективной модификации оксазинового цикла,¹⁵⁵ а также удобными исходными веществами для синтеза γ,δ -непредельных кетон и аминов.^{120, 153–155}

Авторы работы¹⁶ методом конкурентных реакций установили, что при увеличении электронодонорного характера заместителей при связи C=C увеличивается скорость [4 + 2]-циклоприсоединения алкенов к 3-нитробутил-3-ен-2-ону (**1m**); исследованные олефины можно расположить в следующий ряд:



Рейсиг и соавт.¹²⁸ изучили более детально относительную реакционную способность различных алкенов, преиму-

шественно триметилсилиловых эфиров енолов, выбрав в качестве модельного нитрозоалкена 1-фенил-1-нитрозоэтилен (**II**).¹²⁸ Для различных алкенов получены следующие значения относительных констант скорости (k) циклоприсоединения к 1-фенил-1-нитрозоэтилену:^{128, 156}

Алкен	k	Алкен	k
	17		0.33
	11.5		0.2
	8.5		0.19
	3.5		0.13
	2.2		0.11
	1.2		0.09
	1.0		< 0.01
	0.95		
	0.6		

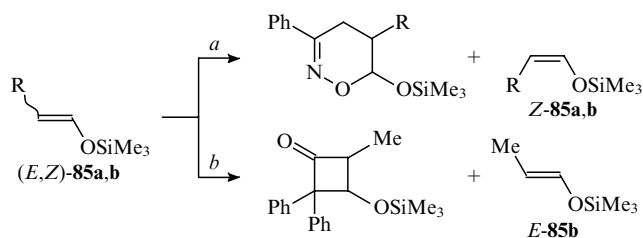
(R = Prⁱ, Ph, Bu^t)

Как видно из значений k , группа EtO обладает большей активирующей способностью по сравнению с группой Me₃SiO. Следует также отметить очень низкую реакционную способность 1,1-дизамещенных триметилсилиловых эфиров енолов по сравнению с 1,2-дизамещенными. Например, относительная активность *E*-(1-триметилсилилокси)пропена в ~100 раз выше, чем (2-триметилсилилокси)пропена, а силиловые эфиры енолов, содержащие в α -положении Prⁱ, Ph или Bu^t-группы не реагируют с нитрозоалкеном **II** вообще. Отсутствие реакции в последнем случае, вызванное пространственным влиянием заместителей, косвенно подтверждает согласованный характер [4 + 2]-циклоприсоединения нитрозоалкена. Если бы имел место постадийный механизм, то именно эти заместители были бы способны эффективно стабилизировать положительный заряд или радикальный центр в интермедиате.¹²⁸

Следует отметить существенно более высокую реакционную способность *E*-изомеров виниловых эфиров по сравнению с *Z*-изомерами.¹²⁸ Соотношения скоростей реакции ($k(E)/k(Z)$) для *E* и *Z*-изомеров имеют следующие значения:

Соединение	Соотношение $k(E)/k(Z)$
MeCH=CHOSiMe ₃	26
Pr ⁱ CH=CHOSiMe ₃	25
PhCH=CHOSiMe ₃	> 50
Me ₃ SiOCH=CHOSiMe ₃	> 50
MeCH=CHOEt	6

Эта особенность нашла применение при разработке элегантного метода кинетического разделения смесей *E*- и *Z*-изомеров триметилсилилвиниловых эфиров,¹⁵⁷ в основе которого лежит различие в скорости циклоприсоединения к 1-фенил-1-нитрозоэтилену (**II**) и к дифенилкетену.¹⁵⁷ Генерируемый *in situ* 1-фенил-1-нитрозоэтилен **II** селективно реагирует с *E*-изомерами силиловых эфиров **85a,b**, а дифенилкетен — с *Z*-изомерами, что приводит к обогащению исходных смесей триметилсилиленолятов непрореагировавшими изомерами.

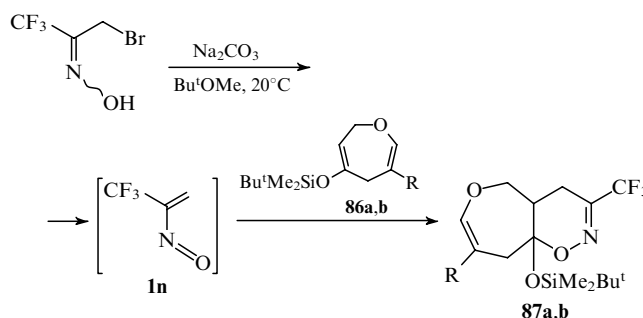


R = Me (a), Ph (b);

a)  ClCH₂, Na₂CO₃, Et₂O; b) Ph₂C=C=O.

Соединение	<i>E</i> - 85a	<i>Z</i> - 85a	<i>Z</i> - 85b
Выход, %	66	43	99
Степень обогащения, %	> 98	> 99	> 99

Хотя в общем случае алкиловые эфиры енолов более реакционноспособны по отношению к нитрозоалкенам, чем силиловые эфиры,¹²⁸ при взаимодействии дигидрооксепинов **86a,b** с нитрозоалкеном **II** единственными продуктами реакции являются конденсированные 1,2-оксазины **87a,b**. Для объяснения такого неожиданного результата сделано предположение, что конформационные особенности дигидрооксепинового кольца препятствуют эффективному перекрыванию неподеленных электронных пар эндоциклического атома кислорода с двойной связью C(5) = C(6), в результате чего связь C(2) = C(3) оказывается более активированной.¹⁵⁸



R = H (a), R = Me (b).

Высокая стереоспецифичность реакций циклоприсоединения является подтверждением согласованного механизма. Было надежно установлено, что наблюдаемое в ряде случаев образование смеси *цис*- и *транс*-1,2-оксазинов из *цис*-олефинов обусловлено наличием примесей *транс*-изомеров в исходных олефинах. Поскольку скорость циклоприсоединения нитрозоалкенов к *транс*-изомерам существенно выше, а обычная экспериментальная процедура предполагает использование большого избытка олефина, содержание *транс*-замещенных 1,2-оксазинов в продуктах реакции может быть значительным.^{14, 16, 17, 128}

Нитрозоалкены типа **1** при R¹ = R² = H крайне нестабильны (см. табл. 1), в связи с чем практически невозможно оценить их относительную реакционную способность, однако некоторые качественные выводы все же были сделаны.

Например, при циклоприсоединении к алкенам 1-(4-нитрофенил)-1-нитрозоэтилен (**IV**) в целом давал лучшие выходы продуктов по сравнению с 1-фенил-1-нитрозоэтиленом (**II**). На этом основании сделан вывод о его более высокой реакционной способности.¹⁴ Более активный 3-нитробут-3-ен-2-он (**Im**) образует аддукты с циклогексеном и бензофураном, а этил- α -нитрозоакрилат (**Ir**) не реагирует с этими соединениями, отражая, тем самым, общую тенденцию понижения реакционной способности при замене ацетильного заместителя на CO₂Et.¹⁶ Как уже отмечалось, пространственно затрудненные алкены типа CH₂=C(R)OSiMe₃ (R = Prⁱ, Ph, Bu^t) не реагируют с 1-фенил-1-нитрозоэтиленом

(II) и этил- α -нитрозоакрилатом,^{120, 128} однако более реакционноспособный 1,1,1-трифтор-2-нитропропен (**1n**) образует с этими алкенами циклоаддукты, правда, с низкими выходами.¹⁷ Более высокая реакционная способность нитрозоалкена **1n** по сравнению с 1-фенил-1-нитрозоэтиленом **II** подтверждена также MNDO-расчетами.¹⁷

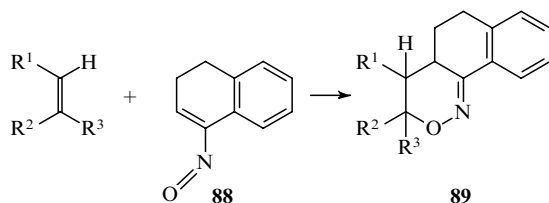
Нитрозоэтилен,¹⁸ 2-нитропропен^{8, 120} и некоторые другие 1-алкилнитрозоэтилены¹²⁰ даже с наиболее активными диенофилами — циклопентадиеном и этилвиниловым эфиром — либо образуют циклоаддукты с очень низкими выходами, либо не реагируют вообще.

Недавно проведены расчеты некоторых реакций циклоприсоединения нитрозокетена¹⁵⁹ и нитрозоэтилена.^{160, 161}

Примечательно, что трихлорнитрозоэтилен (**1s**) способен легко реагировать как сопряженный гетеродиен с различными алкенами,¹⁶² хотя по отношению к сопряженным диенам он, как уже было упомянуто, проявляет свойства ярко выраженного гетеродиенофила.

Показано, что в реакциях 1-фенил-1-нитрозоэтилена (**II**) с норборненом и норборнадиеном образуются преимущественно *экзо*-аддукты.¹²⁰

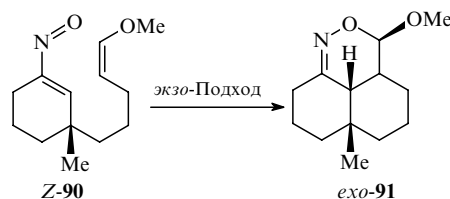
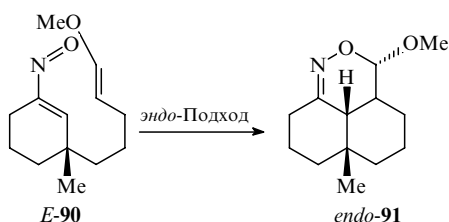
В работе¹²⁸ исследована диастереоселективность циклоприсоединения олефинов к 3,4-дигидро-1-нитрозоафталину **88**.



Соотношение <i>exo</i> - 89 : <i>endo</i> - 89	R ¹	R ²	R ³
> 97 : 3	H	H	OSiMe ₃
64 : 36	Me	H	OSiMe ₃
18 : 82	(CH ₂) ₃		OSiMe ₃
1 : 1	H	H	CH ₂ SiMe ₃

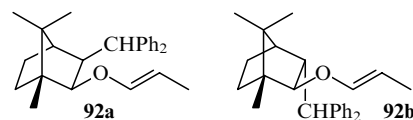
Оказалось, что триметилсилилоксиэтилен образует почти исключительно *экзо*-аддукт. Введение одного или двух алкильных заместителей к двойной связи приводит к возрастанию доли *эндо*-аддукта. В продукте реакции 1-триметилсилилоксициклопентена доминирует *эндо*-аддукт **89**. Очевидно, в этом случае *экзо*-подход в переходном состоянии оказывается стерически затруднен. Для метоксиаллена стерические препятствия *экзо*-подходу оказываются несущественными, в результате чего этот алкен, также как и триметилсилилоксиэтилен образует преимущественно *экзо*-аддукт (соотношение *экзо* : *эндо* = 92 : 8).¹³¹ Низкую диастереоселективность в реакции с 3,4-дигидро-1-нитрозоафталином **88** аллилтриметилсилана по сравнению с триметилсилилоксиэтиленом авторы¹²⁸ объясняют различием реакционных конформаций этих молекул.

В работе²⁰ исследовано внутримолекулярное [4 + 2]-циклоприсоединение фрагмента нитрозоалкена к фрагменту винилового эфира в соединении **90**. Из эквимольной смеси исходных *E*- и *Z*-изомеров **90** образуется смесь *эндо*- и *экзо*-аддуктов **91** в соотношении 3.4 : 1 (общий выход 35%). На основании этих данных сделан вывод о предпочтительности *эндо*-подхода.

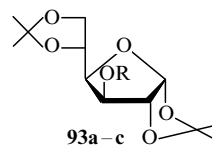


Однако истинной причиной такой селективности, по нашему мнению, является существенно более низкая реакционная способность *Z*-олефинового фрагмента по сравнению с *E*-фрагментом.

В работе¹⁶³ нитрозоалкены были впервые использованы в энантиоселективном синтезе. При изучении [4 + 2]-циклоприсоединения к оптически активным виниловым эфирам, имеющим различные оптически активные фрагменты и алкенильные остатки, было установлено, что наиболее высокий диастереомерный избыток (до 90%) наблюдается для реакции 1-фенил-1-нитрозоэтилена (**II**) с изомерными объемными норборановыми производными **92a, b**.¹⁶³



В результате дальнейших исследований авторы¹⁶⁴ обнаружили, что наиболее универсальным оптически активным фрагментом является легкодоступный диацетонглюкозильный. Соединения общей формулы **93**, где R — различные алкенильные группы (в том числе и алленильная), обеспечивают хорошие диастереомерные выходы в реакциях [4 + 2]-циклоприсоединения к терминальным нитрозоалкенам.



R = CH = CHMe (*E*, *Z*) (a); CH = CMe₂ (b); CH = C = CH₂ (c).

Совокупность изложенных выше особенностей циклоприсоединения нитрозоалкенов к олефинам формирует достаточно ясное представление об этом процессе как о согласованной реакции Дильса–Альдера с обращенными электронными требованиями.^{165–168} Это представление, впервые предложенное Джилкристом,^{3, 14} основано на рассмотрении взаимодействия низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) нитрозоалкена как электроноакцепторного сопряженного гетеродиена и высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) олефина как электронодонорного диенофила. Региоселективность реакции определяется величинами орбитальных коэффициентов атомов для ВЗМО олефина (наибольший коэффициент на атоме β -C) и для НСМО нитрозоалкена (наибольший коэффициент также на атоме β -C) (рис. 1); чем больше величины этих коэффициентов, тем выше скорость циклоприсоединения.

Следует подчеркнуть, что пока не обнаружено каких-либо примеров участия нитрозоалкенов в реакциях

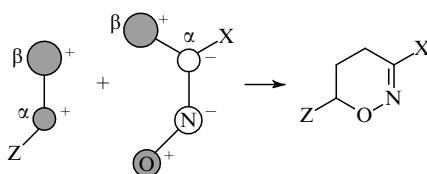


Рис. 1. Представление взаимодействия нитрозоалкенов с олефинами с точки зрения МО LKAO.^{3, 14}

Дильса–Альдера обычного типа; попытки циклоприсоединения к алкенам с электрооакцепторными заместителями^{16, 137} оказались безуспешными.

Целесообразно систематизировать имеющиеся аргументы в пользу согласованного механизма циклоприсоединения нитрозоалкенов к олефинам:

а) отсутствие каких-либо свидетельств образования долгоживущих дипольных¹⁴ или дирадикальных¹²⁸ интермедиатов;

б) высокая стереоспецифичность процесса;

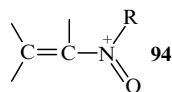
в) существенное различие относительных констант скоростей реакций циклоприсоединения для *E*- и *Z*-изомеров олефинов;

г) значительное уменьшение скоростей циклоприсоединения к олефинам типа $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{OSiMe}_3$;

д) отсутствие каких-либо перегруппировок в процессах циклоприсоединения к напряженным алкенам: норборнадиену,¹²⁰ норборнену^{120, 128, 156} и бензвалену.^{128, 156}

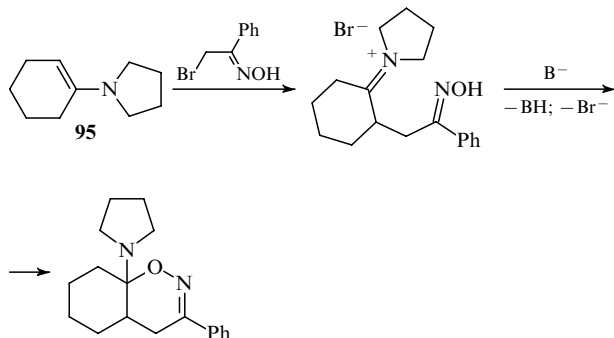
При более детальном рассмотрении особенностей механизма отмечалось,¹²⁸ что несмотря на согласованный характер, переходное состояние может быть несимметричным, в частности, образование связи C–C может происходить быстрее, чем образование связи C–O, что подтверждается расчетами методом PM3. По мнению авторов работы¹³¹, в экстремальных случаях реакция может проходить по двухстадийному механизму через промежуточное образование 1,6-циктер-ионных интермедиатов. Так происходит, например, циклоприсоединение 1-фенил-1-нитрозоэтилена (**II**) к сильно стерически затрудненному 1-метокси-1-(дифенилгидроксиметил)-1,2-пропадиену.¹³¹

Ближайшими аналогами нитрозоалкенов в реакциях [4 + 2]-циклоприсоединения являются винилнитрозоновые катионы **94**^{169–172} и сопряженные нитроалкены.^{173–177}

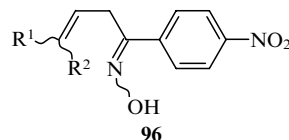


Диапазон реакций циклоприсоединения нитрозоалкенов к связям $\text{C}=\text{C}$, вероятно, не исчерпывается изложенным выше материалом. Так, Джилкрист и соавт.^{18, 93} полагают, что взаимодействие α -галогеноксидов с енаминами в присутствии Na_2CO_3 проходит через генерирование и последующее [4 + 2]-циклоприсоединение нитрозоалкенов к электронобогащенным связям $\text{C}=\text{C}$.^{18, 93}

Вместе с тем алкилирование енаминов α -бромоксимами^{152, 152} в отсутствие оснований следует, по-видимому, рассматривать как прямое $\text{S}_{\text{N}}2$ замещение брома, поскольку промежуточные имониевые соли можно выделить. Их строение установлено с помощью ИК-, УФ- и ЯМР ^1H -спектроскопии.¹⁵¹ Показано, что при обработке основаниями имониевые соли циклизуются в 6-(*N,N*-диалкиламино)-5,6-дигидро-4*H*-1,2-оксазины. Эта последовательность реакций рассмотрена ниже на примере алкилирования 1-пирролидиноциклогексена **95** α -бромацетофеноноксидом.¹⁵¹



[4 + 2]-Циклоприсоединение нитрозоалкенов может сопровождаться образованием побочных продуктов. Так, в реакциях 1-(*n*-нитрофенил)-1-нитрозоэтилена со стирилом, α -метил- и α -фенилстиролом наряду с 1,2-оксазинами образуются β, γ -непредельные оксиды **96**¹⁴ (о получении аналогичных продуктов сообщалось в работе¹⁵²).



$\text{R}^1 = \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{H, Me, Ph}; \text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Ph}.$

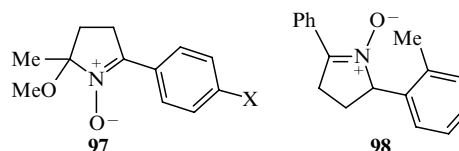
в. Реакции [3 + 2]-циклоприсоединения нитрозоалкенов к олефинам

[4 + 2]-Циклоприсоединение 1-фенил-1-нитрозоэтилена (**II**) и 1-(*n*-нитрофенил)-1-нитрозоэтилена (**Iv**) к 2-метоксипропену с образованием соответствующих 1,2-оксазинов сопровождается [3 + 2]-циклоприсоединением, в результате которого в качестве минорных продуктов получают циклические нитроны **97**¹⁴ (см. также раздел IV.2, соединение **76**). Специальными экспериментами было показано, что соотношение [4 + 2]- и [3 + 2]-циклоаддуктов не зависит от *E*- или *Z*-конфигурации предшествующих нитрозоалкенам α -бром-оксидов.¹⁴

По мнению Джилкриста,³ если [3 + 2]-циклоприсоединение имеет согласованный характер, то необходимо образование такой реакционной конформации нитрозоалкена, в которой неподеленная пара атома азота нитрозогруппы находилась бы в плоскости, параллельной плоскости $\pi_{\text{C}=\text{C}}$ связи по типу 1,3-диполя (рис. 2).

В то же время авторы¹⁴ отметили, что минорные продукты **96** и **97** образуются в тех случаях, когда возможные дипольные интермедиаты особенно хорошо стабилизированы. Однако соотношение продуктов в обоих случаях оказалось нечувствительным к увеличению полярности растворителя.¹⁴

В результате [3 + 2]-циклоприсоединения 1-фенил-1-нитрозоэтилена (**II**) к *o*-метилстиролу образуется нитрон **98**.¹⁷⁸



$\text{X} = \text{H, NO}_2.$

Рассмотренная в этом разделе реакция нитрозоалкенов похожа на известное [3 + 2]-циклоприсоединение азидов к кратным связям.¹⁷⁹

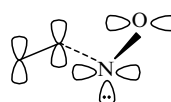
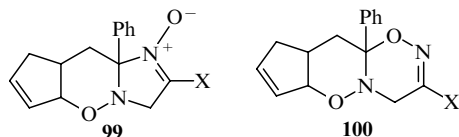


Рис. 2. Конформация нитрозоалкена при [3 + 2]-циклоприсоединении.

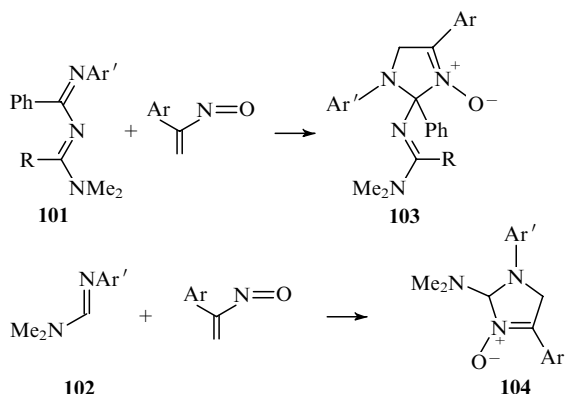
г. Нитрозоалкены в реакциях циклоприсоединения к связям $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{S}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$

Реакции [4 + 2]-циклоприсоединения нитрозоалкенов представляют собой общий метод функционализации олефинов. Однако циклоприсоединение к нитрозоалкенам не ограничивается участием двойных углерод–углеродных связей. Нит-

розоалкены способны присоединяться к связям C=N некоторых циклических 1,2-оксазинов, образуя нитроны **99**^{119,180} (см. также раздел IV.2, соединение **77**) и конденсированные 1,2,5-оксадиазины **100**¹⁸¹ с выходами от низких до умеренных. Эта реакция не является общей для оксиминового фрагмента.¹⁸⁰

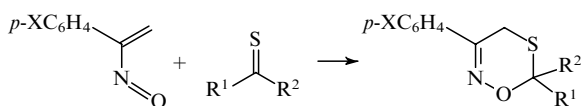


Недавно было показано, что нитрозоалкены гладко реагируют с амидами типа **101** и **102** по схеме [3 + 2]-циклоприсоединения, образуя соответствующие имидазолин-N-оксиды **103** и **104**.¹⁸²



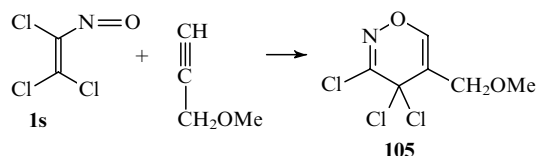
Реакция имеет общий характер и проходит, по мнению авторов¹⁸¹, через промежуточное образование стабилизированного дипольного интермедиата.

Описано использование связи C=S тиокарбонильных соединений как гетеродиенофильной 2π-компоненты в реакциях [4 + 2]-циклоприсоединения к замещенным α-нитрозо-стиролам.¹⁸² Подобным образом взаимодействует с Ph₂C=S трихлорнитрозоэтилен (**1s**).¹⁶²



X = H, OMe, NO₂; R¹, R² = Ar, PhS, R₃Si.

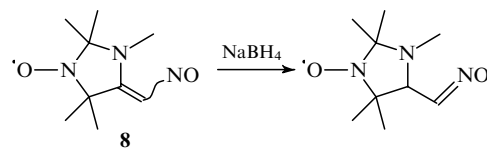
Трихлорнитрозоэтилен способен реагировать с метилпропаргильным эфиром, образуя 4H-1,2-оксазин **105**,¹⁶² в то время как попытки вовлечения различных алкинов в реакцию циклоприсоединения к нитрозоалкенам типа CH₂=C(R)NO оказались безуспешными.^{3,17,120}



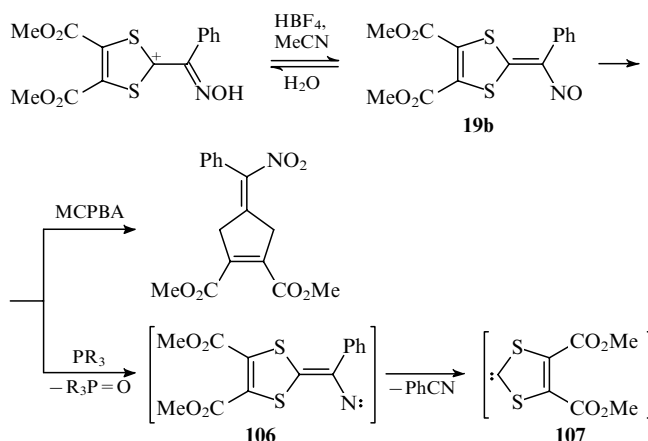
4. Другие реакции

Химия нитрозоалкенов практически исчерпывается изложенным выше материалом. В настоящий момент не имеется достоверных данных о реакциях радикального присоединения или о еновых реакциях, которые являются общими для других типов нитрозосоединений **19b**. Можно лишь добавить, что 1-нитрозоциклогексен **1f**¹⁰ и трифторнитрозоэтилен **1a**⁵ способны к электрофильному присоединению. Наблюдалось присоединение HCl к некоторым нитрозоалкенам.¹⁰ Трифторнитрозоэтилен **1a** способен полимеризовать-

ся в растворе по радикальному механизму.⁵ Восстановление нитрозоалкена **8** NaBH₄ приводит к соответствующему оксиму.



Для нитрозофульвена **19b** описано обратимое O-протонирование, окисление под действием м-хлорпероксибензойной кислоты до нитрофульвена, а также дезоксигенирование третичными фосфинами с последующей быстрой фрагментацией промежуточного нитрена **106** и генерированием карбена **107**.⁴⁶



MCPBA = 3-ClC₆H₄COOH.

Нитрозоалкены (нитрозодитиофульвены и нитрозодиселенафульвены) образуют координационные соединения с PdCl₂.¹⁸³

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-03-32472).

Литература

1. J. Miller, J. Parker. *Aust. J. Chem.*, **11**, 302 (1958)
2. Т. Дж. де Бур, И. П. Диркс. В кн. *Химия нитро- и нитрозогрупп*. Т. I. (Под ред. Г. Фойера). Мир, Москва, 1972. С. 375
3. T. L. Gilchrist. *Chem. Soc. Rev.*, **12**, 53 (1983)
4. G. Mathaopoulos. *Berichte*, **31**, 2396 (1898)
5. C. E. Griffin, R. N. Haszeldine. *J. Chem. Soc.*, 1398 (1960)
6. W. Hobold, U. Prietz, W. Pritzkow. *J. Prakt. Chem.*, **311**, 260 (1969)
7. K. Wieser, A. Berndt. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **14**, 70 (1975)
8. E. Francotte, R. Merenyi, B. Vandenbulcke-Coyette, H. G. Viehe. *Helv. Chim. Acta*, **64**, 1208 (1981)
9. В. Ф. Миронов, Л. М. Бурнаева, В. И. Поткин, Е. Н. Офицеров, И. В. Коновалова. *Журн. общ. химии*, **63**, 2237 (1993)
10. P. Ciattoni, L. Rivolta. *Chim. Ind. (Milan)*, **49**, 1186 (1967)
11. A. Dornow, H. D. Jordan. *Chem. Ber.*, **94**, 76 (1961)
12. P. Bravo, C. Ticozzi. *Gazz. Chim. Ital.*, **105**, 91 (1975)
13. T. Sakaizumi, A. Usami, H. Satoh, O. Ohashi, I. Yamaguchi. *J. Mol. Spectrosc.*, **164**, 536 (1994); *Chem. Abstr.*, **120**, 269298 (1994)
14. D. E. Davies, T. L. Gilchrist, T. G. Roberts. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1275 (1983)
15. J. H. Smith, J. H. Heidema, E. T. Kaiser. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 9276 (1972)
16. T. L. Gilchrist, T. G. Roberts. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1283 (1983)
17. R. Zimmer, H.-U. Reissig. *J. Org. Chem.*, **57**, 339 (1992)
18. R. Faragher, T. L. Gilchrist. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 249 (1979)

19. S.E.Denmark, M.S.Dappen. *J. Org. Chem.*, **49**, 798 (1984)
20. S.E.Denmark, M.S.Dappen, J.A.Sternberg. *J. Org. Chem.*, **49**, 4741 (1984)
21. A.Silveira, S.K.Satra. *J. Org. Chem.*, **44**, 873 (1979)
22. P.Blumbergs, C.B.Thanawalla, A.B.Ash, C.N.Lieske, G.M.Steinberg. *J. Org. Chem.*, **36**, 2023 (1971)
23. A.Dornow, H.D.Jordan, A.Müller. *Chem. Ber.*, **94**, 67 (1961)
24. L.J.Beckam, W.A.Fessler, M.A.Kise. *Chem. Rev.*, **48**, 319 (1951)
25. П.П.Кадзьяускас, Н.С.Зефилов. *Успехи химии*, **37**, 1243 (1968)
26. W.A.Tilden, W.A.Shenstone. *J. Chem. Soc.*, **31**, 554 (1877)
27. К.А.Оглоблин, А.А.Потехин. *Журн. общ. химии*, **34**, 2688 (1964)
28. К.А.Оглоблин, А.А.Потехин. *Журн. орг. химии*, **1**, 1352 (1965)
29. К.А.Оглоблин, В.П.Семенов. *Журн. орг. химии*, **1**, 1361 (1965)
30. Л.Б.Володарский, В.А.Резников, В.С.Кобрин. *Журн. орг. химии*, **15**, 415 (1979)
31. M.Anger mann, J.Beger, G.Collin, A.Ebenroth, R.Hellmig, H.Lunkwitz, P.Pabst, U.Prietz, W.Pritzkow, H.Schaefer, R.Siedler, R.Weller. *Wiss. Z. Tech. Hochsch. Chem. Leuna-Merseburg*, **8**, 187 (1966)
32. R.U.Lemieux, T.L.Nagabhushan, I.K.O'Neill. *Tetrahedron Lett.*, 1909 (1964)
33. W.Pritzkow, H.Schaefer, P.Pabst, A.Ebenroth, J.Beger. *J. Prakt. Chem.*, **29**, 123 (1965)
34. P.Bravo, G.Gaudiano, C.Ticozzi, A.Umani-Ronchi. *Gazz. Chim. Ital.*, **99**, 549 (1969)
35. W.Kisan, W.Pritzkow. *J. Prakt. Chem.*, **320**, 59 (1978)
36. E.J.Corey, L.S.Melvin, M.F.Haslanger. *Tetrahedron Lett.*, **16**, 3117 (1975)
37. H.G.Corkins, L.Storace, E.R.Osgood. *Tetrahedron Lett.*, **20**, 2025 (1980)
38. A.G.Sherwood, H.E.Gunning. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3506 (1963)
39. J.-M.Surzur, C.Dupuy, M.P.Bertrand, R.Nougier. *J. Org. Chem.*, **37**, 2782 (1972)
40. E.W.Colvin, A.D.Robertson, D.Seebach, A.K.Beck. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 952 (1981)
41. В.М.Даниленко. Дисс. канд. хим. наук, ИОХ РАН, Москва, 1992
42. В.М.Даниленко, С.Л.Иоффе, Ю.А.Стреленко, В.А.Тартаковский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2399 (1986)
43. В.М.Даниленко, С.Л.Иоффе, Ю.А.Стреленко, Н.Ф.Карпенко, А.В.Калинин, В.А.Тартаковский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2638 (1987)
44. В.М.Даниленко, Ю.А.Стреленко, Н.Ф.Карпенко, С.Л.Иоффе, В.А.Тартаковский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1212 (1989)
45. S.L.Ioffe, I.M.Lyapkalo, A.A.Tishkov, V.M.Danilenko, Yu.A.Strelenko, V.A.Tartakovsky. *Tetrahedron*, **53**, 13085 (1997)
46. M.V.Lakshmikantham, M.P.Cava. *J. Org. Chem.*, **46**, 3246 (1981)
47. M.V.Lakshmikantham, Y.A.Jackson, M.P.Cava. *J. Org. Chem.*, **53**, 3529 (1988)
48. M.V.Lakshmikantham, M.P.Cava, M.Albeck, L.Engman, F.Wudl, E.Aharon-Shalom. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 828 (1981)
49. R.J.S.Beer, D.Cartwright, R.J.Gait, R.A.W.Johnstone, S.D.Ward. *Chem. Commun.*, 688 (1968)
50. R.J.S.Beer, D.Cartwright, R.J.Gait, D.Harris. *J. Chem. Soc.*, C, 963 (1971)
51. R.J.S.Beer, R.J.Gait. *Chem. Commun.*, 328 (1970)
52. R.A.Abramovitch, B.W.Cue. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1478 (1976)
53. R.A.Abramovitch, I.Shinkai, B.W.Cue, F.A.Ragan, J.L.Atwood. *J. Heterocycl. Chem.*, **13**, 415 (1976)
54. R.A.Abramovitch, C.Dupuy. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 36 (1981)
55. J.P.Dirlam, B.W.Cue, K.J.Gombatz. *J. Org. Chem.*, **43**, 76 (1978)
56. S.Ranganathan, B.B.Singh, C.S.Panda. *Tetrahedron*, **33**, 2415 (1977)
57. D.E.Davies, T.L.Gilchrist. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1479 (1983)
58. P.Bravo, G.Gaudiano, A.Umani-Ronchi. *Gazz. Chim. Ital.*, **97**, 1664 (1967)
59. Y.Hayashi, T.Watanabe, R.Oda. *Tetrahedron Lett.*, 605 (1970)
60. R.Faragher, T.L.Gilchrist. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1196 (1977)
61. P.Bravo, G.Gaudiano, P.P.Ponti, C.Ticozzi. *Tetrahedron*, **28**, 3845 (1972)
62. M.Siddiqui, F.Ahmad, S.Osman. *J. Chem. Res. (S)*, 186 (1984)
63. A.C.Veronese, G.Vecchiati, S.Sferra, P.Orlandini. *Synthesis*, 300 (1985)
64. A.C.Veronese, G.Cavicchioni, P.Scrimin, G.Vecchiati, V.Bortolasi. *Gazz. Chim. Ital.*, **112**, 319 (1982)
65. G.L'abbe, L.Bastin, W.Dehaen, P.Delbeke, S.Toppet. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1755 (1992)
66. S.Kaufmann, L.Tokes, J.W.Murphy, P.Crabbe. *J. Org. Chem.*, **34**, 1618 (1969)
67. H.Egsgaard, L.Carlsen. *J. Chem. Res. (S)*, 18 (1987); *Chem. Abstr.*, **107**, 175456 (1987)
68. D.Seebach, R.Henning, J.Gonnermann. *Chem. Ber.*, **112**, 234 (1979)
69. H.Feger, G.Simchen. *Liebigs Ann. Chem.*, 1456 (1986)
70. A.D.Dilman, A.A.Tishkov, I.M.Lyapkalo, S.L.Ioffe, Yu.A.Strelenko, V.A.Tartakovsky. *Synthesis*, 181 (1998)
71. S.K.Mukerji, K.B.G.Torrsell. *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **35**, 643 (1981)
72. Ч.Н.П.Рao, К.Н.Бхаскар. В кн. *Химия нитро- и нитрозогрупп. Т.1.* (Под ред. Г.Фойера). Мир, Москва, 1972. С. 101
73. M.Kwiatkowski, E.Kwiatkowski, A.Olechnowicz, D.M.Ho, E.Deutsch. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2497 (1990)
74. K.I.G.Reid, I.C.Paul. *Chem. Commun.*, 329 (1970)
75. P.L.Johnson, I.C.Paul. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 781 (1969)
76. I.C.Paul, P.L.Johnson, K.I.G.Reid. *J. Chem. Soc., B*, 946 (1971)
77. J.P.De Barbeyrac, D.Gonbeau, G.Pfister-Guillouzo. *J. Mol. Struct.*, **16**, 103 (1973)
78. G.L'abbe, L.Bastin, W.Dehaen, L.Van Meervelt, J.Feneau-Dupont, J.P.Declercq. *J. Heterocycl. Chem.*, **29**, 1757 (1992)
79. G.L'abbe, P.Delbeke, L.Bastin, W.Dehaen, S.Toppet. *J. Heterocycl. Chem.*, **30**, 301 (1993)
80. R.J.S.Beer, R.A.W.Johnstone, M.Mak. *J. Chem. Res. (S)*, 282 (1978)
81. V.Bhujle, U.P.Wild, H.Baumann, G.Wagniere. *Tetrahedron*, **32**, 467 (1976)
82. C.Sarasola, F.P.Cossio, J.M.Ugalde. *Can. J. Chem.*, **68**, 762 (1990); *Chem. Abstr.*, **113**, 114404 (1990)
83. J.M.Ugalde. *THEOCHEM*, **90**, 167 (1992); *Chem. Abstr.*, **117**, 69296 (1992)
84. T.L.Gilchrist, C.J.Harris, F.D.King, M.E.Peek, C.W.Rees. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2161 (1976)
85. T.L.Gilchrist, W.Stretch, E.J.T.Chrysal. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2235 (1987)
86. С.А.Шевелев, В.И.Ерашко, А.А.Файнзильберг. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2725 (1976)
87. M.Masaki, K.Fukui, M.Ohta. *J. Org. Chem.*, **32**, 3564 (1967)
88. G.Gaudiano, R.Mondelli, P.P.Ponti, C.Ticozzi, A.Umani-Ronchi. *J. Org. Chem.*, **33**, 4431 (1968)
89. M.Masaki, M.Ohta. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **36**, 922, 1177 (1963)
90. H.Korten, R.Scholl. *Berichte*, **34**, 1901 (1901)
91. M.Masaki, M.Sugiyama, S.Tayama, M.Ohta. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 2745 (1966)
92. M.Sugiyama, M.Masaki, M.Ohta. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 2517 (1966)
93. T.L.Gilchrist, D.A.Lingham, T.G.Roberts. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1089 (1979)
94. M.Ohno, S.Torimitsu, N.Naruse, M.Okamoto, I.Sakai. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 1129 (1966)
95. M.Ohno, N.Naruse, S.Torimitsu, M.Okamoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 1119 (1966)
96. H.Lerche, J.Treiber, T.Severin. *Chem. Ber.*, **113**, 2796 (1980)
97. T.Sandmeyer. *Helv. Chim. Acta*, **2**, 234 (1919)
98. A.Dornow, H.-H.Marquardt, H.Pauksch. *Chem. Ber.*, **97**, 2165 (1964)
99. E.J.Corey, M.Petrzilka, Y.Ueda. *Helv. Chim. Acta*, **60**, 2294 (1977)
100. W.Oppolzer, M.Petrzilka, K.Battig. *Helv. Chim. Acta*, **60**, 2964 (1977)
101. W.Oppolzer, K.Battig, T.Hudlicky. *Tetrahedron*, **37**, 4359 (1981)
102. V.Sprio, P.Madonia. *Ann. Chim. (Rome)*, **50**, 1627 (1960)
103. R.Ramasseul, A.Rassat. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4330 (1970)
104. V.Sprio, G.C.Vaccaro. *Ann. Chim. (Rome)*, **49**, 2075 (1959)
105. V.Sprio, J.Fabra. *Ann. Chim. (Rome)*, **50**, 1635 (1960)
106. M.Ohno, N.Naruse. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 1125 (1966)
107. T.L.Gilchrist, G.M.Iskander, A.K.Yagoub. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 696 (1981)
108. T.L.Gilchrist, A.Lemos. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1391 (1993)

109. T.L.Gilchrist, A.Lemos. *Tetrahedron*, **48**, 7662 (1992)
110. H.C.J.Ottenheijm, R.Plate, J.H.Noordick, D.M.Herscheid. *J. Org. Chem.*, **47**, 2147 (1982)
111. R.Plate, R.J.F.Nivard, H.C.J.Ottenheijm. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2473 (1987)
112. J.P.Li, K.A.Newlander, T.O.Yellin. *Synthesis*, 73 (1988)
113. R.Plate, H.C.J.Ottenheijm, R.J.F.Nivard. *J. Org. Chem.*, **49**, 540 (1984)
114. R.Plate, A.W.G.Theunisse, H.C.J.Ottenheijm. *J. Org. Chem.*, **52**, 370 (1987)
115. R.Plate, H.C.J.Ottenheijm. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 3755 (1986)
116. T.L.Gilchrist, D.Hughes, W.Stretch. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2505 (1987)
117. E.J.T.Chrystal, T.L.Gilchrist, W.Stretch. *J. Chem. Res. (S)*, 180 (1987)
118. R.Faragher, T.L.Gilchrist. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 258 (1979)
119. K.Beck, S.Hunig. *Angew. Chem.*, **99**, 694 (1987)
120. C.Hippeli, H.-U.Reissig. *Liebigs Ann. Chem.*, 217 (1990)
121. Дж.Г.Бур. В кн. *Химия нитро- и нитрозогрупп. Т.1.* (Под ред. Г.Фойера). Мир, Москва, 1972, С. 200
122. G.W.Kirby. *Chem. Soc. Rev.*, **6**, 1 (1977)
123. J.Streith, A.Defoin. *Synthesis*, 1107 (1994)
124. E.Francotte, R.Merenyi, H.G.Viehe. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17**, 936 (1978)
125. K.H.Schulte-Elte, B.Willhalm, G.Ohloff. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **8**, 985 (1969)
126. W.R.Adams, D.J.Trecher. *Tetrahedron*, **27**, 2631 (1971)
127. H.G.Viehe, R.Merenyi, E.Francotte, M.Van Meerse, G.Germain, J.P.Declercq, J.Bodart-Gilmont. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2340 (1977)
128. H.-U.Reissig, C.Hippeli, T.Arnold. *Chem. Ber.*, **123**, 2403 (1990)
129. G.M.Iskander, V.S.Gulta. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1891 (1982)
130. R.Zimmer, H.-U.Reissig. *Angew. Chem.*, **100**, 1576 (1988)
131. R.Zimmer, H.-U.Reissig. *Liebigs Ann. Chem.*, 553 (1991)
132. C.Unger, R.Zimmer, H.-U.Reissig, E.-U.Wurthwein. *Chem. Ber.*, **124**, 2279 (1991)
133. R.Zimmer, H.-U.Reissig. *Synthesis*, 908 (1989)
134. R.Zimmer, M.Hoffmann, H.-U.Reissig. *Chem. Ber.*, **125**, 2243 (1992)
135. R.Zimmer, H.-U.Reissig, H.J.Linder. *Liebigs Ann. Chem.*, 621 (1992)
136. R.Zimmer, K.Homann, H.-U.Reissig. *Liebigs Ann. Chem.*, 1155 (1993)
137. G.Just, W.Zehetner. *Chem. Commun.*, 81 (1971)
138. T.L.Gilchrist, T.G.Roberts. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1090 (1979)
139. T.L.Gilchrist, G.M.Iskander, A.K.Yagoub. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2769 (1985)
140. T.L.Gilchrist, J.R.Moxey, A.K.Yagoub. *J. Chem. Res. (S)*, 357 (1987)
141. J.Angermann, K.Homann, H.-U.Reissig, R.Zimmer. *Synlett*, 1014 (1995)
142. K.Homann, R.Zimmer, H.-U.Reissig. *Heterocycles*, **40**, 531 (1995)
143. R.Henning, U.Lerch, H.Urbach. *Synthesis*, 265 (1989)
144. K.Paulini, H.-U.Reissig, P.Rademacher. *J. Prakt. Chem./Chem. Ztg.*, **337**, 209 (1995)
145. C.Hippeli, R.Zimmer, H.-U.Reissig. *Liebigs Ann. Chem.*, 469 (1990)
146. C.Hippeli, H.-U.Reissig. *Liebigs Ann. Chem.*, 475 (1990)
147. R.Zimmer, M.Collas, M.Roth, H.-U.Reissig. *Liebigs Ann. Chem.*, 709 (1992)
148. K.Paulini, H.-U.Reissig. *Chem. Ber.*, **127**, 685 (1994)
149. R.Zimmer, T.Arnold, K.Homann, H.-U.Reissig. *Synthesis*, 1050 (1994)
150. K.Paulini, A.Gerold, H.-U.Reissig. *Liebigs Ann.*, 667 (1995)
151. P.Bravo, G.Gaudiano, P.P.Ponti, A.Umani-Ronchi. *Tetrahedron*, **26**, 1315 (1970)
152. S.Nakanishi, Y.Shirai, K.Takahashi, Y.Otsuji. *Chem. Lett.*, 869 (1981)
153. S.Nakanishi, M.Higuchi, T.C.Flood. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 30 (1986)
154. C.Hippeli, H.-U.Reissig. *Synthesis*, 77 (1987)
155. H.-U.Reissig, C.Hippeli. *Chem. Ber.*, **124**, 115 (1991)
156. H.Henneberger. Ph.D. Thesis, University of Wursburg, 1981
157. C.Hippeli, N.Basso, F.Dammast, H.-U.Reissig. *Synthesis*, 26 (1990)
158. B.Hofmann, H.-U.Reissig. *Chem. Ber.*, **127**, 2337 (1994)
159. S.Ham, D.M.Birney. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 8113 (1994)
160. B.S.Jursic, Z.Zdravkovski. *J. Org. Chem.*, **60**, 3163 (1995)
161. D.Sperling, A.Mehlhorn, H.-U.Reissig, J.Fabian. *Liebigs Ann.*, 1615 (1996)
162. B.Ascherl, G.Kresze, J.L.Vaerman, B.Vandenbulcke-Coyette, H.G.Viehe. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **96**, 51 (1987)
163. T.Arnold, H.-U.Reissig. *Synlett*, 514 (1990)
164. T.Arnold, H.-U.Reissig. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 1033 (1992)
165. J.Sauer, H.Wiest. *Angew. Chem.*, **79**, 76 (1967)
166. D.L.Boger. *Tetrahedron*, **39**, 2869 (1983)
167. D.L.Boger. *Chem. Rev.*, **86**, 781 (1986)
168. D.L.Boger, S.M.Weinreb. *Hetero Diels – Alder Methodology in Organic Synthesis*. Academic Press, New York, 1987
169. U.M.Kempe, T.K.DasGupta, K.Blatt, P.Gygax, D.Felix, A.Eschenmoser. *Helv. Chim. Acta*, **55**, 2188 (1972)
170. M.Riediker, W.Graf. *Helv. Chim. Acta*, **62**, 205 (1979)
171. M.Riediker, W.Graf. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 481 (1981)
172. S.E.Denmark, C.J.Gramer, M.S.Dappen. *J. Org. Chem.*, **52**, 877 (1987)
173. A.Risaliti, M.Forchiassin, E.Valentin. *Tetrahedron*, **24**, 1889 (1968)
174. D.Seebach, M.A.Brook. *Helv. Chim. Acta*, **68**, 319 (1985)
175. P.Bragamente, G.Pitacco, A.Risaliti, E.Valentin. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 2683 (1982)
176. S.E.Denmark, C.B.W.Senanyae, G.D.Ho. *Tetrahedron*, **46**, 4857 (1990)
177. S.E.Denmark, M.E.Schute. *J. Org. Chem.*, **56**, 6738 (1991)
178. M.K.Pillay, R.Jeyaraman, R.K.Kumar. *J. Indian Chem. Soc.*, **69**, 24 (1992); *Chem. Abstr.*, **117**, 212255 (1992)
179. Дж.Тэннант. В кн. *Общая органическая химия. Т.3.* (Под ред. Д.Бартона, У.Д.Оллиса). Химия, Москва, 1982. С. 568
180. D.Mackay, K.N.Watson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 775, 777 (1982)
181. A.K.Sharma, S.N.Mazumdar, M.P.Mahajan. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 7961 (1993)
182. B.F.Bonini, E.Foresti, G.Maccagnani, G.Mazzanti, P.Sabatino, P.Zani. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 2131 (1985)
183. B.G.Gowenlock, K.G.Orrell, V.Sik, G.Vasapollo, M.V.Lakshmikantham, M.P.Cava. *Polyhedron*, **13**, 675 (1994)

CONJUGATED NITROSO ALKENES

I.M.Lyapkalo, S.L.Ioffe

*N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences
47, Leninskii prosp., 117913 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135–5328*

The known data on preparation, structure, physical and chemical properties, and reactivity of nitroso alkenes are systematised. The influence of the structure and stereoelectronic effects of substituents at the double bond on the stability of nitroso alkenes are analysed. Primary attention is paid to concerted cycloaddition of nitroso alkenes to miscellaneous multiple bonds, in particular, the problems of regio-, stereo-, and enantioselectivity of [4 + 2]-cycloaddition of nitroso alkenes to olefins.

Bibliography — 183 references.

Received 30th July 1997