

# Алифатические нитроспирты. Синтез, химические превращения и использование

М.-Г.А.Швехгеймер

Московская государственная текстильная академия им. А.Н.Косыгина  
117918 Москва, ул. Малая Калужская, 1, факс (095)952–1440

Проанализированы, систематизированы и обобщены новые данные, опубликованные за последние 25 лет, по синтезу, химическим превращениям и практическому использованию алифатических нитроспиртов.  
Библиография — 316 ссылок.

## Оглавление

I. Введение	39
II. Методы синтеза алифатических нитроспиртов	39
III. Химические превращения нитроспиртов	53
IV. Области практического использования алифатических нитроспиртов	69

## I. Введение

Большой интерес исследователей к алифатическим нитросоединениям объясняется тем, что они являются доступными и удобными исходными веществами для органического синтеза. Многообразие химических превращений алифатических нитросоединений послужило основой для появления в 1979 г. статьи «Алифатические нитросоединения — идеальные промежуточные продукты».<sup>1</sup> Это определение, безусловно, относится к нитроспиртам алифатического ряда. Более того, наличие в алифатических нитроспиртах гидроксильной группы и, следовательно, возможность участия в реакциях нескольких реакционных центров одновременно делает еще богаче палитру их химических превращений.

Данные многочисленных исследований по химии алифатических нитроспиртов, появившиеся в литературе до 1971 г. включительно, достаточно полно представлены в обзорах и монографиях<sup>2–4</sup>. Публикации, обобщающие информацию последних 25 лет по синтезу, превращениям и практическому использованию алифатических нитроспиртов, в литературе отсутствуют.

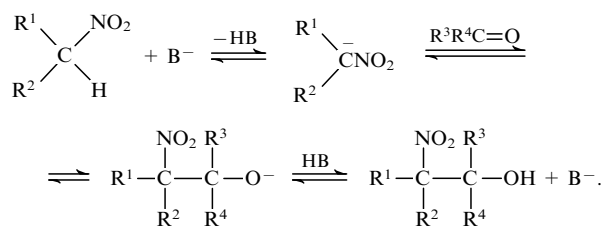
Настоящий обзор должен восполнить этот пробел. В нем в сжатой форме рассмотрено получение нитроспиртов методом нитроальдольной конденсации (реакцией Анри), условия которой достаточно полно описаны ранее (см.<sup>3,4</sup>). Работы, в которых имеются элементы новизны либо в проведении конденсации нитросоединений с карбонильными соединениями, либо в использовании целевых веществ, обсуждаются более подробно. Приводятся новые данные по другим известным методам синтеза нитроспиртов и новые сведения об их химических превращениях. Рассмотрено боль-

шинство работ, в которых имеются данные о возможных областях практического применения этих соединений, поскольку в предыдущих обзорных статьях этому вопросу уделялось недостаточное внимание.

## II. Методы синтеза алифатических нитроспиртов

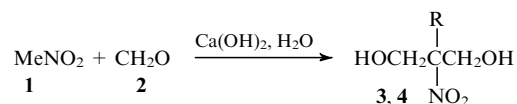
### 1. Нитроальдольная конденсация (реакция Анри)

Реакция Анри — конденсация алифатических нитросоединений с альдегидами или кетонами — наиболее общий, широко распространенный метод синтеза алифатических нитроспиртов. Механизм этой реакции до сих пор полностью еще не установлен. Общепринятой схемой конденсации нитроалканов с карбонильными соединениями считается следующая:



### а. Реакции нитрометана и его производных с альдегидами

Реакция нитрометана **1** с формальдегидом **2** при использовании Ca(OH)<sub>2</sub> в качестве катализатора позволяет получать как 2-нитропропан-1,3-диол (**3**),<sup>5</sup> так и 2-нитро-2-гидрокси-метилпропан-1,3-диол (**4**).<sup>6</sup>



R = H (**3**); CH<sub>2</sub>OH (**4**).

М.-Г.А.Швехгеймер. Доктор химических наук, профессор кафедры органической химии и химии красителей МГТА.

Телефон: (095)955–3596.

Область научных интересов: синтез и исследование гетероциклических соединений и алифатических нитросоединений.

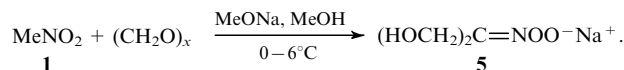
Дата поступления 8 сентября 1996 г.

Диол **3** синтезирован также из соединений **1** и **2** при 0–10°C в присутствии карбоната натрия.<sup>7</sup>

Наиболее часто при получении диола **3** из нитрометана **1** и водного раствора формальдегида или параформа в качестве катализаторов используются щелочи — NaOH<sup>8–12</sup> или KOH.<sup>13</sup>

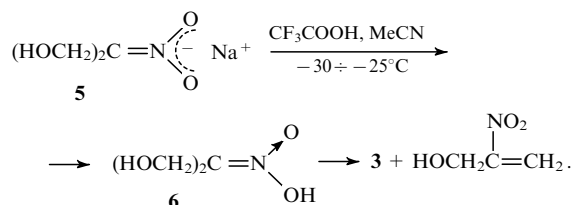
Синтез триола **4** из MeNO<sub>2</sub> и альдегида **2** также проводили в присутствии едких натра и кали.<sup>14</sup>

При конденсации нитрометана **1** с параформом в присутствии метилата натрия в метиловом спирте была получена натриевая соль **5**.<sup>15,16</sup>

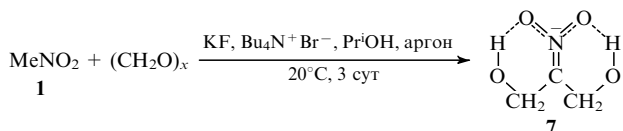


При конденсации MeNO<sub>2</sub> с параформом в присутствии Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> и KF в инертной атмосфере при 18–22°C в течение 72 ч образуется смесь диола **3** (выход 5–10%) и триола **4** (выход 80–85%).<sup>16</sup>

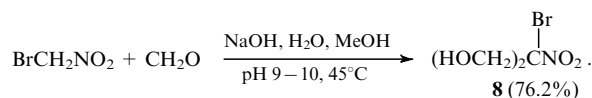
Нитронат **5**, обработанный трифторуксусной кислотой при низких температурах, дает ациформу **6**, которая быстро превращается в диол **3** и 2-нитропроп-2-ен-1-ол.<sup>16</sup>



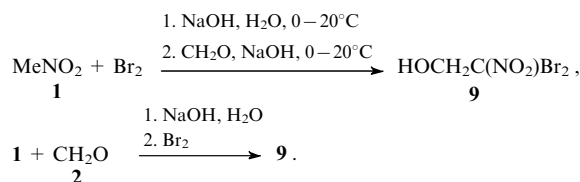
Диол **3**, полученный из MeNO<sub>2</sub> и параформа в присутствии KF и Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>, существует в виде внутримолекулярно стабилизированного аниона нитроновой кислоты **7**.<sup>17</sup>



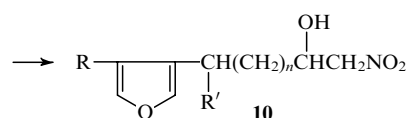
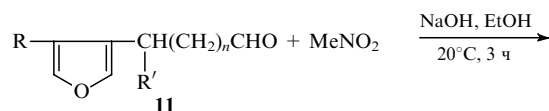
Конденсация бромнитрометана с формальдегидом в присутствии едкого натра в метаноле дает диол **8**.<sup>18</sup>



Обработка нитрометана **1** бромом в щелочной среде и последующая реакция с формальдегидом в присутствии едкого натра<sup>19</sup> или конденсация MeNO<sub>2</sub> с формальдегидом с последующей обработкой бромом<sup>20</sup> приводят к одному и тому же соединению **9** с выходом до 60%.

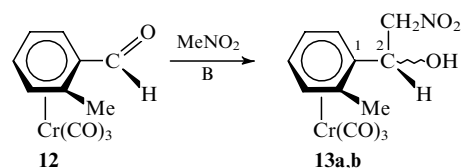


Нитроспирты **10**, содержащие фурильный заместитель, синтезированы конденсацией MeNO<sub>2</sub> с альдегидами **11** в присутствии едкого натра.<sup>21,22</sup>



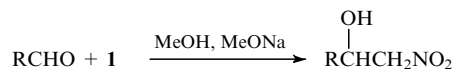
R	R'	n	Выход, %	Ссылки
H	Me	2	49	21
Me	H	2	78	22
H	H	1	66–73	21, 22
H	Me	1	59–75	21, 22

Реакцию хирального комплекса **12** с нитрометаном проводили в присутствии NaOH или KF и с высокими выходами получили нитроспирты в виде смеси диастереомеров **13a** (1*S*, 2*S*) и **13b** (1*S*, 2*R*). Было найдено, что в зависимости от использованного метода и температуры соотношение изомеров изменяется в широких пределах (см. табл. 1).<sup>23</sup>



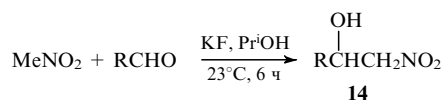
Обработка нитрометана бутиллитием (ТГФ, ГМФА, –90 ÷ –60°C) и последующая реакция с альдегидом **12** (ТГФ, –70 ÷ 60°C, 1.5 ч; –45 ÷ –40°C, 3 ч) привела к одному изомеру — **13a**.<sup>23</sup>

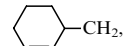

Метилат натрия был использован в качестве катализатора в реакциях нитрометана **1** как с алифатическими,<sup>24</sup> так и с ароматическими<sup>25,26</sup> альдегидами.



R = C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>, 3-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-PhCH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (43%), Ph (59%), 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (50%), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (63%).

Хорошим катализатором для реакции MeNO<sub>2</sub> с альдегидами является фторид калия.<sup>27</sup>



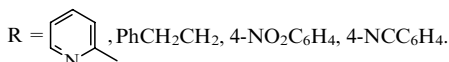
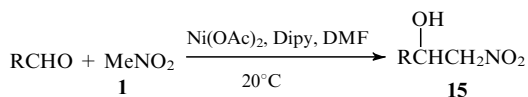
R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, -CH<sub>2</sub>, .

Me<sub>2</sub>C=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(Me)=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Изучение конденсации нитрометана с альдегидами с использованием ИК- и ЯМР-спектроскопии показало, что процесс эффективно протекает в ДМФА при 20°C в присутствии комплекса ацетата никеля с 2,2'-бипиридилом (Dipy). При этом образуются нитроспирты **15** с выходами 81–87%.<sup>28</sup>

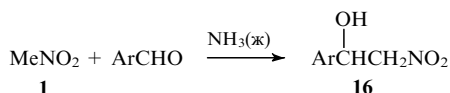
Таблица 1. Условия реакции и соотношение соединений **13a** и **13b**.

Основание	Температура, 0°C	Выход, %	Соотношение <b>13a</b> : <b>13b</b>
NaOH	20	100	64 : 36
NaOH	–20	95	92 : 8
NaOH	–40	90	97 : 3
KF/Pr <sup>i</sup> OH	20	80	40 : 60
KF/Pr <sup>i</sup> OH	0	90	88 : 12



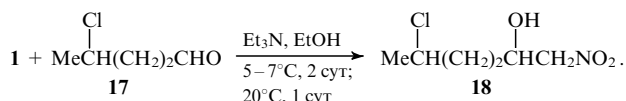
Взаимодействие  $\text{MeNO}_2$  с ацетальдегидом в присутствии  $\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}$  при  $23^\circ\text{C}$  в течение 0.5 ч приводит к 1-нитропропан-2-олу с выходом 90%.<sup>29</sup>

Нитрометан легко реагирует с ароматическими альдегидами при проведении реакции в жидком аммиаке и дает нитроспирты **16** с хорошими выходами.<sup>30</sup>



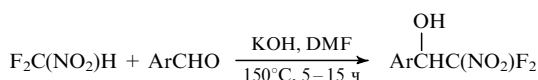
$\text{Ar} = 2\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4$  (53%),  $3,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3$  (98%),  
 $4\text{-Br-}3,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_2$  (80%),  $4\text{-MeC}_6\text{H}_4$  (92%),  
 $3,4\text{-(CH}_2\text{O)}_2\text{C}_6\text{H}_3$  (83%),  $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$  (93%),  $3\text{-BrC}_6\text{H}_4$  (91%),  
 $3\text{-ClC}_6\text{H}_4$  (75%),  $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$  (82%), 1-нафтил (53%).

Триэтиламин использован в качестве катализатора в реакции  $\text{MeNO}_2$  с 4-хлорпентаналем (**17**); выход нитроспирта **18** составил 42.5%.<sup>31</sup>



Дифторнитрометан конденсируется с трифторацетальдегидом при нагревании в присутствии карбоната натрия. При этом с выходом 38.5% образуется 1,1,1,3,3-пентафтор-3-нитропропан-2-ол.<sup>32</sup>

В конденсации дифторнитрометана с ароматическими альдегидами в качестве катализатора использовали  $\text{KOH}$ .<sup>33</sup>



$\text{Ar} = 2\text{-HO}_2\text{C}_6\text{H}_4$  (47%),  $2\text{-ClC}_6\text{H}_4$  (61%),  $2\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$  (31.5%),  
 $3\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$  (56%),  $4\text{-MeC}_6\text{H}_4$  (60%),  $2,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3$  (53.5%).

По данным работы<sup>34</sup> фторхлорнитрометан реагирует с алифатическими альдегидами в отсутствие катализаторов.



$\text{R} = \text{H}$  (83%),  $\text{Me}$  (55%),  $\text{Et}$  (73%),  $\text{Pr}$  (86%).

### б. Реакции гомологов нитрометана и их производных с альдегидами

Следует отметить, что даже при использовании первичных нитросоединений чаще всего образуются продукты взаимодействия с одной молекулой формальдегида.

Практически количественный выход 2-нитробутан-1-ола был получен в результате реакции 1-нитропропана с формальдегидом (**2**) в присутствии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  при  $30^\circ\text{C}$ .<sup>35</sup>

В ряде работ<sup>36-39</sup> описан синтез нитроспиртов **19** из нитроалканов **20** и формальдегида с использованием в качестве катализаторов щелочей ( $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$ ), а также Amberliste IRA-410 (см. табл. 2).

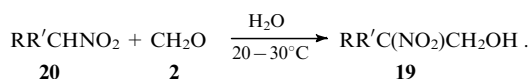


Таблица 2. Условия реакции и выходы продуктов конденсации нитросоединения **20** с формальдегидом.

R	R'	Катализатор	Время, ч	Выход, %	Ссылки
Bu <sup>t</sup>	Me	KOH	—	56.5	36
MeC(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	NaOH	48	—	37
Et	H	NaOH	5	см. <sup>a</sup>	38
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> —C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	H	Amberliste IRA-410	—	30	39

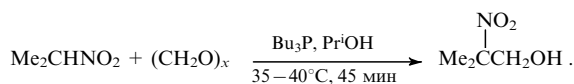
<sup>a</sup> Также образуется  $\text{EtC}(\text{NO}_2)(\text{CH}_2\text{OH})_2$ .

Конденсацией нитрованных олигомеров бутадиена или изопрена с формальдегидом в присутствии щелочных катализаторов получены соответствующие нитроспирты.<sup>40</sup>

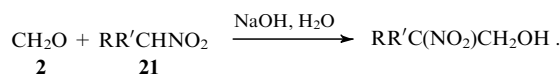
В двух работах<sup>41,42</sup> методом планирования эксперимента проведена оптимизация процесса конденсации нитроалканов с формальдегидом. Установлено, что реакция параформа с нитроэтаном в присутствии  $\text{KOH}$  протекает за 2–3 мин.<sup>41</sup> Наивысшие выходы нитроспиртов при взаимодействии водного альдегида **2** со смесью нитроалканов C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> наблюдаются при соотношении  $\text{RNO}_2:\text{CH}_2\text{O} = 2.5:1$  и температуре  $50-60^\circ\text{C}$  в течение 35–40 мин.<sup>42</sup>

Конденсация 2-нитропропана с параформом в присутствии  $\text{KF}$  дает 2-нитро-2-метилпропан-1-ол с выходом 86%.<sup>43</sup> 2-Нитропропан-1-ол образуется с выходом 62–74% в результате реакции нитроэтана с альдегидом **2** в присутствии триэтиламина.<sup>44</sup>

Трибутилфосфин был использован в качестве катализатора при получении 2-нитро-2-метилпропан-1-ола из 2-нитропропана и параформа.<sup>45</sup>



Как правило, высокие выходы нитроспиртов были получены при проведении конденсации формальдегида с функциональнозамещенными нитроалканами **21** в присутствии  $\text{NaOH}$  (табл. 3).<sup>46-48</sup>



Как видно из табл. 3, для получения примерно одинаковых выходов нитроспиртов исходя из нитроалканов, содержащих фтор, необходимо проводить реакцию при нагревании. С другой стороны, гомологи нитроуксусного эфира легко реагируют с формальдегидом при обычной температуре.

При обработке диэтилового эфира фторнитромалоновой кислоты едким кали образуется соль **22**, которая реагирует с альдегидом **2**, давая соединение **23**. Оно при взаимодействии с еще одной молекулой формальдегида, превращается в 2-фтор-2-нитропропан-1,3-диол с выходом более 70%.<sup>49</sup>

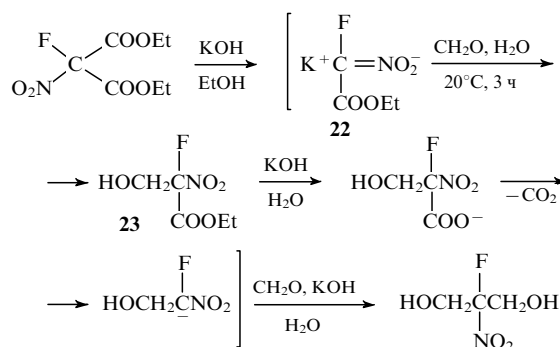
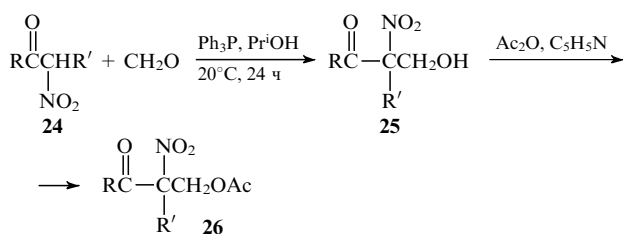


Таблица 3. Условия реакции и выходы продуктов конденсации нитросоединения **21** с формальдегидом.

R	R'	Температура, 0°С,	Время, ч	Выход, %	Ссылки
Et	F	76–80	2–3	80	46
Pr	F	76–80	2–3	87	46
Bu	F	76–80	2–3	86	46
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	F	76–80	2–3	79	46
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	F	76–80	2–3	83	46
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	F	76–80	2–3	85	46
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	F	76–80	2–3	81	46
F <sub>2</sub> CCl	H	–10	–	–	47
COOEt	Me	20	2	60 <sup>a</sup>	48
COOEt	Et	20	2	67 <sup>a</sup>	48
COOEt	Pr	20	2	67 <sup>a</sup>	48
COOEt	Pr <sup>i</sup>	20	2	79 <sup>a</sup>	48
COOEt	Bu	20	2	82 <sup>a</sup>	48

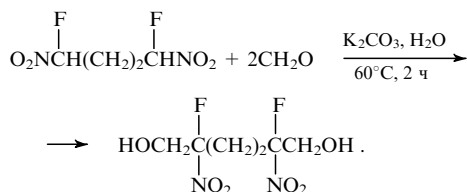
<sup>a</sup> Выход на ацелированный продукт.

При проведении реакций альдегидов с нитрокетонами в сильноосновных средах наблюдаются серьезные осложнения, связанные с побочными реакциями исходных и конечных соединений. Для того чтобы этого избежать и получать продукты нитроальдольной конденсации с более высокими выходами, авторами<sup>48</sup> была разработана удобная методика конденсации нитрокетонов с формальдегидом в присутствии трифенилфосфина. Промежуточные спирты выделяются в виде ацетатов после обработки уксусным ангидридом. Так, в реакции нитрокетонов **24** с альдегидом **2** в присутствии трифенилфосфина получены нитроспирты **25**, которые были *in situ* превращены в соответствующие ацетаты **26** (выходы 73–91%) действием уксусного ангидрида в присутствии пиридина.

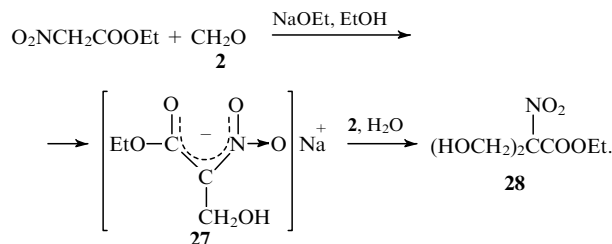


R, R' = Alk.

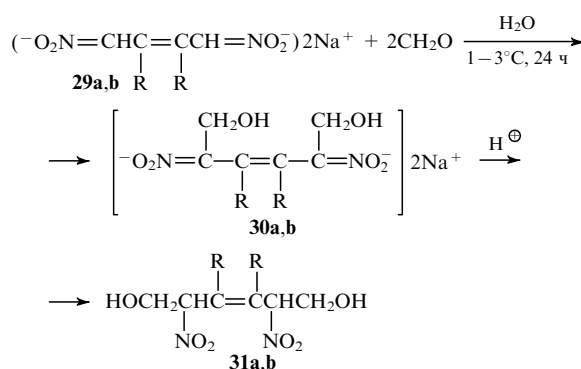
1,4-Дифтор-1,4-динитробутан в присутствии карбоната калия реагирует с двумя молекулами альдегида **2** и с выходом 75% превращается в 2,5-дифтор-2,5-динитрогексан-1,6-диол.<sup>50</sup>



Некоторые авторы осуществляли синтез нитроспиртов реакцией формальдегида (**2**) с предварительно полученными солями нитросоединений. Натриевая соль **27**, образующаяся из нитроуксусного эфира и альдегида **2** под действием этилата натрия, была введена в реакцию с еще одной молекулой альдегида **2** и таким образом было синтезировано соединение **28**.<sup>51</sup>



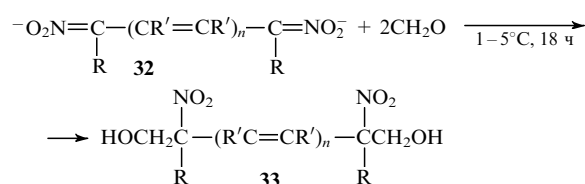
Реакцией биссолей **29** с альдегидом **2** при 1–3°С были получены биссоли **30**, превращенные в соответствующие диолы **31**. Так, соль **30b** обработана HONH<sub>2</sub>·HCl в воде при pH = 4 и с выходом 54.5% получен диол **31b**; соль **30a** обработана 18% соляной кислотой или 75% уксусной кислотой и получен диол **31a** с выходами 9.2% или 6.6% соответственно.<sup>52</sup>



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

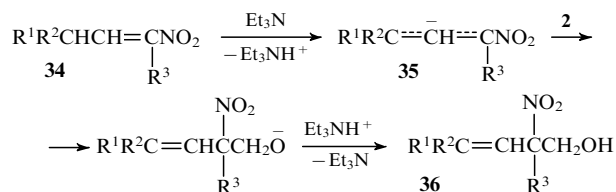
Бисоль  $(-\text{O}_2\text{N}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{NO}_2)_2\text{Na}^+$  в этих же условиях реагирует с двумя молекулами CH<sub>2</sub>O, превращаясь с выходом 93.6% в соль бисметилольного производного  $(-\text{O}_2\text{N}=\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})=\text{NO}_2)_2\text{Na}^+$ .<sup>52</sup>

Если анионы несопряженных мононитросоединений вступают в реакцию с формальдегидом только при pH > 7, то дианионы сопряженных динитроалканов **32** способны реагировать с альдегидом **2** с образованием диолов **33** как при pH > 7 (выходы 70–90%), так и при pH = 4 (выходы 40–70%).<sup>53</sup>



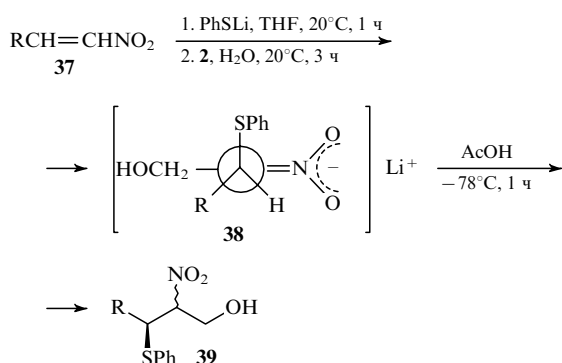
n = 0, R = H; n = 1: R = H, R' = H, Me.

Реакция сопряженных нитроалкенов **34** с альдегидом **2** в присутствии Et<sub>3</sub>N, в ацетонитриле начинается с образования аллильных анионов **35**, которые атакуются альдегидом по атому углерода, несущему нитрогруппу, и образуются нитроспирты **36** (выходы 60–94%).<sup>54</sup>



R<sup>1</sup> = H, Bu, PhCH<sub>2</sub>; R<sup>2</sup> = H; R<sup>3</sup> = Me, Et, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOMe.

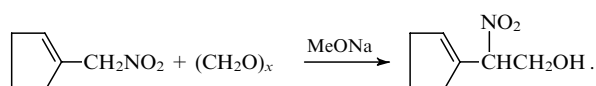
Нитроалкены **37** реагируют с фенилтиолятом лития и альдегидом **2**, давая соли ациформ **38**, которые при обработке уксусной кислотой превращаются в смеси *эритро*- и *трео*-изомеров (соотношение от 86:14 до 93:7) нитроспиртов **39** (выходы 57–91%).<sup>55</sup>



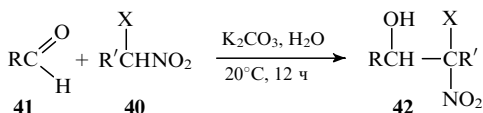
R = Me, Et, Pr, Pr<sup>i</sup>, Bu, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, Ph, PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>.

В результате реакции нитроалкенов **37** с PhSH и CH<sub>2</sub>O в присутствии оснований образуются смеси (1:1) *эритро*- и *трео*-изомеров нитроспиртов **39** и нитродолилы RCH(SPh)–C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>.<sup>55</sup>

Имеется сообщение, что при взаимодействии 1-(нитрометил)циклопентена с параформом в качестве катализатора был использован метилат натрия.<sup>56</sup>

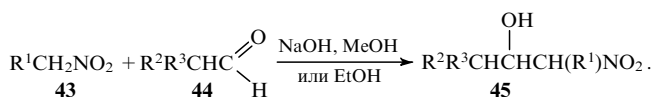


Реакция 1-галоген-1-нитроалкенов **40** с альдегидами **41** легко протекает в присутствии карбоната калия при 20°C с образованием галогензамещенных нитроспиртов **42** (выходы 37–75%).<sup>57</sup>



R = Alk, CCl<sub>3</sub>; R' = H, Cl, Br, Me, Et; X = Cl, Br.

При проведении конденсации различных нитросоединений **43** с алифатическими или жирноароматическими альдегидами **44** в присутствии едкого натра в метаноле или этаноле были синтезированы *трео*-изомеры нитроспиртов **45**, как правило, с хорошими выходами.<sup>59,60</sup> Однако в результате взаимодействия масляного альдегида с нитробутаном (**43**, R<sup>1</sup> = Pr) или с нитрооктаном (R<sup>1</sup> = C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>) соответствующие нитроспирты были получены с выходами 26% или 30% (см. табл. 4).<sup>60</sup> Если реакции нитросоединений **43** с альдегидами проводились в присутствии KF, то были получены *эритро*-изомеры нитроспиртов **45**.<sup>59,60</sup> В ряде случаев к реакционной смеси добавляли воду.<sup>60</sup>

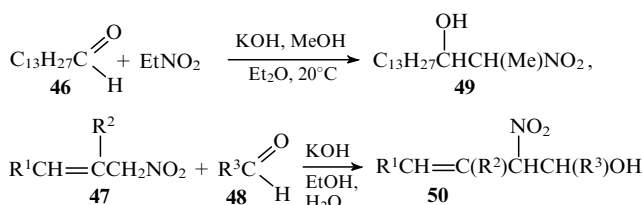


В присутствии едкого кали были проведены реакции миристинового альдегида (**46**) с нитроэтаном<sup>61</sup> или непредельных нитросоединений **47** с альдегидами **48**<sup>62</sup> и получены нитроспирты **49** или **50**, выходы 64% или 30–65% соответственно.

Таблица 4. Условия реакций и выходы соединений **45**.

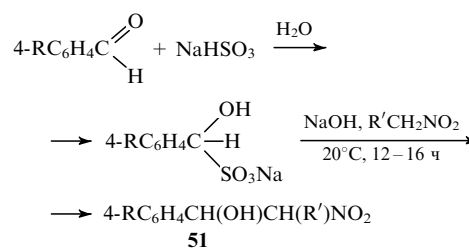
R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>1</sup>	Температура, °C	Время, ч	Выход, %	Ссылки
Me	H	Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	5–10	—	65 <sup>a</sup>	58
Ph	H	H	30–35	45	67 <sup>a</sup>	59
Ph	H	Me	30–35	45	69 <sup>a</sup>	59
Ph	H	Et	30–35	45	65 <sup>a</sup>	59
H	H	Ph	30–35	45	63 <sup>a</sup>	59
Me	H	Ph	30–35	45	58 <sup>a</sup>	59
Ph	H	Ph	30–35	45	60 <sup>a</sup>	59
Me	Me	Ph	30–35	45	58 <sup>a</sup>	59
H	Ph	Ph	20	144	85 <sup>a</sup>	59
Me	H	Et	38	65	80 <sup>b</sup>	60
Et	H	Et	38	65	63 <sup>b</sup>	60
Bu	H	Me	38	65	52 <sup>b</sup>	60
Bu	H	Et	38	65	58 <sup>b</sup>	60
Et	H	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	38	65	30 <sup>b</sup>	60
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	Me	38	65	61 <sup>b</sup>	60
Bu	H	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	38	65	70 <sup>b</sup>	60
Me	Me	Et	38	65	54 <sup>b</sup>	60
Et	H	Pr <sup>i</sup>	38	65	26 <sup>b</sup>	60

<sup>a</sup> Образуются *трео*-изомеры (R\*,R\*); если реакция проводится в присутствии KF, то нитроспирты **45** образуются в основном в виде *эритро*-изомеров (R\*,S\*); <sup>b</sup> к реакционной смеси добавляли воду.



R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H, Me; R<sup>3</sup> = Me, Et, Pr, Pr<sup>i</sup>.

Запатентован способ синтеза нитроспиртов **51** конденсацией ароматических альдегидов с нитроалканами, заключающийся в предварительной обработке альдегидов бисульфитом натрия и реакции с нитроалканами в присутствии водного едкого натра при 20°C.<sup>63</sup>



R = Bu<sup>t</sup>, Bu<sup>s</sup>; R' = Me, Et.

При получении 1,1,1-трихлор-3-нитробутан-2-ола (выход 30%) исходный хлораль был также предварительно превращен в бисульфитное производное, которое реагировало с нитроэтаном в присутствии водного едкого натра при 20°C в течение 12 ч.<sup>64</sup>

В той же работе<sup>64</sup> описана конденсация первичных или вторичных нитроалканов с алифатическими или ароматическими альдегидами при 20°C в присутствии NaHCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или NaOH. Было найдено, что выходы целевых нитроспиртов **52** в очень сильной степени зависят от природы исходного альдегида (табл. 5).

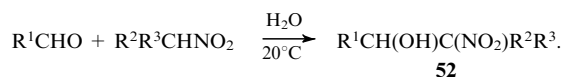
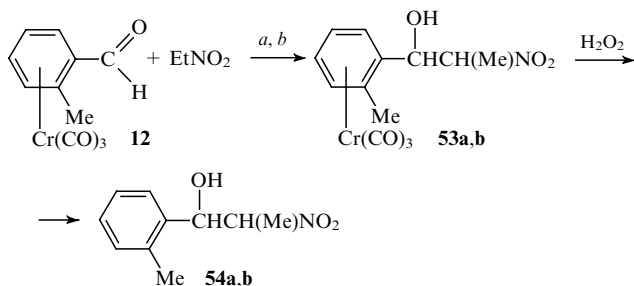


Таблица 5. Условия реакций и выходы нитроспиртов **52**.

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Катализатор	Время, ч	Выход, %
Me	Me	H	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	54
Pr <sup>i</sup>	Me	H	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	40
CF <sub>3</sub>	Me	H	NaOH	5	8.2
4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Et	H	NaHCO <sub>3</sub>	5	16.3
4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	Me	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	—
Br <sub>3</sub> CCHO·H <sub>2</sub> O	Me	H	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.5	10

В работе<sup>65</sup> сообщается о синтезе 2-нитро-1-фенилпропан-1-ола из бензальдегида и нитроэтана в мягких условиях при проведении реакции в основных средах в ДМСО или ДМФА.

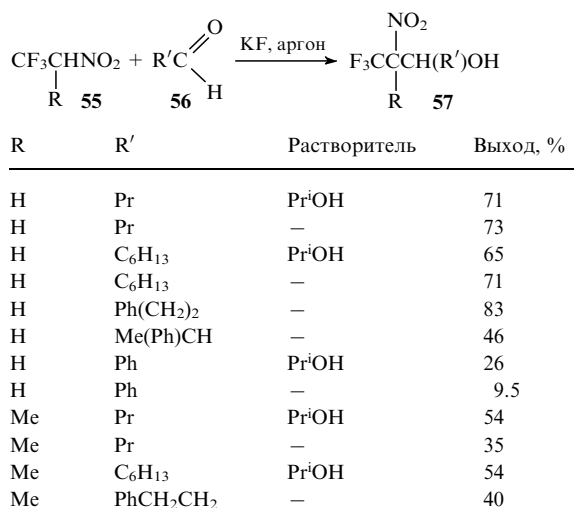
В результате конденсации комплекса **12** с нитроэтаном в присутствии NaOH образуется смесь диастереомеров **53a,b**, которая при обработке пероксидом водорода превращается в смесь диастереомеров нитроспирта **54a** (1*R*\*,2*R*\*) и **54b** (1*R*\*,2*S*\*) в соотношении 36 : 64.<sup>23</sup>



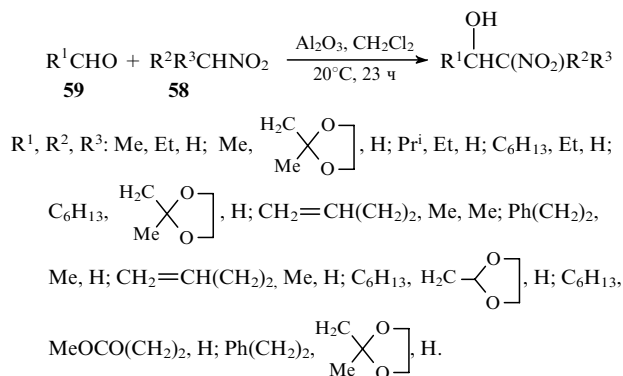
a) NaOH, EtOH, H<sub>2</sub>O, –40°C, 0.5 ч; b) NH<sub>4</sub>Cl, H<sub>2</sub>O.

При реакции комплекса **12** с нитроэтаном, предварительно полученным из нитроэтана, образовалась смесь диастереомеров **54a,b** в соотношении 77 : 23.<sup>23</sup>

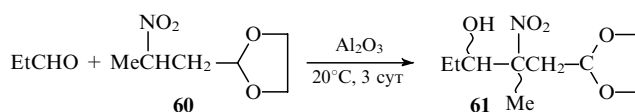
Нитросоединения **55**, содержащие CF<sub>3</sub>-группу, конденсируются с альдегидами **56** в присутствии фторида калия в изопропиловом спирте или без растворителя с образованием нитроспиртов **57**.<sup>66</sup>



В последние 10–15 лет в качестве катализатора реакции Анри стали использовать нейтральный (1-я степень активности по Брокману) оксид алюминия. В присутствии этого катализатора нитросоединения **58** вступают в конденсацию с различными алифатическими альдегидами **59** при обычной температуре.<sup>67</sup>



В результате реакции нитросоединения **60** с пропаналем, проведенной в присутствии Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 20°C, с выходом 22% образуется продукт конденсации **61** в виде смеси *энтро*- и *трео*-изомеров в соотношении 54 : 46.<sup>68</sup>



Нитроспирты **62** синтезированы реакцией первичных или вторичных нитросоединений **63** с альдегидами в присутствии нейтрального Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> без использования растворителей.<sup>66,69</sup>

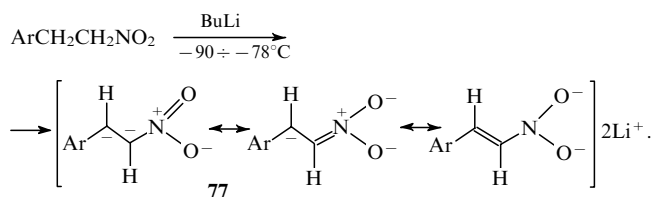
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Выход, %	Ссылки
Me	Et	H	80	69
Et	Me	H	71	69
Et	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOMe	H	84	69
Pr <sup>i</sup>	MeCH(OH)	H	69	69
	Me	H	75	69
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>		H	86	69
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>		H	86	69
Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Me	H	71	69
Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Me	Me	69	69
Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	см. <sup>a</sup>	H	82	69
см. <sup>b</sup>	Me	H	78	69
Pr	CF <sub>3</sub>	H	73	66
Ph	CF <sub>3</sub>	H	9.5	66
	CF <sub>3</sub>	H	3	66
Pr	CF <sub>3</sub>	Me	33	66

<sup>a</sup> R<sup>2</sup> = Me(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH(Me)OCH<sub>2</sub>;

<sup>b</sup> R<sup>1</sup> = Me<sub>2</sub>C=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH(Me)CH<sub>2</sub>.

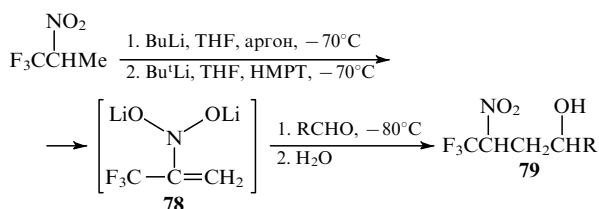
Продукт взаимодействия акroleина с двумя молекулами нитроэтана **64** синтезирован двумя способами: либо реакцией альдегида с пятикратным избытком EtNO<sub>2</sub> (выход 39%), либо присоединением одной молекулы EtNO<sub>2</sub> к двойной связи альдегида и конденсацией полученного аддукта **65** с еще одной молекулой нитросоединения (выход 89%).<sup>70</sup>





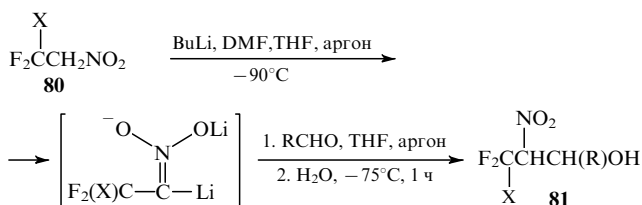
Образование  $\gamma$ -нитроспиртов при конденсации нитросоединений с альдегидами в присутствии BuLi не является спецификой поведения только 2-арилнитроэтанов. Оказалось, что и в реакциях некоторых вторичных нитросоединений с альдегидами в присутствии BuLi и Bu<sup>t</sup>Li образуются  $\gamma$ -нитроспирты. Так, в результате реакции 2-нитропропана с бензальдегидом в присутствии BuLi и Bu<sup>t</sup>Li с выходом 50% был получен 3-нитро-1-фенилбутанол.<sup>77</sup>

Конденсация 1,1,1-трифтор-2-нитропропана с алифатическими и ароматическими альдегидами в присутствии BuLi и Bu<sup>t</sup>Li, протекающая через своеобразные продукты двойного депротонирования **78**, дает  $\gamma$ -нитроспирты **79**.<sup>67</sup>



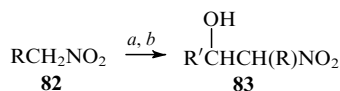
R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> (12%), PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (9%), Ph (21%).

Дважды депротонированные действием BuLi первичные нитросоединения **80** реагируют с альдегидами с образованием продуктов нитроальдольной конденсации —  $\beta$ -нитроспиртов **81**.<sup>66</sup>

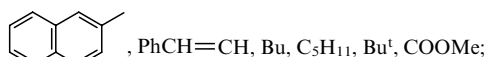


X, R (выход, %): F, Bu<sup>t</sup> (90); H, Bu<sup>t</sup> (40); F, Ph (67); H, Ph (32); H, 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (52); F, 3,4-(CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (40).

Подробно изучена реакция первичных нитросоединений **82** с альдегидами в присутствии бутиллития и TiCl<sub>3</sub>(OPr<sup>i</sup>) при соотношениях нитроалкан:альдегид, равных 1:1 и 2:1. Установлено, что продуктами являются  $\beta$ -нитроспирты **83** в виде смесей *эритро*- и *трео*-изомеров.<sup>78</sup>



R = Et; R' = 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ph, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,



R = Bu; R' = 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

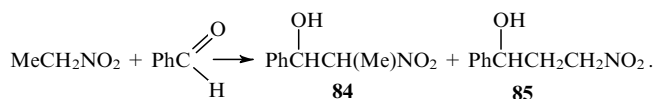
a) BuLi, THF, -78°C, 15 мин;

b) R'CHO, TiCl<sub>3</sub>(OPr<sup>i</sup>), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -78°C, 1 ч; 20°C, 3.5 ч.

Соотношение *эритро*- и *трео*-изомеров колеблется в широких пределах: при соотношении нитроалкан:альдегид, равном 1:1, — от 3.9:1 (для R' = 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = Bu) до 11.2:1 (для R' = 4-MeOCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = Et); при соотношении

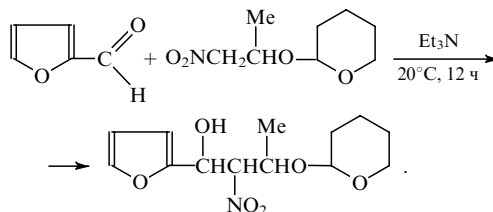
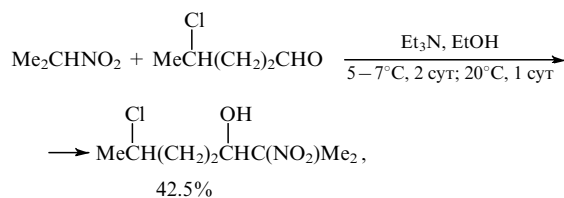
нитроалкан:альдегид, равном 2:1, — от 1:1 (для R' = COOMe, R = Et) до 8:1 (для R' = PhCH=CH, R = Et).<sup>78</sup>

В работе<sup>79</sup> систематически исследована реакция нитроэтана с бензальдегидом в присутствии бутиллития с использованием двух подходов. В первом случае EtNO<sub>2</sub> обрабатывают бутиллитием в ТГФ и ГМФА при различных температурах и соотношениях ГМФА/BuLi, а затем прибавляют альдегид при -78 ÷ -35°C и действуют на реакционную смесь уксусной кислотой (метод А). Во втором случае альдегид обрабатывают бутиллитием в ТГФ и ГМФА при -90°C, а затем прибавляют нитросоединение при различных температурах и различных соотношениях ГМФА/BuLi с последующим подкислением реакционной смеси (метод Б). Оказалось, что как по методу А, так и по методу Б образуются смеси  $\beta$ -нитроспирта **84** и  $\gamma$ -нитроспирта **85**.

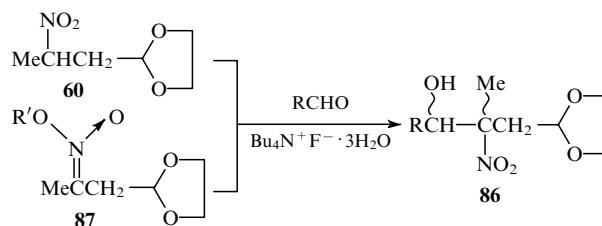


При проведении реакции по методу А при соотношении ГМФА/BuLi 2.6 и температуре -90°C ÷ -25°C выходы соединения **84** колеблются в пределах 68.8–11.3%. В отсутствие ГМФА выход соединения **84** составил 47.3%, а соединения **85** — 3% (температура -90°C). При повышении температуры увеличивается выход соединения **85** и уменьшается общий выход. При проведении реакции по методу Б в отсутствие ГМФА образуется только нитроспирт **84** (выход 56.8%). При соотношении ГМФА/BuLi > 2 образуется в основном нитроспирт **85** (выходы 50.8–72.6%) (выходы нитроспирта **84** — 3.8–10.6%).

Триэтиламин использован в качестве катализатора при конденсации нитросоединений как с алифатическими,<sup>30</sup> так и с гетероароматическими<sup>80</sup> альдегидами.



Смеси *эритро*- и *трео*-изомеров нитроспиртов **86** образуются в результате реакции нитросоединения **60** или его производного **87** с этаналем или пропаналем в присутствии тригидрата фторида тетрабутиламмония (табл. 6).<sup>69</sup>



R' = Bu<sup>t</sup>Me<sub>2</sub>Si.



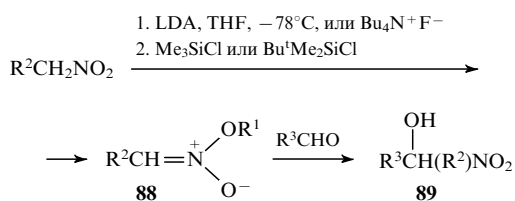
**Таблица 6.** Условия реакций, выходы и соотношение изомеров нитроспиртов **86**.

R	Нитросоединение	Температура, °С	Время, ч	Выход, %	Соотношение <i>эритро</i> : <i>трео</i>
Me	<b>87</b>	-78-20	15.5	20	56:44
Me	<b>87</b>	0	2.3	89	55:45
Et	<b>87</b>	0	0.75	74	54:46
Me	<b>60</b>	0-6	23	52	62:38

Разрабатывая метод синтеза β-аминоспиртов по схеме

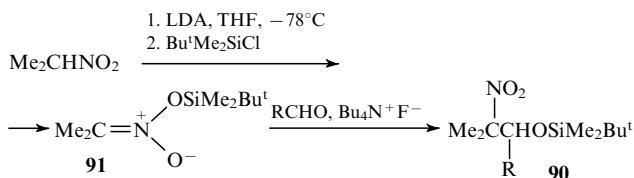


авторы<sup>81-83</sup> обнаружили, что при проведении нитроальдольной конденсации в присутствии обычных катализаторов нитроалканы со значительно большей молекулярной массой, чем нитрометан, дают β-нитроспирты с низкими выходами. С целью повышения выходов целевых соединений была изучена нитроальдольная конденсация альдегидов с силиловыми эфирами **88**, образующимися из нитроалканов и триметилхлорсилана или *трет*-бутилдиметилхлорсилана под действием (Pr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>NLi (LDA), в присутствии фторида тетрабутиламмония. При этом с хорошими или высокими выходами были синтезированы нитроспирты **89**.<sup>81-83</sup>



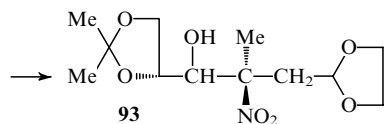
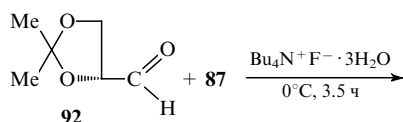
R<sup>1</sup> = SiMe<sub>3</sub>, SiMe<sub>2</sub>Bu<sup>t</sup>; R<sup>2</sup> = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, R<sup>3</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> (71–80%);  
 R<sup>2</sup> = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, R<sup>3</sup> = Bu<sup>t</sup> (57%); R<sup>2</sup> = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, R<sup>3</sup> = Ph (75–83%);  
 R<sup>2</sup> = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, R<sup>3</sup> = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (70%); R<sup>2</sup> = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>,  
 R<sup>3</sup> = 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (91%); R<sup>2</sup> = Et, R<sup>3</sup> = Pr (82%),  
*эритро*:*трео* = 20:1); R<sup>2</sup> = Et, R<sup>3</sup> = Pr<sup>i</sup>; R<sup>2</sup> = Pr<sup>i</sup>, R<sup>3</sup> = Pr;  
 R<sup>2</sup> = Me, R<sup>3</sup> = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (*эритро*:*трео* = 20:1); R<sup>2</sup> = Et,  
 R<sup>3</sup> = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (*эритро*:*трео* = 20:1); R<sup>2</sup> = C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, R<sup>3</sup> = Pr  
 (*эритро*:*трео* = 20:1); R<sup>2</sup> = Me, R<sup>3</sup> = C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>; R<sup>2</sup> = Me, R<sup>3</sup> = C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>;  
 R<sup>2</sup> = Et, R<sup>3</sup> = Ph (*эритро*:*трео* = 3.5:1).

В результате обработки альдегидами производного 2-нитропропана **91** были получены силиловые эфиры нитроспиртов **90** с выходами 30–40%.<sup>81</sup>

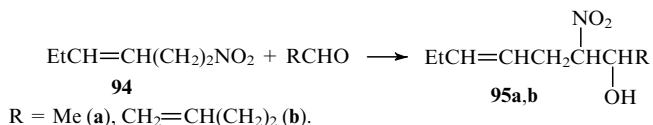


R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, Bu<sup>t</sup>, Ph, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

Реакция силилового эфира **87** с альдегидом **92** дает четыре изомерных нитроспирта (общий выход 59%, соотношение 58:28:12:2), из которых в чистом виде был выделен изомер **93** с выходом 34%.<sup>69</sup>

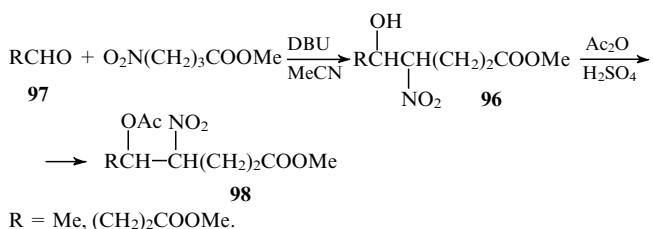


Конденсация 1-нитрогекс-3-ена (**94**) с альдегидами, в которой в качестве катализатора использован Amberlist A-21, успешно протекает при 20°C за 16 ч; при этом образуются нитроспирты **95a,b** с выходами 74 и 71% соответственно.<sup>84</sup>



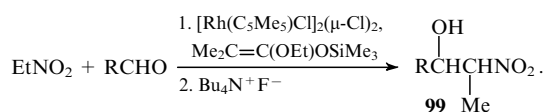
Реакции нитроалканов RCH<sub>2</sub>CH(R')NO<sub>2</sub> с 4-этоксibenзальдегидом, проведенные в присутствии 1,5-диазабицикло[4.3.0]нон-5-ена (ДБН) дают соответствующие нитроспирты 4-EtOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(OH)C(R')(NO<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>R (R = H, Me; R' = H, Me).<sup>85</sup>

Нитроспирты **96**, образующиеся в результате конденсации альдегидов RCHO (**97**) с метиловым эфиром 4-нитробутановой кислоты в присутствии 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (ДБУ), *in situ* обработаны уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты и с выходом 75% были синтезированы соответствующие ацетаты **98**.<sup>86</sup>



Реакция нитроалкенов MeCH(R)CH=CHNO<sub>2</sub> (R = H, Me) с пропаналем в присутствии ДБН сопровождается изомеризацией двойной связи в нитроалкене с образованием непредельных β-нитроспиртов EtCH(OH)CH(NO<sub>2</sub>)CH=C(Me)R (R = H, Me).<sup>54</sup>

Для синтеза нитроспиртов **99** смесь нитроэтана и альдегидов обрабатывали смешанным ацеталем диметилкетена в присутствии комплекса [Rh(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Cl]<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>, а затем фторидом тетрабутиламмония. Условия реакций и выходы приведены в табл. 7.<sup>87</sup>



**Таблица 7.** Условия реакций и выходы нитроспиртов **99**.

R	Растворитель	Количество эквивалентов EtNO <sub>2</sub>	Выход, %
Ph	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5	—
Ph	THF	10	16
Ph	THF	43	82 <sup>a</sup>
PhCH=CH	THF	43	48
PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	THF	43	54

<sup>a</sup> Соотношение *син*:*анти* = 39:61

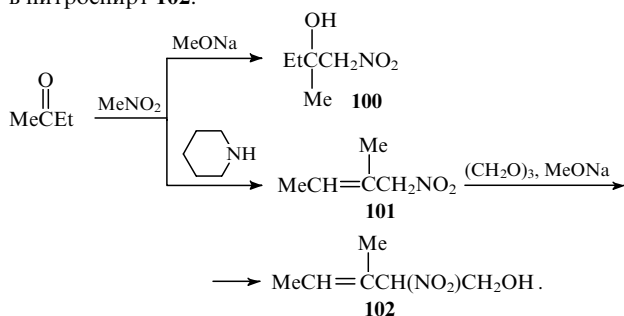
### в. Реакции нитроалканов с кетонами

Реакции нитросоединений с кетонами изучены в значительно меньшей степени, чем нитроальдольная конденсация с использованием альдегидов. Это связано с тем, что реакции нитросоединений с кетонами имеют ряд особенностей. Они часто сопровождаются самопроизвольной дегидратацией аддуктов с образованием нитроалкенов, которые вступают в реакцию Михаэля с исходными нитросоединениями.

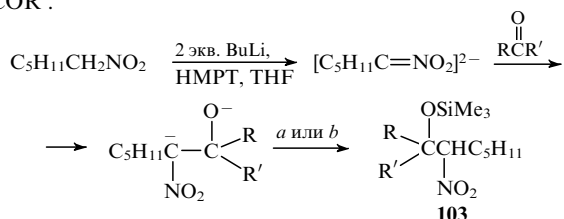
За последние 25 лет опубликовано мало работ, в которых описаны реакции нитросоединений с кетонами.

В реакции фенилнитрометана с ацетоном в присутствии метилата натрия при 20°C в течение 50 ч соответствующий нитроспирт — 1-нитро-2-метил-1-фенилпропан-2-ол — образуется с выходом лишь 10%.<sup>59</sup>

При взаимодействии нитрометана **1** с метилэтилкетонам в присутствии метилата натрия был получен продукт нитроальдольной конденсации — 1-нитро-2-метилбутан-2-ол (**100**). Если эту реакцию проводили в присутствии пиперидина, то из продуктов реакции был выделен 1-нитро-2-метилбут-2-ен (**101**), который в присутствии метилата натрия взаимодействовал с 1,3,5-триоксаном, превращаясь в нитроспирт **102**.<sup>56</sup>



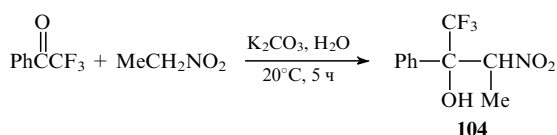
Метод синтеза β-нитроспиртов из альдегидов и нитроалканов, разработанный в работах<sup>81,82</sup> и описанный выше, оказался непригодным для проведения нитроальдольной конденсации между нитроалканами и кетонами. Авторы<sup>81</sup> предлагают модифицированный метод синтеза силиловых эфиров β-нитроспиртов **103** из 1-нитрогексана и кетонов RCOR'.



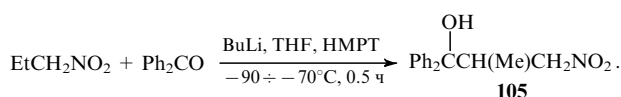
R = R' = Ph, R, R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>;

a) Me<sub>3</sub>SiCl; b) 1. AcOH; 2. Me<sub>3</sub>SiCl—(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NH.

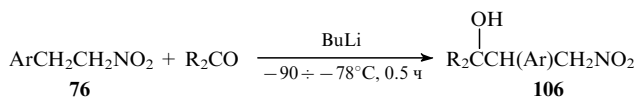
При взаимодействии трифторметилфенилкетона с нитроэтаном в присутствии водного раствора поташа в течение 5 ч образуется нитроспирт **104**.<sup>6</sup>



γ-Нитроспирт **105** синтезирован с выходом 77% конденсацией 1-нитропропана с бензофеноном в присутствии бутиллития в ТГФ и ГМФА при низкой температуре.<sup>79</sup>



В результате реакции 2-арилнитроэтанов **76** с кетонами в присутствии бутиллития также образуются не β-, а γ-нитроспирты **106**.<sup>77</sup>

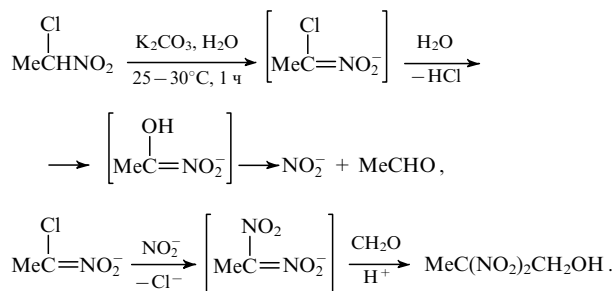


R, Ar (выход, %): Me, Ph (70); Ph, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (67); (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, Ph (69).

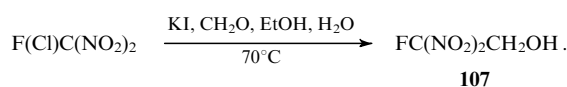
### д. Реакции 1,1-динитро- и 1,1,1-тринитросоединений с альдегидами

Изучая кинетику и механизм конденсации уксусного альдегида с 1,1-динитроэтаном или с метиловым эфиром 2-нитропропановой кислоты в ДМСО авторы<sup>88</sup> установили, что стадией, определяющей скорость реакции, является присоединение анионов нитросоединений к карбонильной группе альдегида. Определили константы равновесия и скорости реакции, которые характеризуют основность и нуклеофильность нитронат-анионов. Установили, что имеется нормальная корреляция между основностью и нуклеофильностью двух анионов в ДМСО: более основный анион реагирует быстрее, чем менее основный. В присутствии щелочей 1,1-динитроэтан реагирует с водным раствором формальдегида, давая 2,2-динитропропан-1-ол с выходом 80%.<sup>89</sup>

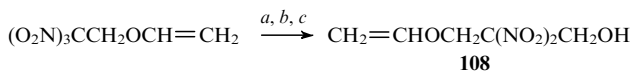
При конденсации с избытком формальдегида калиевой соли 1,1-динитроэтана, образующейся в результате обработки 1-хлор-1-нитроэтана водным раствором карбоната калия при 25–30°C в течение 1 ч, синтезирован 2,2-динитропропан-1-ол с выходом 20–25%.<sup>90</sup>



2-Фтор-2,2-динитроэтанол (**107**) получен взаимодействием фторхлординитрометана с иодидом калия и формальдегидом при 70°C.<sup>91</sup>

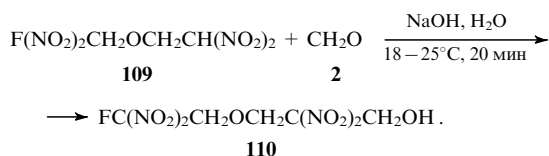


2,2-Динитро-3-винилоксипропан-1-ол образуется с выходом 19.2% при обработке 2,2,2-тринитроэтилвинилового эфира щелочным пероксидом водорода, а затем формальдегидом в присутствии едкого натра и подкислении реакционной смеси соляной кислотой до pH = 2.<sup>92</sup>

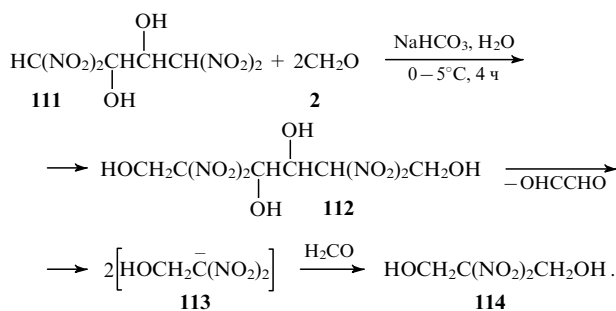


a) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOH, H<sub>2</sub>O, MeOH, –4°C; b) CH<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O; c) HCl, MeOH, 40°C.

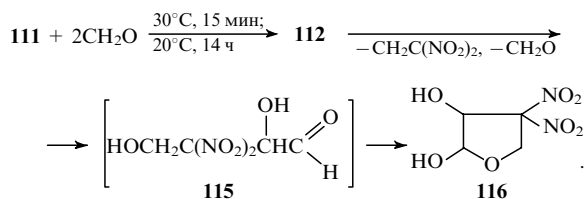
Простой эфир **109**, содержащий группировку HC(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, легко и быстро реагирует с формальдегидом в присутствии едкого натра, превращаясь с выходом 86% в метилольное производное **110**.<sup>93</sup>



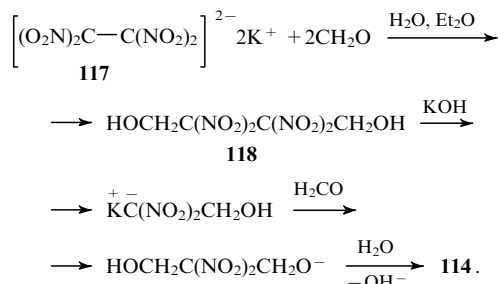
Соединение **111** с двумя группировками  $\text{HC(NO}_2)_2$  реагирует с двумя молекулами формальдегида в присутствии бикарбоната натрия с образованием тетрола **112**, который под действием основания отщепляет молекулу глиоксаля, превращаясь в соль **113**. Последняя вступает во взаимодействие с альдегидом **2**, и с общим выходом 74% образуется 2,2-динитропропан-1,3-диол **114**.<sup>94</sup>



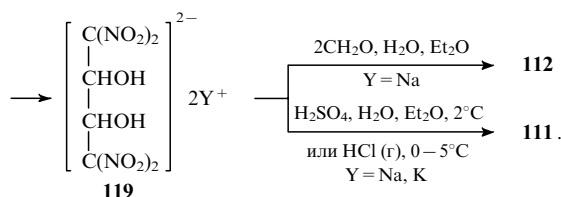
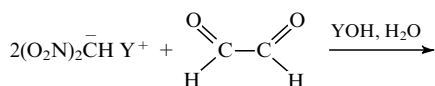
Соединение **111** может реагировать с формальдегидом и в отсутствие катализаторов с образованием тетрола **112**, который уже при 20–30°C отщепляет молекулу динитрометана и  $\text{CH}_2\text{O}$ , превращаясь в альдегид **115**, *in situ* циклизующийся в производное тетрагидрофурана **116**.<sup>94</sup>



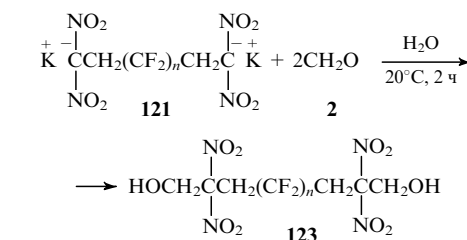
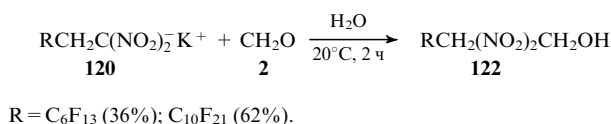
При взаимодействии дикалиевой соли 1,1,2,2-тетранитроэтана **117** с формальдегидом получается тетранитродиол **118**, расщепляющийся под действием  $\text{KOH}$ , с образованием соли 2,2-динитроэтана. Последняя, реагируя с альдегидом **2**, превращается в диол **114**.<sup>95</sup>



Натриевая<sup>95</sup> или калиевая<sup>96</sup> соли динитрометана при реакции с глиоксалем дают соли 1,1,4,4-тетранитробутан-2,3-диола **119**. Соль **119** ( $\text{Y} = \text{Na}$ ) превращается в тетрол **112** при взаимодействии с формальдегидом.<sup>95</sup> Соли **119** ( $\text{Y} = \text{Na}$  или  $\text{K}$ ) при обработке 10%-ной серной кислотой<sup>95</sup> или хлористым водородом<sup>96</sup> превращаются в диол **111** с выходами 71.8 или 57.2% соответственно.



Калиевые соли фторсодержащих динитроалканов **120** или тетранитроалканов **121** легко реагируют с формальдегидом с образованием соответствующих нитроспиртов **122** или тетранитродиолов **123**.<sup>97</sup>



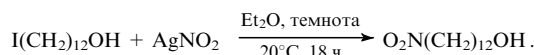
$n = 4$  (55%),  $6$  (75%).

Описан синтез 2,2,2-тринитроэтанола конденсацией нитроформа с формальдегидом в присутствии<sup>98</sup> или в отсутствие<sup>99</sup>  $\text{CuSO}_4$ .

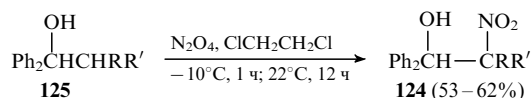
## 2. Синтез нитроспиртов введением нитрогруппы в соединения, содержащие гидроксильную группу

Этот путь получения нитроспиртов не нашел широкого распространения вследствие того, что известные два способа введения нитрогруппы в соединения, содержащие гидроксильную группу, имеют недостатки, серьезно ограничивающие их использование. Первый способ — действие нитритов некоторых металлов на галогензамещенные спирты — позволяет получать, как правило, только нитроспирты с первичной нитрогруппой. Он также имеет ряд других ограничений в использовании исходных галогеногидринов и растворителей. Второй способ — нитрование спиртов — также применяется ограниченно, так как лишь в отдельных случаях удается получить целевые соединения с приемлемыми выходами. Основным направлением реакции в этом случае является окисление спиртов с образованием карбоновых кислот и соответствующих нитроалканов.

В течение последних 25 лет первый способ практически не использовался для синтеза алифатических нитроспиртов. Лишь в 1987 г. появилось сообщение о синтезе 12-нитрододекан-1-ола (выход 79.5%) реакцией Мейера из 12-иодододекан-1-ола.<sup>100</sup>



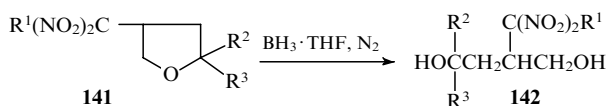
За рассматриваемый период нитрование спиртов применялось для получения нитроспиртов лишь в единичных случаях, как, например, в синтезе нитроспиртов **124** действием тетраоксида азота на спирты **125**.<sup>101</sup>



$\text{R} = \text{H}; \text{R}' = \text{Me, Et, Bu}; \text{R} = \text{R}' = \text{Me}$ .



В результате реакции производных тетрагидрофурана **141** с бораном в ТГФ происходит раскрытие гетероциклического кольца и образуются диолы **142**.<sup>109, 110</sup>

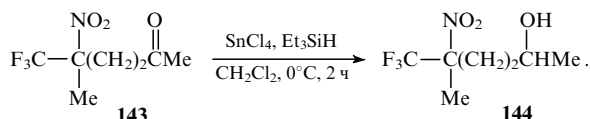


$\text{R}^1 = \text{NO}_2, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{OH}$  (35°C, 72 ч, 98%);<sup>109</sup>

$\text{R}^1 = \text{F}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{OH}$  (25°C, 24 ч, 100%);<sup>109</sup>

$\text{R}^1 = \text{NO}_2, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{O}$  (35°C, 72 ч, 98%).<sup>110</sup>

Нитрокетон **143** превращен в нитроспирт **144** с выходом 72% при действии  $\text{SnCl}_4$  и  $\text{Et}_3\text{SiH}$  при 0°C.<sup>66</sup>



Восстановление нитросоединений  $\text{RCOCH}(\text{R}')(\text{CH}_2)_2\text{NO}_2$  ( $\text{R}, \text{R}' = \text{Me}, \text{H}$ <sup>111</sup>;  $\text{Ph}, \text{H}$ ;  $\text{MeO}, 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ <sup>112</sup>) в присутствии пекарских дрожжей протекает стереоселективно с преимущественным образованием (*S*)-нитроспиртов; наиболее высокая стереоселективность (99%) наблюдается в случае  $\text{R} = \text{MeO}, \text{R}' = 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ .<sup>111, 112</sup>

При нагревании эпоксида **145** ( $\text{R} = \text{Me}$ ) в воде при 50°C с выходом 56% образуется соответствующий диол  $\text{MeCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NO}_2$ .<sup>113</sup> Если же эпоксида **145** нагревать в алифатических спиртах, то продуктами реакции являются простые эфиры **146** (выходы 55–68%).<sup>113</sup>



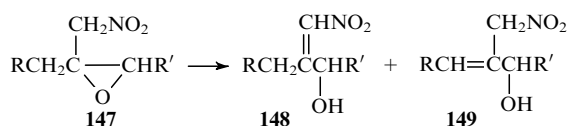
$\text{R} = \text{H}; \text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i; \text{R} = \text{Me}, \text{R}' = \text{Me}, \text{Pr}^i$ .

Эпоксид **145** ( $\text{R} = \text{Me}$ ) в присутствии триэтиламина при 18–20°C изомеризуется в непредельный нитроспирт  $\text{MeCH}(\text{OH})\text{CH}=\text{CHNO}_2$  (выход 62%).<sup>113</sup>

2,3-Эпокси-1-нитропропан при 20°C реагирует в водном спирте с гидразинами  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{NHNH}_2$  ( $\text{R} = 2\text{-NO}_2, 4\text{-NO}_2$ ) и образуются соединения 2- или 4- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NHNH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{NO}_2$  с выходом 86%.<sup>114</sup>

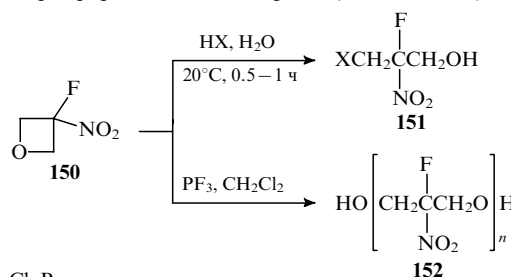
Эпоксида более сложного строения **147** были превращены по схеме 2 в смеси непредельных нитроспиртов **148** и **149** четырьмя способами: действием триэтиламина в

Схема 2



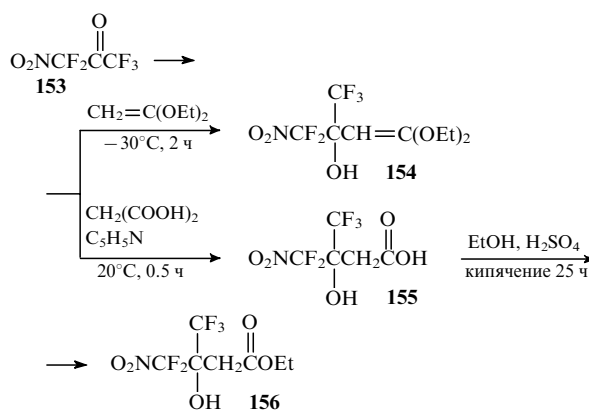
кипящем ацетонитриле (способ А); в присутствии оксида алюминия в диэтиловом эфире и дихлорметане (способ В); над силикагелем при 25°C (способ С); над изопропилатом алюминия (способ D).<sup>115</sup> Условия реакций и выходы нитроспиртов **148** и **149** приведены в табл. 8.

3-Фтор-3-нитрооксетан (**150**) при обработке галогеноводородными кислотами превращается с высокими выходами (96.5 и 93.1%) в нитроспирты **151**, а при реакции с трехфтористым фосфором — в полимер **152** (выход 82.6%).<sup>49</sup>



$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ .

Кетон **153** был обработан диэтилацеталем кетена при –30°C и было получено соединение **154** (выход 88%). В результате реакции кетона **153** с малоновой кислотой в присутствии пиридина синтезирована кислота **155**, которая *in situ* превращена в сложный эфир **156** (выход 48%) при действии спирта в присутствии серной кислоты.<sup>116</sup>



При кипячении производного нитроформа  $\text{Hg}[\text{C}(\text{NO}_2)_3]_2$  с водным раствором формальдегида происходит замещение группы  $\text{HgC}(\text{NO}_2)_3$  и образуется 2,2,2-тринитроэтанол с выходом 95%.<sup>117</sup>

Соединения  $(\text{O}_2\text{N})_3\text{CCH}(\text{R})\text{CH}_2\text{HgC}(\text{NO}_2)_3$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) при нагревании с формалином при 60–70°C в течение 20 ч элиминируют алкен с образованием 2,2-динитропропан-1,3-диола **114** с выходом 91%.<sup>117</sup>

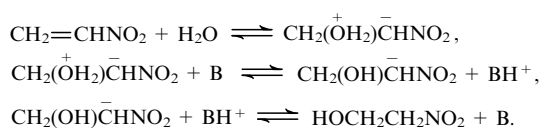
Таблица 8. Условия реакции и выходы нитроспиртов **148** и **149**.

R	R'	Время, ч				Выход ( <b>148</b> + <b>149</b> ), %				Выход <b>148</b> , %				Соотношение E/Z в <b>148</b>			
		A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
H	Me	2	2	2	—	97	92	92	—	16	15	0	—	—	—	78/22	—
H	Et	2	4	4	—	82	96	96	—	15	11	0	—	—	—	78/22	—
H	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	2	4	5	—	89	82	84	—	33	18	0	—	—	—	80/20	—
H	Pr <sup>i</sup>	2	3	3	—	90	87	83	—	17	15	0	—	—	—	84/26	—
Me	Me	—	3	2	—	—	85	85	—	—	9	0	—	—	—	65/35	—
Et	Et	—	4	48	1	—	86	0	80	—	—	—	следы	—	—	—	70/30
Bu	Bu	—	5	48	1	—	80	0	83	—	2	—	следы	—	83/17	—	71/29

### б. Образование гидроксильной группы в нитросоединениях, не имеющих кислородсодержащих группировок

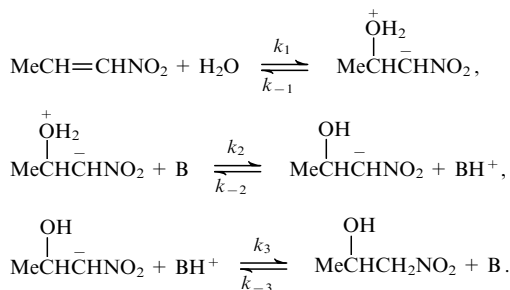
Спектрофотометрическим методом изучена скорость гидратации  $\text{CH}_2=\text{CHNO}_2$ ,  $\text{MeC}(\text{NO}_2)=\text{CH}_2$ ,  $\text{MeCH}=\text{CHNO}_2$  и  $\text{MeC}(\text{NO}_2)=\text{CHMe}$  при  $40^\circ\text{C}$  и pH 6 в буферном растворе  $\text{AcOH}-\text{Me}_2\text{CO}$ . Определены эффективные константы скорости реакции псевдопервого порядка, которые оказались равны соответственно:  $(78.8 \pm 2.2) \cdot 10^{-3}$ ,  $(6.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$ ,  $(57.8 \pm 1.0) \cdot 10^{-3}$  и  $(5.7 \pm 0.15) \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ . Скорость образования соответствующих нитроспиртов связана с величиной заряда на  $\beta$ -углеродном атоме в  $\pi$ -системе, а также со стерическим эффектом заместителя в  $\beta$ -положении.<sup>118</sup>

Изучив с помощью спектрофотометрии кинетику гидратации нитроэтилена в буферных растворах, авторы<sup>119</sup> предлагают следующую схему этого процесса:



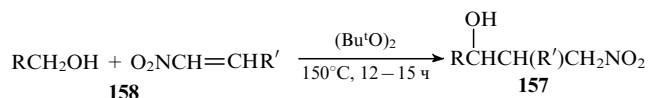
Установлено, что скорость гидратации возрастает с повышением pH, а при постоянном pH — с повышением концентрации содержащегося в растворе основания. При низких pH процесс лимитируется депротонированием  $\text{CH}_2(\text{OH}_2^+)\text{CHNO}_2^-$  при высоких значениях pH — взаимодействием нитроолефина с водой. Найдено, что при pH 0.96, 2.01, 2.98, 6.00 или 7.15 энергии активации гидратации равны 10.9, 14.1, 15.2, 13.5 или 11.1 ккал·моль<sup>-1</sup>, а значения энтропии активации равны -43.0, -30.1, -29.2, -26.4 или -35.4 э.е. соответственно.<sup>119</sup>

В работе<sup>120</sup> изучены кинетика и механизм гидратации 1-нитропроп-1-ена и приводится следующая схема процесса:



Лимитирующая стадия процесса при низких pH и малой буферной емкости — отрыв протона, а при увеличении этих параметров — взаимодействие нитроолефина с водой.<sup>120</sup>

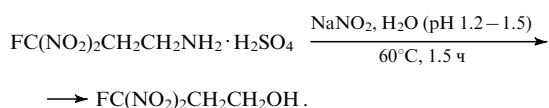
$\gamma$ -Нитроспирты **157** синтезированы реакцией радикального присоединения алифатических спиртов к нитроалкенам **158** в присутствии пероксида третичного бутила при  $150^\circ\text{C}$ .<sup>121</sup>



$\text{R}' = \text{Me}$ :  $\text{R} = \text{C}_5\text{H}_{11}$  (28%), Pr (11%), Bu (20%);

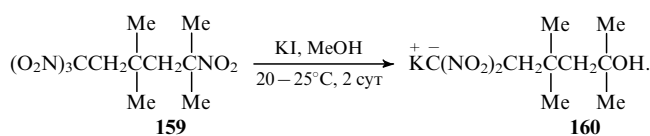
$\text{R}' = \text{Et}$ :  $\text{R} = \text{Pr}$  (6%).

Обработка сульфата 1-амино-3-фтор-3,3-динитропропана нитритом натрия в кислой среде дает 3-фтор-3,3-динитропропан-1-ол с выходом 56%.<sup>122</sup>

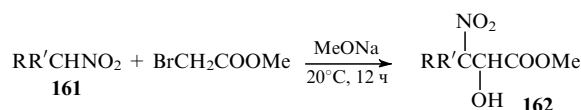


При реакции тетранитроалкана **159** с иодидом калия в метаноле наряду с замещением нитрогруппы на калий про-

исходит замещение еще одной нитрогруппы на гидроксильную, и с выходом 86% образуется соль нитроспирта **160**.<sup>123</sup>

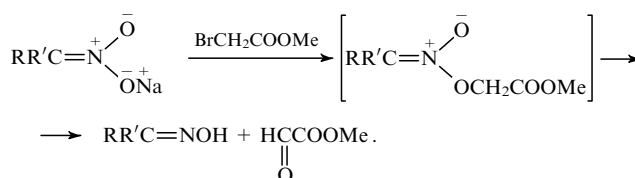


В результате взаимодействия избытка нитроалканов **161** с метиловым эфиром бромуксусной кислоты в присутствии метилата натрия в диметилацетамиде неожиданно были получены соединения **162**.<sup>124</sup>



$\text{R} = \text{Me}$ :  $\text{R}' = \text{Me}$  (48%), Et (52%);  $\text{R} = \text{H}$ :  $\text{R}' = \text{Et}$  (11%), Ph (68%).

Соединения **162**, очевидно, образуются в результате конденсации нитроалканов  $\text{RR}'\text{CHNO}_2$  с метиловым эфиром глиоксиловой кислоты, генерированным по схеме:<sup>124</sup>



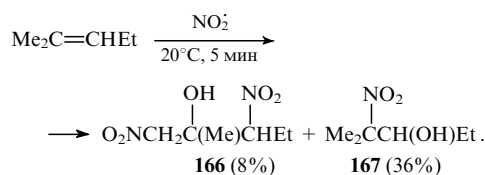
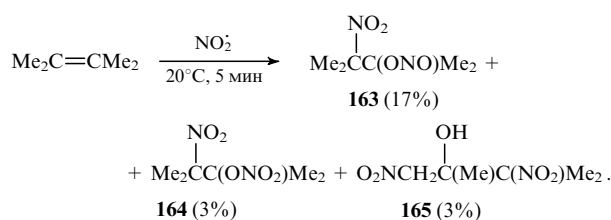
### 4. Синтез нитроспиртов одновременным введением в образующееся соединение нитрогруппы и гидроксильной группы

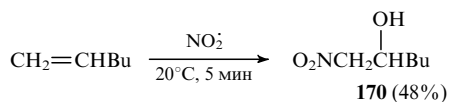
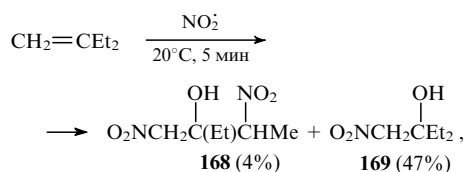
Наиболее часто для синтеза нитроспиртов с одновременным введением  $\text{NO}_2$ - и  $\text{OH}$ - групп в вицинальное положение используется взаимодействие алкенов с оксидами азота.

Реакцией  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{CH}=\text{CH}_2$  с  $\text{N}_2\text{O}_4$  в  $\text{CCl}_4$  при  $0-5^\circ\text{C}$  в течение 0.5 ч в присутствии серной кислоты синтезированы нитроспирт  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NO}_2$  (выход 10%) и его нитрат  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{NO}_2$  (выход 86%).<sup>125</sup>

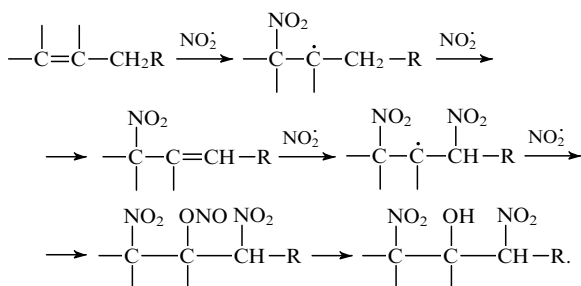
Нитроспирт  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{Me})\text{NO}_2$  получен при взаимодействии алкена  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CHMe}$  с  $\text{N}_2\text{O}_4$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $20-25^\circ\text{C}$ , 6 ч),  $\text{N}_2\text{O}_3$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 17ч) или  $\text{HNO}_3$  (d 1.51,  $\text{CHCl}_3$ ,  $100^\circ\text{C}$ , 4 ч) с выходами 56%, 46% или 50.8% соответственно.<sup>103</sup> При действии на этот же алкен  $\text{N}_2\text{O}_5$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $18^\circ\text{C}$ , 12 ч) с выходом 32.2% получено соединение, в котором атом водорода в одном из фенильных радикалов замещен на нитрогруппу, —  $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{Ph})(\text{ONO}_2)\text{CH}(\text{Me})\text{NO}_2$ .<sup>102</sup>

Подробно изучена реакция различных алкенов с  $\text{NO}_2$  в гексане при  $20^\circ\text{C}$ . Таким образом были синтезированы нитроспирты и их производные **163-170**.<sup>126</sup>

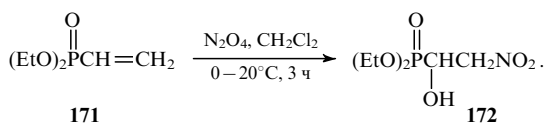




Образование соединений **165**, **166** и **168**, по мнению авторов<sup>126</sup>, можно объяснить следующей схемой:

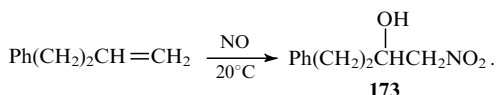


Винилдиэтилфосфонат (**171**) легко реагирует с  $\text{N}_2\text{O}_4$  в дихлорметане с образованием нитроспирта **172** (выход 34%).<sup>127</sup>

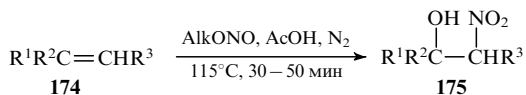


2-Гидрокси-3-нитропропионовая кислота синтезирована с выходом 60% реакцией акриловой кислоты с  $\text{N}_2\text{O}_4$  в дихлорэтаноле при 18–20°C в течение 10 ч.<sup>128</sup>

Нитроспирт **173** образуется с выходом 23–25% в результате взаимодействия оксида азота с 4-фенилбут-1-еном в различных растворителях (дихлорэтаноле, четыреххлористом углероде или бензоле) при 20°C.<sup>129</sup>

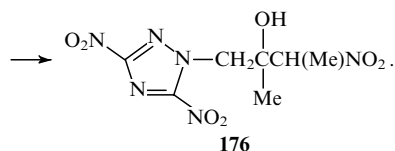
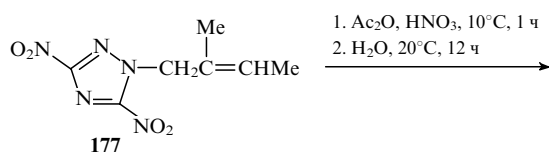


Одновременное введение  $\text{NO}_2$ - и  $\text{OH}$ - групп в алкены **174** осуществлено действием алкилнитритов при нагревании в уксусной кислоте в инертной атмосфере; выходы нитроспиртов **175** — 20–33%.<sup>130</sup>

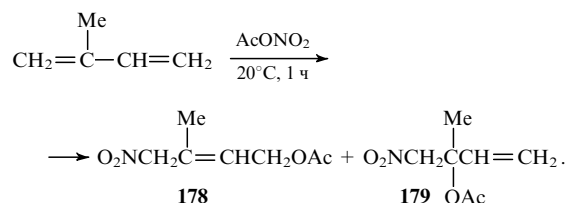


$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ : Ph, Ph, H; Me, Ph, H; Me, COOMe, H; Et, Et, Me.

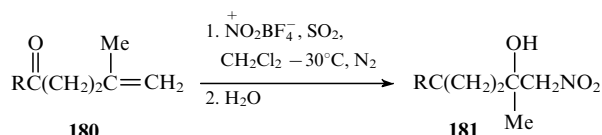
При получении соединения **176** (выход 55%) из алкена **177** в качестве реагента был использован ацетилнитрат (образуется *in situ* из  $\text{Ac}_2\text{O}$  и  $\text{HNO}_3$ ).<sup>131</sup>



В результате реакции изопрена с ацетилнитратом при 20°C образуется смесь ацетатов непрелельных нитроспиртов **178** и **179** в соотношении 7:3.<sup>132</sup>

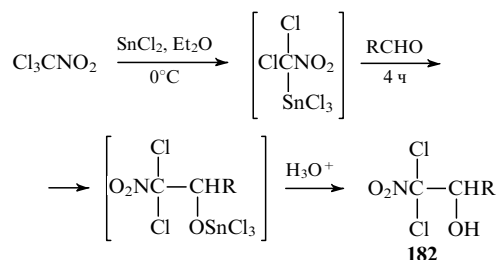


Непрелельные кетоны **180** в результате реакции с тетрафторборатом нитрония при –30°C в растворе  $\text{SO}_2$  и последующей обработки водой дают с низкими выходами соединения **181**.<sup>133</sup>



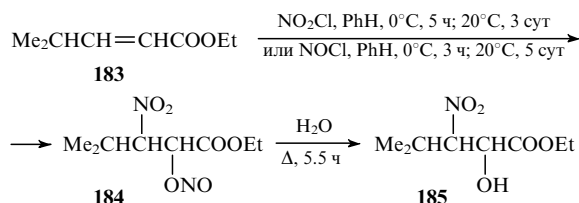
$\text{R} = \text{Me} (4\%), \text{Pr} (17\%), \text{Pr}^i (34\%).$

Оригинальный способ синтеза дихлорзамещенных нитроспиртов **182**, описанный в работе<sup>134</sup>, заключается в реакции трихлорнитрометана с альдегидами в присутствии  $\text{SnCl}_2$ .



$\text{R} = \text{H} (67\%), \text{Me} (76\%), \text{Et} (82\%), \text{Pr} (83\%), \text{Bu} (92\%), \text{C}_5\text{H}_{11} (85\%), \text{Ph} (52\%), \text{CCl}_3 (77\%), 4\text{-MeC}_6\text{H}_4 (57\%), 4\text{-ClC}_6\text{H}_4 (59\%), \text{фурил-2} (53\%), \text{тиенил-2} (61\%).$

При обработке этилового эфира 4-метилпент-2-еновой кислоты (**183**) нитрилхлоридом или нитрозилхлоридом образуется нитрит **184**, который при кипячении с водой превращается в соединение **185** с общим выходом 34%.<sup>74</sup>



### III. Химические превращения нитроспиртов

#### 1. Реакции с участием нитрогруппы

2-Нитробутан-1-ол при восстановлении в присутствии никеля Ренея при 35–40°C и давлении водорода 10 атм с выходом 62–74% превращается в 2-аминобутан-1-ол.<sup>44, 135</sup>

Этот катализатор эффективен для восстановления нитроспиртов **186** в аминоспирты **187** (табл. 9).<sup>66</sup>

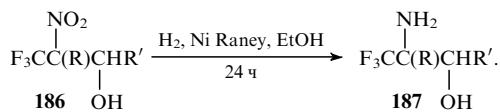
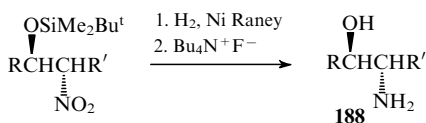


Таблица 9. Условия реакций и выходы нитроспиртов **187**.

R	R'	Давление, атм	Температура, °C	Выход, %
H	Pr	1	20	52
H	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	25	50	76
H	Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1	20	79
H	PhCHMe	25	50	82
H	Pr	30	50	59
Me	Pr	30	50	5
Me	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	25	50	22
Me	Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	25	50	53

В присутствии никеля Ренея соединения PhCH(OH)–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> и Ph<sub>2</sub>CHCH(OH)CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> восстановлены в аминоспирты PhCH(OH)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (выход 49%) или Ph<sub>2</sub>CHCH(OH)CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (выход 18%).<sup>79</sup>

Стереоселективно протекает восстановление *эритро*-изомеров силиловых эфиров нитроспиртов в присутствии никеля Ренея; после обработки реакционной смеси Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>F<sup>-</sup> были получены *эритро*-изомеры аминоспиртов **188**.<sup>82</sup>



R, R': Pr, Et, Pr<sup>i</sup>, Et; C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, Me; C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, Et; Pr, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>; C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, Me; C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>, Me; Ph, Et.

2-Нитро-2-гидрокси-метилпропан-1,3-диол (**4**) превращается в амин H<sub>2</sub>NC(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub> (выход 89%) при гидрировании над катализатором Pd/C при 59–63°C в течение 4.5 ч.<sup>136</sup>

При восстановлении 4-МеОС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>СН<sub>2</sub>С(ОН)(Et)NO<sub>2</sub> действием формиата аммония в присутствии Pd/C в ТГФ и MeOH с выходом 73% образуется аминоспирт 4-МеОС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>СН<sub>2</sub>С(ОН)(Et)NH<sub>2</sub>.<sup>137</sup>

С высокими выходами (83% и 86%) синтезированы аминокдиоли HOCH<sub>2</sub>C(R)(NH<sub>2</sub>)CH(OH)C<sub>13</sub>H<sub>27</sub> (R = H, Me) при восстановлении соответствующих нитродидолов действием формиата аммония в присутствии Pd/C в MeOH при 20°C в течение 16 ч в атмосфере азота.<sup>61</sup>

Активный катализатор восстановления — Ni<sub>2</sub>B (образующийся *in situ* из NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и NaBH<sub>4</sub>) использован для превращения нитроспирта O<sub>2</sub>NCMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH(OH)Me в соответствующий аминоспирт (выход 76%). Реакция проходит в MeOH при 20°C в течение 5 мин.<sup>138</sup>

Для восстановления нитроспиртов в аминоспирты водородом использовался также ряд катализаторов, содержащих родий. Так, 2-нитробутан-1-ол превращен в 2-аминобутан-1-ол восстановлением в присутствии ди(родий)норборнадиехлорида и Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH(PPh<sub>2</sub>)Me при 60°C и давлении водорода 67 атм в течение 20 ч.<sup>139</sup>

Подробно изучено восстановление 2-нитробутан-1-ола до 2-аминобутан-1-ола в присутствии родий-, иридий- и палладийсодержащих каталитических систем (табл. 10).<sup>140</sup>

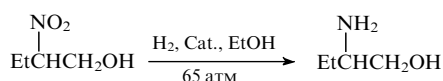
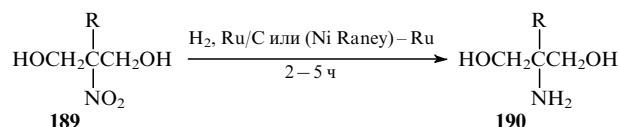


Таблица 10. Гидрирование 2-нитробутан-1-ола.<sup>140</sup>

Катализатор	Фосфин	Катализатор: фосфин	Время, ч	Температура, °C	Выход, %
Rh <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (NBD) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	см. <sup>b</sup>	1 : 1	20	60	78
Rh <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (NBD) <sub>2</sub>	PPh <sub>3</sub>	1 : 1	16	50	36
Rh <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (NBD) <sub>2</sub>	DIOP <sup>c</sup>	1 : 1	65	80	57
Ir <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (COD) <sub>2</sub> <sup>d</sup>	PPFA <sup>e</sup>	1 : 2	16	50	67
Ir <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (COD) <sub>2</sub>	BPPFA <sup>f</sup>	1 : 2	16	50	56
Ir <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (COD) <sub>2</sub>	DIOP	1 : 2	16	50	54
Ir <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (COD) <sub>2</sub>	DIPHOS <sup>g</sup>	1 : 2	16	50	47
PdCl <sub>2</sub> (COD) <sub>2</sub>	DIPHOS	1 : 2	18	75	24
PdCl <sub>2</sub> (PhCN) <sub>2</sub>	BPPFOH <sup>h</sup>	1 : 1	18	75	41

<sup>a</sup> NBD — норборнадие; <sup>b</sup> Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH(Me)PPh<sub>2</sub>; <sup>c</sup> DIOP — (S,S)-2,3-О-изопропилиден-2,3-дигидрокси-1,4-бис(дифенилфосфино)бутан; <sup>d</sup> COD — циклооктадиен; <sup>e</sup> PPFA — (R)-α-[(S)-2(дифенилфосфино)ферроценил]этилдиметиламин; <sup>f</sup> BPPFA — (R)-α-[(S)-2,1'-бис(дифенилфосфино)ферроценил]этилдиметиламин; <sup>g</sup> DIPHOS — бис-(1,2-дифенилфосфино)этан; <sup>h</sup> BPPFOH — (R)-α-[(S)-2,1'-бис(дифенилфосфино)ферроценил]этан.

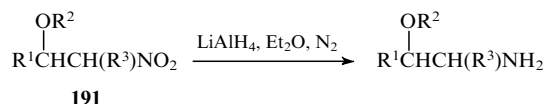
Восстановление нитрогликолей **189** было проведено при 80–100 атм в присутствии катализаторов Ru/C или (Ni Ренея)–Ru в течение 2–5 ч, и с выходами 78–96% синтезированы аминокгликоли **190**.<sup>141</sup>



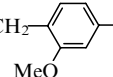
R = H, Me, Et, CH<sub>2</sub>OH.



Нитроспирты 4-RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (R = H, Me, Cl) при гидрировании в присутствии PdO<sub>2</sub> в 80% AcOH при 1 атм превращаются в аминоспирты 4-RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> с выходами 59%, 50%, 63% соответственно.<sup>26</sup>

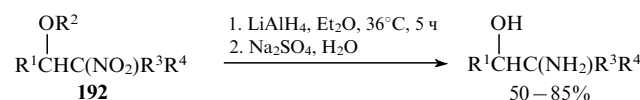
В работах<sup>23, 25, 81, 83, 142</sup> для восстановления нитрогруппы в аминокгруппу в нитроспиртах и их производных **191** и **192** использован LiAlH<sub>4</sub>.



R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = H (55%);<sup>23</sup> R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = Me;<sup>23</sup>

R<sup>1</sup> = PhCH<sub>2</sub>-, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = H (28%);<sup>25</sup>

R<sup>1</sup> = , R<sup>2</sup> = , R<sup>3</sup> = H (80%).<sup>142</sup>

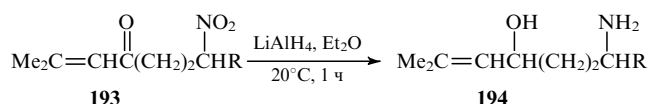


R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, Bu<sup>t</sup>, Ph, 4-МеОС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>, 4-О<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>;

R<sup>2</sup> = SiMe<sub>3</sub> или SiMe<sub>2</sub>Bu<sup>t</sup>; R<sup>3</sup> = H, Me; R<sup>4</sup> = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, Me (см.<sup>81, 83</sup>).

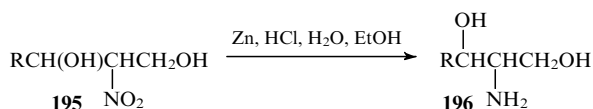
При восстановлении непредельных нитрокетонов **193** алюмогидридом лития при соотношении нитрокетон : LiAlH<sub>4</sub> = 1 : 2 происходит превращение нитрогруппы в аминокгруппу, а кетогруппы в гидроксильную с образованием аминоспиртов **194**.<sup>104</sup>





R = H (35%), Me (37%), Et (38%).

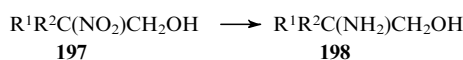
Нитродииолы **195** превращены в аминодииолы **196** действием цинка и соляной кислоты в этаноле.<sup>143</sup>



R = C<sub>7</sub>H<sub>15</sub> (25%), C<sub>9</sub>H<sub>19</sub> (33%), C<sub>11</sub>H<sub>23</sub> (38%), C<sub>13</sub>H<sub>27</sub> (40%).

Запатентовано электрохимическое восстановление 2-нитро-2-метилпропан-1,3-диола в 2-амино-2-метилпропан-1,3-диол с выходом 99%.<sup>144</sup>

Нитроспирты или нитродииолы **197** превращены в соответствующие аминопроизводные **198** электрохимическим восстановлением на биметаллических электродах, содержащих медь, осажденную на цинке или кадмии.<sup>145</sup>

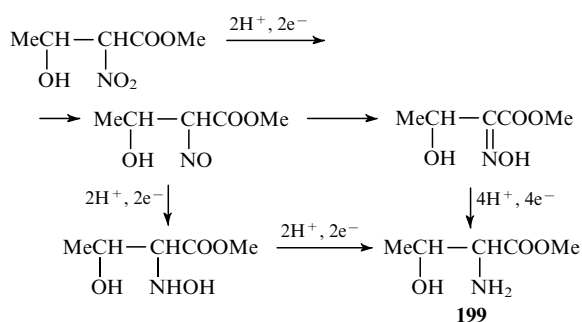


R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>: H, Me; Me, CH<sub>2</sub>OH; H, Et; Et, CH<sub>2</sub>OH.

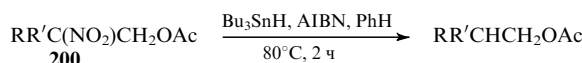
В результате электрохимического восстановления триола **4** в присутствии серной кислоты при 75–80°C и плотности тока 0.1 А·см<sup>-2</sup> в течение 12–13 ч с выходом 40–50% образуется аминопроизводное H<sub>2</sub>NC(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>.<sup>6</sup>

Гидрохлорид (НОСН<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub>·HCl синтезирован из триола **4** электрохимическим восстановлением на перфорированном палладиевом катоде при 75–80°C в присутствии 6.5%-ной соляной кислоты.<sup>146</sup>

Электрохимическое восстановление метилового эфира 2-нитро-3-гидроксимасляной кислоты в DL-треонин (**199**) (выход 72–77% по веществу или 7–10% по току) описывается следующей схемой.<sup>147, 148</sup>

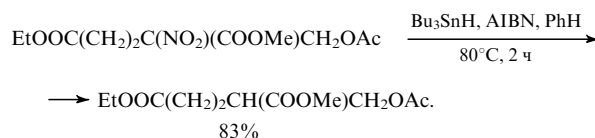


Для замещения нитрогруппы на атом водорода в ацетатах нитроспиртов **200** их обрабатывают трибутилстаннаном в присутствии азоизобутиронитрила в кипящем бензоле.<sup>48</sup>

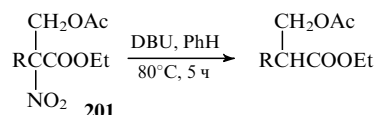


R	R'	Выход, %
PrCO	Et	74
Pr <sup>i</sup> CO	Et	75
C <sub>3</sub> H <sub>11</sub> CO	Me	83
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> CO	Me	84
EtCO	C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	83
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> CO	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COMe	85
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> CO	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOMe	80
COOMe	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(OAc)Me	88
COOMe	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOEt	83

В этих же условиях происходит восстановление нитрогруппы в ацетате более сложного строения.<sup>48</sup>



В этой же работе<sup>48</sup> предложен другой способ замещения нитрогруппы на атом водорода в ацетатах нитроспиртов **201** — действием 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ена в кипящем бензоле.

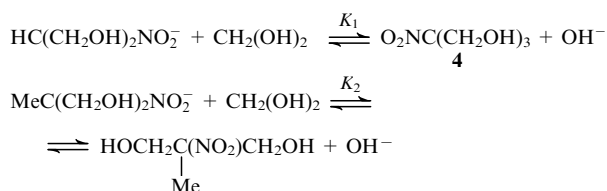


R = Me (66%), Et (71%), Pr (88%), Pr<sup>i</sup> (83%), Bu (78%).

## 2. Реакции с участием атомов водорода, находящихся у углерода, несущего нитрогруппы

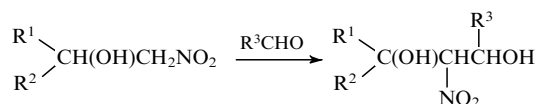
Нитроспирты, содержащие один или два атома водорода у атома углерода, несущего нитрогруппу способны вступать в нитроальдольную конденсацию. При взаимодействии соли [O<sub>2</sub>N=CHCH(OH)CH(OH)CH=NO<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 2Na<sup>+</sup> с формальдегидом при 0–5°C и pH = 10 в Et<sub>2</sub>O образуется тетрол HOCH<sub>2</sub>C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH(OH)CH(OH)C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH.<sup>95</sup>

В работе<sup>149</sup> изучена реакция солей 2-нитропропан-1,3-диола (**3**) или 2-нитропропан-1-ола с водным раствором формальдегида и приведены уравнения обратимых реакций с образованием 2-нитро-2-гидроксиметилпропан-1,3-диола (**4**) или 2-нитро-2-метилпропан-1,3-диола соответственно.



Константы равновесия K<sub>1</sub> и K<sub>2</sub> равны соответственно (4.3±0.4)·10<sup>-2</sup> и (3.6±0.2)·10<sup>-2</sup>. Характеристики реакций сохраняются в широких интервалах концентраций: [CH<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>] = 0.058–3.06 М и [OH<sup>-</sup>] = 1.8·10<sup>-2</sup>–0.36 М.

В присутствии ионообменной смолы Dowex-1 конденсация нитроспиртов с формальдегидом или ацетальдегидом при 20°C завершается в течение 1–2 ч.<sup>150</sup>

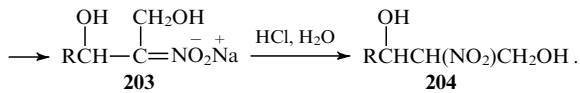


R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me, R<sup>3</sup> = H (63%); R<sup>1</sup> = Bu, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = Me (79%);

R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = H (91%).

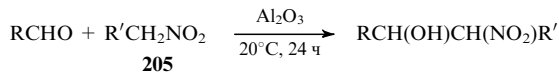
В присутствии метилата натрия 2-нитроэтанол **202** вступает в реакцию с алифатическими альдегидами с образованием солей **203** (выходы 67–99%), которые при обработке соляной кислотой превращаются в нитродииолы **204** (выходы 91–98%).<sup>143</sup>





R = C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>, C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>.

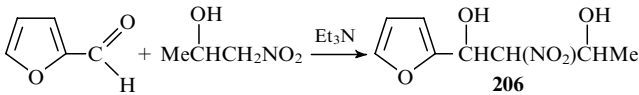
В качестве катализатора в конденсации нитроспиртов **205** с альдегидами был использован оксид алюминия (активность 1 по Брокману).<sup>69</sup>



R, R': Me, MeCH(OH)CH<sub>2</sub>; Et, (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>OH; Et, CH<sub>2</sub>OH.

В присутствии триэтиламина реакция нитроспирта **202** с бензальдегидом при 0°C завершается в течение 23 ч с образованием DL-*трео*-2-нитро-3-фенилпропан-1,3-диола (выход 98.7%).<sup>151</sup>

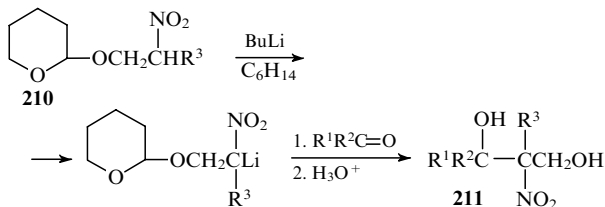
В результате реакции фурфурола с 1-нитропропан-2-олом в присутствии триэтиламина соответствующий нитродиол **206** получен с выходом лишь 35%.<sup>152</sup>




При конденсации нитроспирта **202** с гексадец-2-еналем в присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или Et<sub>3</sub>N при 20°C образуется нитродиол **207** с небольшой примесью продукта его циклизации **208**.<sup>153</sup>


При проведении реакции в метаноле в присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при 20°C продуктами реакции являются производное тетрагидропирана **208** (выход 50%) и соединение **209** (выход 12%) (схема 3).<sup>153</sup>

Соединения **210** действием бутиллития превращены в литиевые производные, которые сконденсированы с карбонильными соединениями R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>C=O. После гидролиза продуктов конденсации получены нитродиолы **211** с выходами 52–88%.<sup>154</sup>



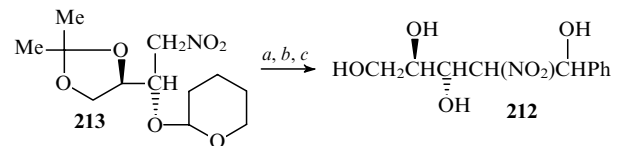
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>: H, Pr<sup>i</sup>, H; H, Br, H; H, , H;

*trans*-PhCH=CH, H, H; H, C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>C≡C, H; H, Ph, H;  
H, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, H; Me, Ph, H; H, (S)-MeCH<sub>2</sub>CH(Me), H;

H, Pr<sup>i</sup>, Me; H, 4-CNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, H; H, , Me; H, Ph, Me;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, R<sup>3</sup> = H, Me.

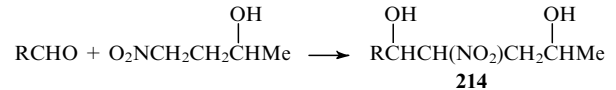
Аналогичным способом получен единственный диастереомер нитротетрола **212** (выход 73%) исходя из соединения **213** и бензальдегида.<sup>154</sup>




a) BuLi, THF, HMPTA –90 ÷ –40°C, 3 ч;

b). PhCHO, –90 ÷ –60°C, 1.5 ч; c) AcONa, H<sub>2</sub>O.

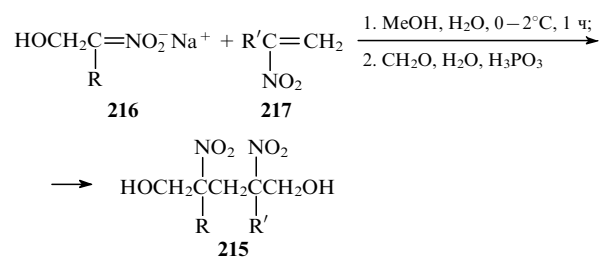
Конденсация альдегидов с 4-нитробутан-2-олом проведена в присутствии ионообменной смолы Amberlist A-21, в течение 15 ч при 0°C. В результате получены нитродиолы **214** (выходы 45–70%).<sup>155</sup>



R = Me, Pr<sup>i</sup>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, , Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,

Z-Me(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>, Me(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH(NO<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Динитродиолы **215** синтезированы в две стадии: реакцией солей **216** с нитроалкенами **217** и последующей обработкой полученных реакционных смесей формальдегидом добавлением фосфористой кислоты до pH 6–5.5.<sup>156</sup>



R = Me; R' = Me (45%), Et (42%); R = R' = Et (31%).

В результате взаимодействия 1-нитропропана с формальдегидом в присутствии Ca(OH)<sub>2</sub> в воде при 30°C в течение 1 ч и обработки реакционной смеси бромом в CCl<sub>4</sub> при 20°C образуется 2-бром-2-нитробутан-1-ол с выходом 90%.<sup>35</sup>

Нитродиолы **218** или **219** при обработке водным едким натром, а затем смесью фтора и азота превращаются во фторпроизводные **220** или **221** с выходами 71 или 68%.<sup>50</sup>

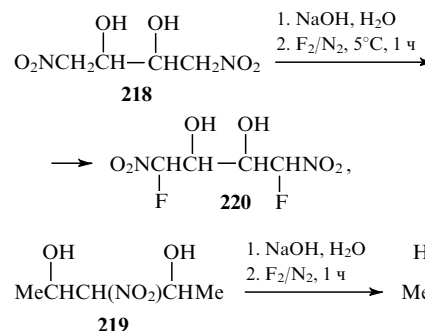
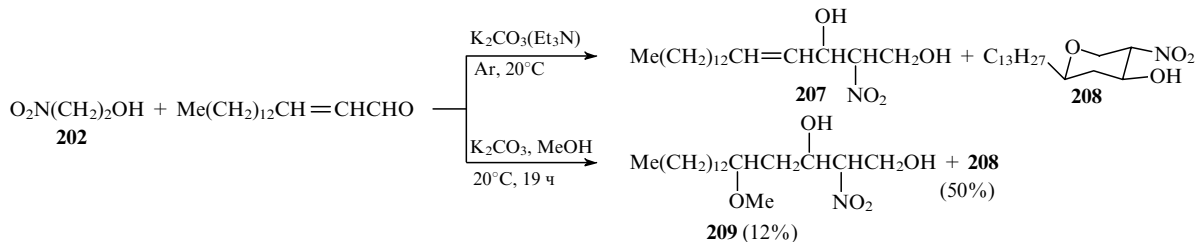
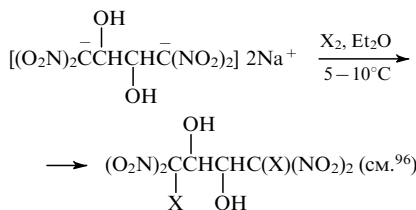
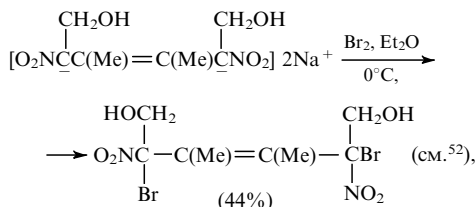
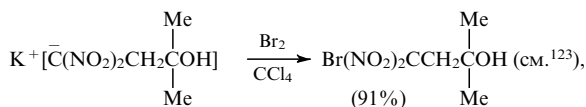


Схема 3



Калиевая соль 2,2-динитроэтанол при действии хлора в воде при 0–5°C превращается в 2-хлор-2,2-динитроэтанол.<sup>157</sup>

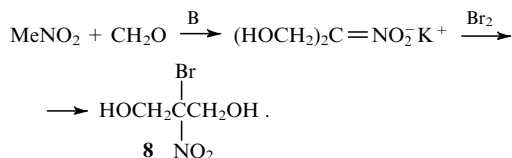
При взаимодействии солей нитроспиртов с хлором или бромом образуются продукты галогенирования.



X = Cl (73.8%), Br (75%).

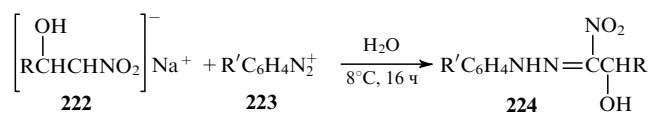
При действии брома на продукты реакций MeNO<sub>2</sub> с альдегидами CH<sub>2</sub>O или Cl<sub>3</sub>CCHO синтезированы 2,2-дибром-2-нитроэтанол<sup>158</sup> или 1,1,1-трихлор-3-бром-3-нитропропан-1-ол.<sup>35</sup>

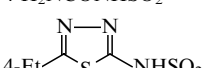
В ряде патентов и заявок<sup>5, 7, 9–12, 20</sup> предлагается синтез 2-бром-2-нитропропан-1,3-диола **8** — известного бактерицида «Биоцид» — по следующей схеме (условия реакций и выходы приведены в табл. 11):



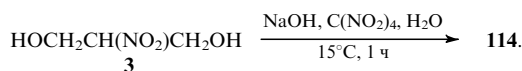
Аналогично из MeNO<sub>2</sub> и Cl<sub>3</sub>CCHO получен Cl<sub>3</sub>CCH(OH)CH(NO<sub>2</sub>)Br;<sup>5, 7</sup> из MeNO<sub>2</sub> и MeCHO — MeCH(OH)C(NO<sub>2</sub>)BrCH(OH)Me;<sup>10</sup> из MeNO<sub>2</sub> и MeCHO — MeCH(OH)C(NO<sub>2</sub>)BrCH(OH)Me.<sup>11</sup>

При взаимодействии солей нитроспиртов **222** с катионами арилдиазониев **223** в воде при низкой температуре образуются арилгидразоны **224**.<sup>159</sup>

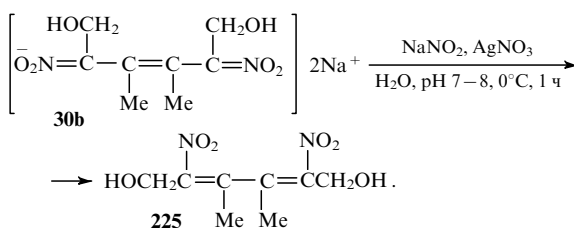


R	R'	Выход, %
H	4-Me	51
Me	H	60
Me	4-Me	45
Me	4-Cl	23
Ph	4-Cl	22
H	4-Br	31
Me	4-Br	20
H	4-NO <sub>2</sub>	20
H	4-NH=C(NH <sub>2</sub> )NHSO <sub>2</sub>	25
H	3-NO <sub>2</sub>	17
Me	4-NO <sub>2</sub>	35
H	4-H <sub>2</sub> NSO	22
H	4-MeCONHSO <sub>2</sub>	20
H	4-H <sub>2</sub> NCONHSO <sub>2</sub>	21
H	4-Et 	56

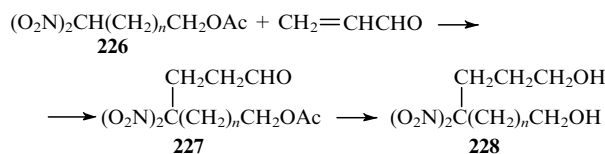
2-Нитропропан-1,3-диол (**3**) в щелочной среде нитруется тетранитрометаном, превращаясь в 2,2-динитропропан-1,3-диол (**114**).<sup>8</sup>



Однако попытка нитрования соли **30b** была неудачной и продуктом реакции оказался диен **225** (выход 21.4%).<sup>52</sup>

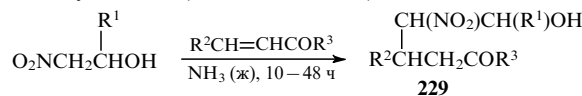



Ацетаты динитроспиртов **226** (соединение **226**, где n = 3, получено каталитическим окислительным нитрованием нитроспирта O<sub>2</sub>NCH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH) введены в реакцию Михаэля с акролеином. При этом получены соединения **227**, которые превращены в динитродиолы **228**.<sup>160</sup>



n = 1, 3.

В жидком аммиаке нитроспирты O<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH(R')OH присоединяются к α,β-непредельным кетонам с образованием аддуктов **229** (выходы 45–96%).<sup>161</sup>



R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Ph, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, ;

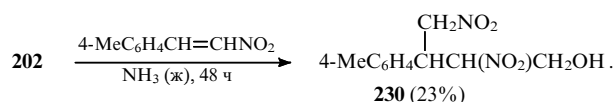
R<sup>3</sup> = Me, Ph, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = Ph.

В аналогичных условиях реакцией нитроспирта **202** с 1-нитро-2-(4-метилфенил)этенем синтезирован аддукт **230** (выход 23%).<sup>161</sup>

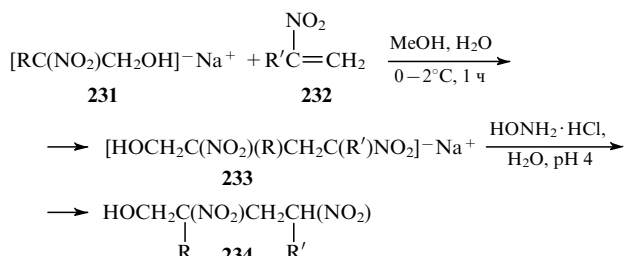
Таблица 11. Условия реакций и выходы соединения **8**.

Условия нитроальдоль-ной конденсации				Условия бромирования		Выход, %	Ссылки
основа-ние	раство-ритель	T, °C	t, мин	T, °C	t, ч		
Ca(OH) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	0	30	0	1	74	5
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		0–10		10	1	80	7
NaOH	H <sub>2</sub> O	5–10		5–10		86	9
NaOH	MeOH			20	0.5	83	10
NaOH	H <sub>2</sub> O, ДЭГ <sup>a</sup>	20	60	5–20		98	11
MeONa	MeOH	5		5		86 <sup>b</sup>	20
NaOH	H <sub>2</sub> O			см. <sup>c</sup>			12

<sup>a</sup> ДЭГ — диэтиленгликоль; <sup>b</sup> CHCl<sub>3</sub>; <sup>c</sup> параформ, CCl<sub>4</sub>, BrCl.

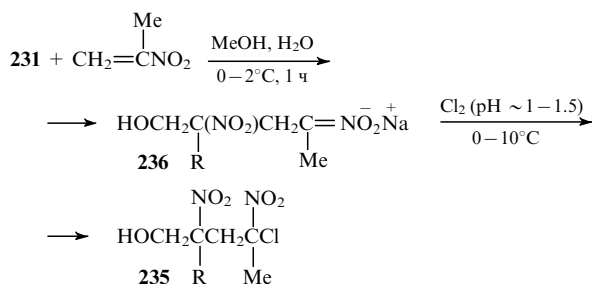


В результате взаимодействия солей нитроспиртов **231** с нитроалкенами **232** в водном метаноле с количественными выходами образуются аддукты **233**, которые при обработке водным раствором гидрохлорида гидросиламина превращаются в динитроспирты **234** с выходами 37–55%.<sup>162</sup>



R, R' = Me, Et.

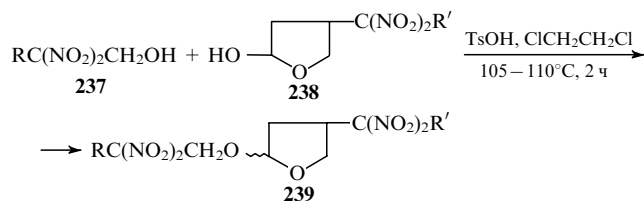
Хлорзамещенные динитроспирты **235** синтезированы реакцией солей **231** с 2-нитропроп-1-еном в водном метаноле с последующим действием хлора на образовавшиеся аддукты **236**.<sup>163</sup>



R = Me, Et.

### 3. Реакции с участием гидроксильной группы

При реакции динитроспиртов **237** с соединением **238** в присутствии *n*-толуолсульфокислоты происходит межмолекулярное отщепление воды с образованием простых эфиров **239** (выходы 73–100%) в виде смесей *цис*- и *транс*-изомеров (соотношение 15–35 : 85–65).<sup>109</sup>

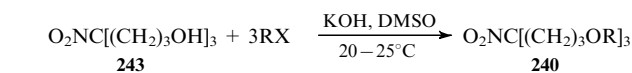


R = F, Me, NO<sub>2</sub>; R' = F, NO<sub>2</sub>.

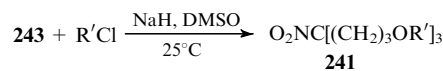
Для получения простых эфиров нитроспиртов часто используют реакции нитроспиртов с галогенпроизводными в присутствии оснований.

Взаимодействием 3-нитропропан-1-ола с Bu<sup>t</sup>Me<sub>2</sub>SiCl в присутствии имидазолина в ДМФА при 20°C в течение 15 ч получен эфир O<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OSiMe<sub>2</sub>Bu<sup>t</sup> (выход 91%).<sup>108</sup>

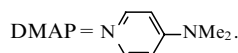
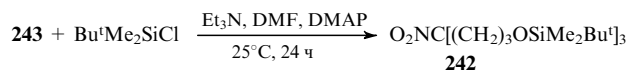
Простые эфиры **240**, **241** или **242** синтезированы с высокими выходами реакцией триола **243** с различными галогенпроизводными при 20–25°C в присутствии KOH, NaN или Et<sub>3</sub>N.<sup>164</sup>



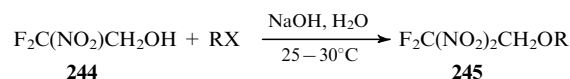
R	X	Время, ч	Выход, %
Me	I	2	89
Bu	Br	0.5	78



R' = Bu (78%); 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (63%).

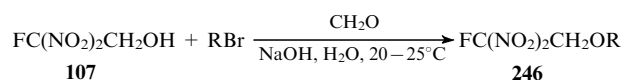


В результате реакции 2,2-дифтор-2-нитроэтанола **244** с соединениями RX в присутствии 5%-ного водного едкого натра при 25–30°C образуются простые эфиры **245**.<sup>165</sup>



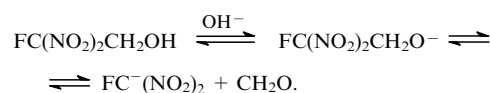
R, X (выход, %): Me, MeOSO<sub>2</sub> (78); CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>, Cl (75.5); HC≡CCH<sub>2</sub>, Br (27).

Конденсацию нитроспирта **107** с бромистым аллилом или бромистым пропаргилом под действием едкого натра проводили в присутствии формальдегида и получили простые эфиры **246** с выходами 66 или 55%.<sup>93</sup>



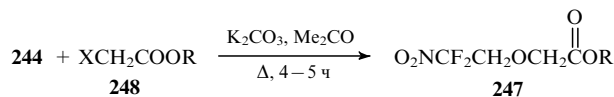
R (время, ч): CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> (45); HC≡CCH<sub>2</sub> (30).

Добавление формальдегида необходимо для предотвращения разложения нитроспирта **107** в щелочной среде.<sup>93</sup>



В присутствии 20%-ного водного едкого натра 1,3-дихлорпропан-2-ол реагирует с двумя молекулами нитроспирта **244**, давая диэфир (NO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CHOH с выходом 78.6%.<sup>166</sup>

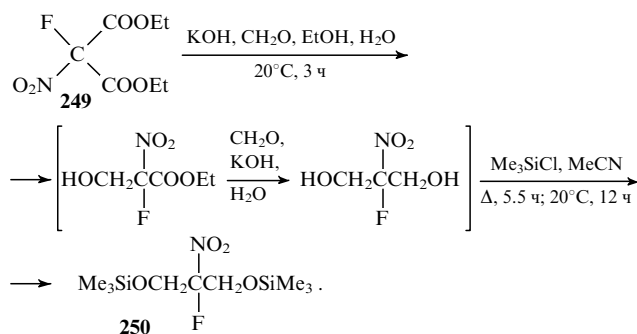
Простые эфиры **247**, содержащие сложноэфирные группировки, синтезированы реакцией нитроспирта **244** с эфирами галогенуксусных кислот **248** в присутствии карбоната калия в кипящем ацетоне.<sup>167</sup>



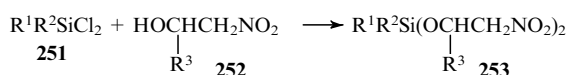
X = Cl, Br; R = Me (74%), Et (67%), Bu (65%).

Реакция нитроспиртов **237** с дихлорметилловым эфиром приводит к продуктам замещения лишь одного атома хлора RC(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Cl (R = Me, F, Cl, NO<sub>2</sub>).<sup>168</sup>

2-Фтор-2-нитропропан-1,3-диол, образующийся из 2-фтор-2-нитромалонового эфира (**249**) и альдегида **2** в присутствии едкого кали, *in situ* был введен в реакцию с триметилхлорсиланом в кипящем ацетонитриле, и с выходом 70.7% синтезирован биссилиловый эфир **250**.<sup>49</sup>

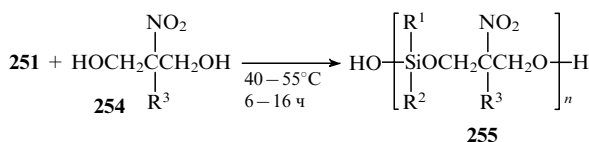


В работе<sup>169</sup> подробно изучено взаимодействие дихлорсиланов **251** с нитроспиртами **252** с образованием соединений **253** (выходы 10–69%).



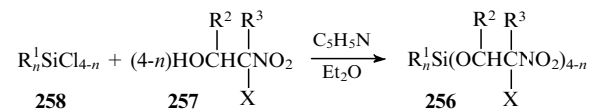
$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}, \text{MeO}, \text{EtO}; \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, \text{MeO}, \text{EtO}; \text{R}^3 = \text{H}, \text{Me}.$

Полисилоксаны **255** были синтезированы конденсацией дихлорсиланов **251** с нитродиамилами.<sup>169</sup>



$n = 3, 4; \text{R}^1 = \text{Et}, \text{Ph}, \text{MeO}; \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}, \text{MeO}; \text{R}^3 = \text{Me}, \text{Et}.$

Соединения **256**, содержащие один, два или три остатка нитроспиртов **257**, образуются в результате конденсации последних с хлорсиланами **258** в присутствии пиридина.<sup>170</sup>



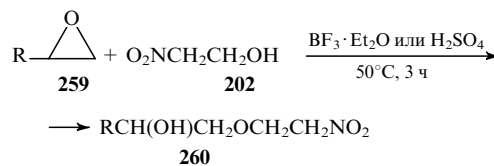
$n$	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$	X	Выход, %
3	Me	H	Me	Cl	44
2	Me	H	Me	Cl	66
2	Me	Me	H	Cl	40
3	Me	CCl <sub>3</sub>	H	H	14
2	Me	CCl <sub>3</sub>	H	H	15
1	H	H	Me	Cl	—
1	H	CCl <sub>3</sub>	H	H	30
3	Me	Et	Et	Br	12

Реакцию  $\text{FC}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$  (**107**) с эпихлоргидрином проводили при  $0-2^\circ\text{C}$  в присутствии едкого натра в течение 48 ч и получили с выходом 32% продукт замещения брома в эпихлоргидрине — эфир  $\text{FC}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)_2$ .<sup>171</sup>

О реакции нитроспирта **107** с эпихлоргидрином в литературе имеются два сообщения. В патенте<sup>172</sup> в качестве продукта реакции заявлен простой эфир:  $\text{FC}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)_2$  (выход 31%). Однако в работе<sup>171</sup> в результате этой же реакции было получено соединение, содержащее два остатка нитроспирта —  $\text{FC}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$ .

При взаимодействии нитроспирта **244** с окисью этилена или пропилена в присутствии водного едкого натра при  $0^\circ\text{C}$  в течение 16 ч образуются эфиры  $\text{RCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{C}(\text{NO}_2)_2$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) (выходы 32 и 67%); из окиси этилена, дополнительно образуется соединение  $\text{F}_2\text{C}(\text{NO}_2)-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (выход 4%).<sup>173</sup>

В присутствии эфира трехфтористого бора или серной кислоты нитроспирт **202** реагирует с эпоксидами **259** при  $50^\circ\text{C}$  и образуются эфиры **260** (выходы 51 и 46.4%).<sup>174</sup>



$\text{R} = \text{Et}, \text{CCl}_3.$

Реакцией нитроспирта **202** с эпоксидами  $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{R})-\text{COCH}(\text{R}')$  ( $\text{R}$  и  $\text{R}' = \text{H}$ , низшие алкилы) в присутствии  $4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  или ионообменной смолы КУ-2 получены соединения  $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{R})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{R}')\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ .<sup>175</sup>

Нитроспирты **261** реагируют с трифторметансульфонокислотой с образованием катионов **262**, которые *in situ* взаимодействуют с нитроспиртами **263** с образованием соединений **264** (табл. 12).<sup>176</sup>

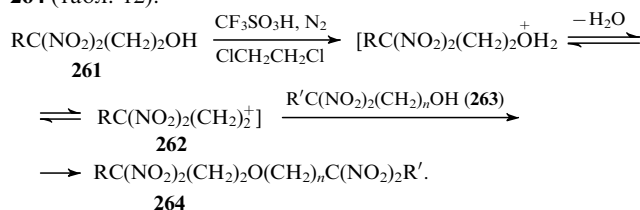
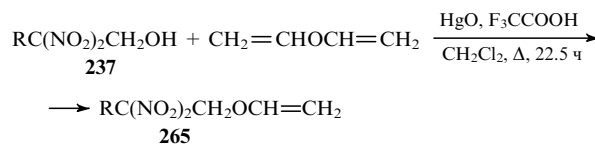


Таблица 12. Условия реакций и выходы соединений **264**.

R	R'	n	Температура, °C	Время, ч	Выход, %
Me	F	2	60	20	9
Me	Me	2	60	20	80
F	F	2	60	96	15
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	2	65–70	72	16
F	F	1	30–35	168	20
NO <sub>2</sub>	Me	1	70–75	72	46
NO <sub>2</sub>	F	1	60–70	72	48

При реакции нитроспирта **107** с  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$  в дихлорметане при  $20^\circ\text{C}$  в течение 16 ч в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  с выходом 45% синтезирован простой эфир  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$ .<sup>177</sup>

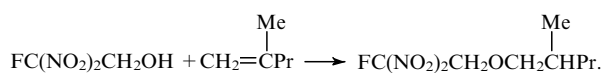
При кипячении нитроспиртов **237** с дивиниловым эфиром в присутствии  $\text{HgO}$  и трифторуксусной кислоты происходит перэтерификация и образуются виниловые эфиры **265**.<sup>92</sup>



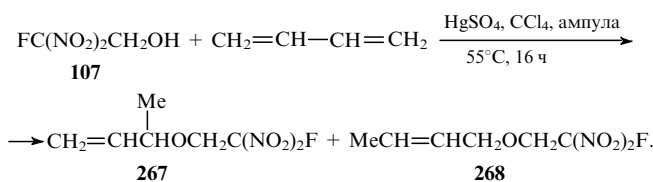
$\text{R} = \text{Me} (64.2\%), \text{F} (64\%), \text{NO}_2 (25.9\%).$

С целью синтеза простых эфиров нитроспиртов использовалось присоединение нитроспиртов к алкенам, бута-1,3-диену, а также спиртов к нитроалкенам. Так, из 3-нитропропан-1-ола и 2-метилпропена в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в присутствии серной кислоты ( $20^\circ\text{C}$ , 12 ч) получен простой эфир  $\text{Bu}^t\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NO}_2$  (выход 95%).<sup>108</sup>

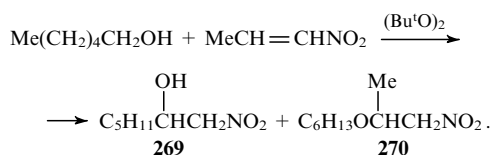
Реакцией нитроспирта **107** с 2-метилпент-1-еном при  $20^\circ\text{C}$  в течение 16 ч в присутствии  $\text{HgSO}_4$  или  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  получен аддукт **266** с выходами 74 или 58%.<sup>178</sup>



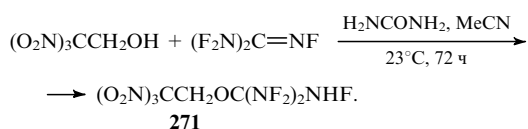
В результате реакции нитроспирта **107** с бута-1,3-диеном образуется смесь продуктов 1,2-присоединения (**267**) и 1,4-присоединения (**268**) в соотношении 77:23 с общим выходом 53%.<sup>178</sup>



Два соединения — продукты радикального С- и О-присоединения (**269**, выход 28%, и **270**, выход 70% соответственно) — синтезированы реакцией гексан-1-ола с 1-нитропроп-1-еном в присутствии *трет*-бутилпероксида.<sup>179</sup>



1,1,1-Тринитроэтанол присоединяется к С=N-связи перфторгуанидина при обычной температуре с образованием соединения **271**.<sup>180</sup>



Известно, что ациклические и циклические ацетали, содержащие один или два остатка нитроспиртов, перспективны для практического использования.

Ацетали **272** синтезированы реакцией нитроспиртов **237** с 1,3,5-триоксаном или паральдегидом в присутствии серной кислоты<sup>181, 182</sup> или едкого натра. Условия реакций и выходы приведены в табл. 13.<sup>89</sup>

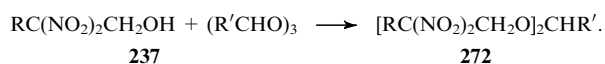
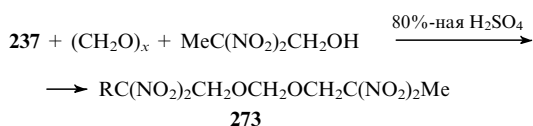


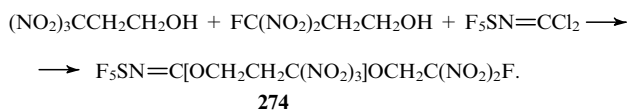
Таблица 13. Условия реакций и выходы соединений **272**.

R	R'	Катализатор	Выход, %	Ссылки
F	H	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	181
Me	H	NaOH	78	89
Me	H	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	78	182
Me	Me	NaOH	35	89
NO <sub>2</sub>	H	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	182

Трехкомпонентной конденсацией были получены смешанные ацетали **273**<sup>182, 183</sup> и **274**.<sup>184</sup>



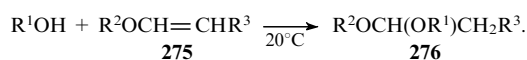
R = NO<sub>2</sub>,<sup>182</sup> F,<sup>183</sup>



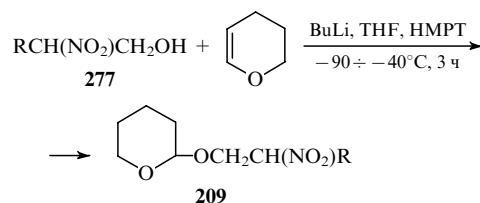
Ацеталь **273** (R = F) синтезирован реакцией нитроспирта FC(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH с эфиром MeC(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Cl в присутствии TiCl<sub>4</sub>.<sup>183</sup>

В результате поликонденсации формальдегида с диолом HOCH<sub>2</sub>C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH в присутствии серной кислоты образуется поли(нитроформаль).<sup>185</sup>

Нитроспирты присоединяются к ациклическим<sup>178, 186</sup> или циклическим<sup>108, 142, 178</sup> виниловым эфирам **275** в присутствии катализаторов с образованием ацеталей **276** (табл. 14).

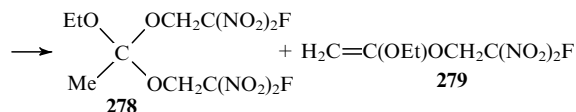
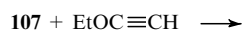


В присутствии бутиллития нитроспирты **277** присоединяются к 2,3-дигидропирану при -90 ÷ -40°C в ТГФ и ГМФА с образованием соединений **209**.<sup>154</sup>

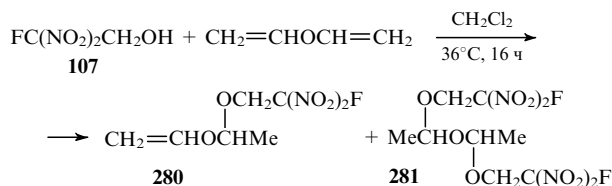


R = H, Me.

Нитроспирт **107** присоединяется к этоксиацетилену в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при 20°C в присутствии HgSO<sub>4</sub><sup>187</sup> или Hg(OAc)<sub>2</sub>,<sup>178</sup> а также в присутствии HgO в CF<sub>3</sub>COOH<sup>92</sup> с образованием аддукта 2:1 — **278** (выходы 100, 95 и 70% соответственно). При проведении этой реакции в присутствии Hg(OAc)<sub>2</sub> в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и гексане при 20°C наряду с аддуктом **278** (выход 27%) получен аддукт 1:1 — **279** (выход 73%).<sup>178</sup>



Два соединения — аддукт 1:1 (**280**) и аддукт 2:1 (**281**) — получены реакцией нитроспирта **107** с дивиниловым эфиром в присутствии HgSO<sub>4</sub> или Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при кипячении в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Установлено, что соотношение соединений **280** и **281** сильно зависит от соотношения **107**:эфир. Так, в присутствии HgSO<sub>4</sub> при соотношении 1:1 образуется 12% аддукта **280** и 58% аддукта **281**; при соотношении 2:1 получается 70% аддукта **280** и 20% аддукта **281**. При проведении этой реакции в присутствии Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и соотношении **107**:эфир = 1:2 (кипячение 26 ч) было получено 40% аддукта **280** и 34% аддукта **281**.<sup>178</sup>

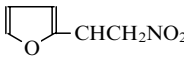


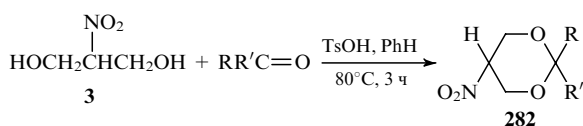
Ортоэфир HC[OCH<sub>2</sub>C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] или эфир угольной кислоты C[OCH<sub>2</sub>C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub> синтезированы из 2,2,2-тринитроэтанолa и CHCl<sub>3</sub> или CCl<sub>4</sub> в присутствии FeCl<sub>3</sub>.<sup>188</sup>

Довольно широкое распространение получил способ синтеза нитропроизводных 1,3-диоксана циклоконденсацией нитродиолов различного строения с альдегидами или кетонами в присутствии катализаторов кислотного характера.

2-Нитропропан-1,3-диол (**3**) реагирует с ацетоном или ароматическими альдегидами в присутствии *n*-толуолсульфокислоты в кипящем бензоле с образованием производных 5-нитро-1,3-диоксана **282**.<sup>189</sup>

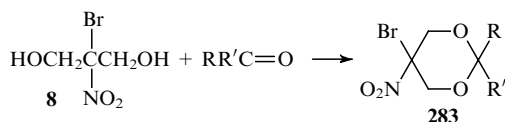
Таблица 14. Условия образования ацеталей 276.

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Катализатор	Растворитель	T, °C	Время, ч	Выход, %	Ссылки
O <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		TsOH	Et <sub>2</sub> O	20	5	95	108
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		TsOH	Et <sub>2</sub> O	20	12	90.5	142
FC(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Et	H	Hg(OAc) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20	16	73	178
FC(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		Hg(OAc) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	42	17	100	178
FC(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	FC(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	Hg(OAc) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20	24	61	178
(O <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	FC(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O	-	0	12	-	186
MeC(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	FC(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	Мол. сито 5 Å	-	0	12	-	186
FC(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	FC(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	Мол. сито 5 Å	-	0	12	-	186

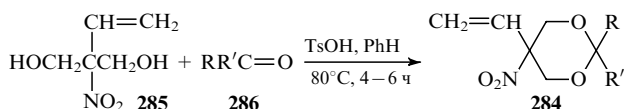



R, R': Me, Me; H, 4-Cl<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; H, Ph; H, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

Конденсацию 2-бром-2-нитропропан-1,3-диола **8** с ацетоном али алифатическими альдегидами проводили в присутствии различных катализаторов и получили производные 5-бром-5-нитро-1,3-диоксана **283**. Условия реакций и выходы приведены в табл. 15.<sup>190-192</sup>

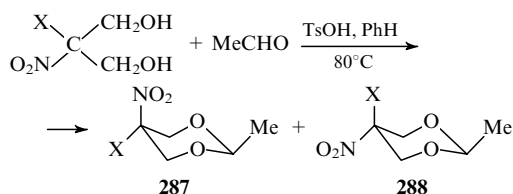


Перспективные в качестве мономеров ацетали **284** синтезированы из диола **285** и карбонильных соединений **286** в присутствии *n*-толуолсульфокислоты.<sup>193</sup>



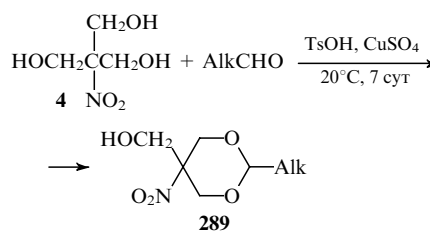
R, R' (выход, %): H,  (47); H, Ph (65); H, 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (70); H, 3,4-(CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (56); H, PhCH=CH (67); Me, Me (71); (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> (62).

В работе<sup>194</sup> изучена стереохимическая направленность реакции 2-галоген-2-нитропропан-1,3-диола с ацетальдегидом в присутствии *n*-толуолсульфокислоты и установлено, что продуктами реакции являются смеси диастереомеров **287** и **288**.

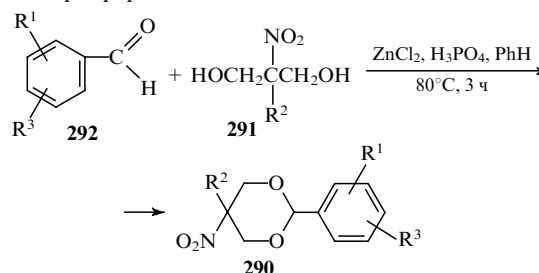


X = Cl, соотношение **287**:**288** = 16:83; X = Br — 5.5:94.

При циклоконденсации 2-нитро-2-гидрокси-метилпропан-1,3-диола (**4**) с алифатическими альдегидами в присутствии *n*-толуолсульфокислоты и CuSO<sub>4</sub> при 20°C с выходами ~90% синтезированы 2-алкилзамещенные 5-нитро-5-гидрокси-метил-1,3-диоксаны **289**.<sup>194</sup>



Серия производных 5-нитро-1,3-диоксана **290** синтезирована циклоконденсацией нитродииолов **291** с этиловыми эфирами арилоксиуксусных кислот **292** в присутствии хлорида цинка и фосфорной кислоты в кипящем бензоле.<sup>195</sup>



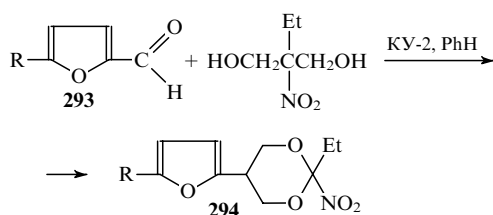
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Выход, %
H	Me	2-OCH <sub>2</sub> COOEt	90
H	Et	2-OCH <sub>2</sub> COOEt	96
H	Br	2-OCH <sub>2</sub> COOEt	95
H	Me	3-OCH <sub>2</sub> COOEt	92
H	Br	3-OCH <sub>2</sub> COOEt	84
H	Me	4-OCH <sub>2</sub> COOEt	92
H	Et	4-OCH <sub>2</sub> COOEt	90
H	3-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-OCH <sub>2</sub> COOEt	50
H	Br	4-OCH <sub>2</sub> COOEt	75
2-MeO	Me	4-OCH <sub>2</sub> COOEt	74
2-MeO	Cl	4-OCH <sub>2</sub> COOEt	88
2-MeO	Br	4-OCH <sub>2</sub> COOEt	87
2-EtO	Me	4-OCH <sub>2</sub> COOEt	92
2-EtO	Et	4-OCH <sub>2</sub> COOEt	91
2-EtO	Br	4-OCH <sub>2</sub> COOEt	78

Показано, что скорость реакции 5-замещенных фурфура **293** с 2-нитро-2-этилпропан-1,3-диолами в присутствии ионообменной смолы КУ-2 (H-форма) падает в ряду NO<sub>2</sub> > I > Br > H > Me. Предполагается, что лимитирующей стадией является атака диола на протонированную формильную группу.<sup>196</sup>

Таблица 15. Условия реакций и выходы соединений **283**.

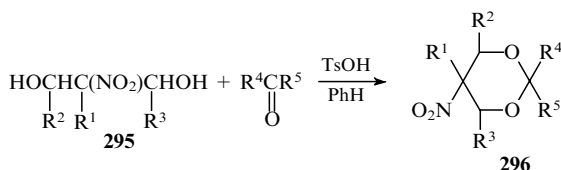
R	R'	Катализатор	Растворитель	T, °C	t, ч	Выход, %	Ссылки
H	Me	<i>p</i> -TsOH	PhH	80	0.5	—	190
H	Et	<i>p</i> -TsOH	PhH	80	0.5	—	190
H	Pr	<i>p</i> -TsOH	PhH	80	0.5	—	190
H	Pr <sup>i</sup>	<i>p</i> -TsOH	PhH	80	0.5	—	190
H	H	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ДХЭ <sup>a</sup>	83	—	—	191
Me	Me	BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O	—	≤47	—	40	192
H	Me	BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O	—	≤47	—	85	192
H	Et	BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O	—	≤47	—	—	192
H	Pr	BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O	—	≤47	—	—	192
H	Pr <sup>i</sup>	BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O	—	≤47	—	—	192

<sup>a</sup> ДХЭ — дихлорэтан.



R = H (66%), Me (70%), Br (84%), I (79%), NO<sub>2</sub> (82%).

Циклоконденсацией моно- или дизамещенных 2-нитропропан-1,3-диола **295** с альдегидами или кетонами в присутствии TsOH с выходами 42–90% синтезированы ди-, три- или тетразамещенные производные 5-нитро-1,3-диоксана **296**.<sup>197</sup>



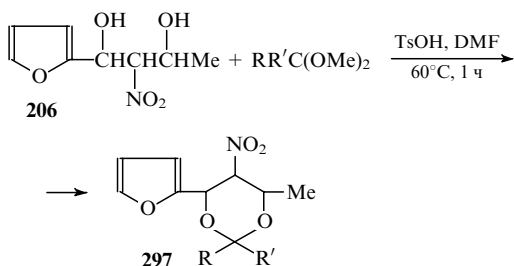
R<sup>1</sup> = H, Me, CH<sub>2</sub>OH; R<sup>2</sup> = H, Me, Pr, Pr<sup>i</sup>; R<sup>3</sup> = H, Me, Pr, Pr<sup>i</sup>;

R<sup>4</sup> = H, Me; R<sup>5</sup> = H, Me, Et, Pr<sup>i</sup>, Bu, Ph, 2-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,

4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, PhCH=CH; R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.

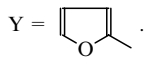
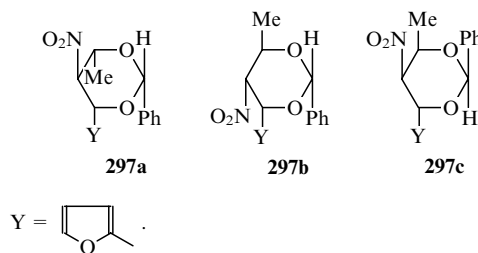
Соединения **296** получены с низкими выходами при R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = Me (27%); R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = Me, R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = H (30%); R<sup>1</sup> = R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = H, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = Pr<sup>i</sup> (32%).<sup>197</sup>

При синтезе производных 1,3-диоксана **297** из нитроддиола **206** в качестве второй компоненты использованы диметилкеталь ацетона или диметилацеталь бензальдегида.<sup>152, 198</sup>



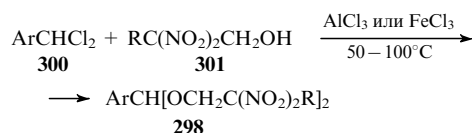
R = H, R' = Ph; R = R' = Me.

В реакции нитроддиола **206** с диметилацеталем бензальдегида образуются три диастереоизомера **297a, b, c** в соотношении 4 : 1 : 1 с общим выходом 55.5%.<sup>152</sup>

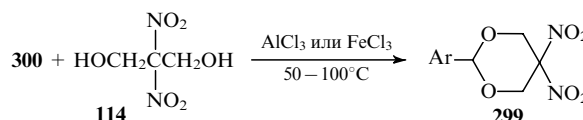


Нитроддиол HOCH<sub>2</sub>CH(NO<sub>2</sub>)CH(OH)C<sub>13</sub>H<sub>27</sub> при кипячении с диметилкеталем ацетона в ацетоне в присутствии *n*-толуолсульфокислоты дает 5-нитро-2,2-диметил-4-тридецил-1,3-диоксан с выходом 61.5%.<sup>61</sup>

Для синтеза ациклических или циклических ацеталей нитроспиртов использовался и другой способ: реакция дихлорметильных производных ароматического ряда со спиртами или 1,3-диолами. Он применен, например, при получении ацеталей **298** или **299** из дихлорметиларенов **300** и полинитроспиртов **301** или 2,2-динитропропан-1,3-диола (**114**).<sup>199</sup>



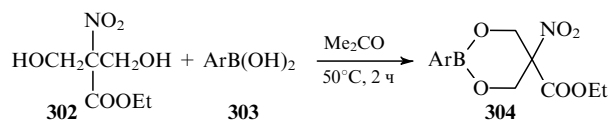
R = Cl, Me, NO<sub>2</sub>; Ar = Ph, 3-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.



Ar = Ph, 3-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (AlCl<sub>3</sub>), 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (FeCl<sub>3</sub>).

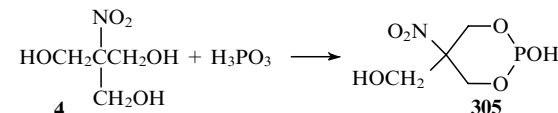
Реакционная способность нитроспиртов снижается в ряду NO<sub>2</sub> > Cl > HOCH<sub>2</sub> > Me, т.е. симбатно снижению их кислотности.<sup>199</sup>

В результате кипячения нитроддиола **302** с арилборными кислотами **303** в ацетоне синтезированы производные 2-бордиоксана-1,3 **304**.<sup>200</sup>

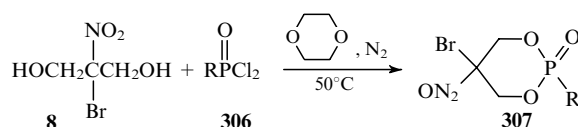


Ar = Ph (90.5%), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (67%).

Циклическое соединение **305**, содержащее в шестичленном цикле два атома кислорода и один атом фосфора, получено циклоконденсацией триола **4** с фосфористой кислотой.<sup>201</sup>



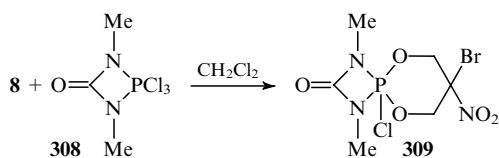
2-Бром-2-нитропропан-1,3-диол (**8**) при 50°C реагирует с дихлорпроизводными **306** с образованием 5-бром-5-нитро-2-*R*-2-оксо-1,3,2-диоксафосфоринанов **307**.<sup>202</sup>



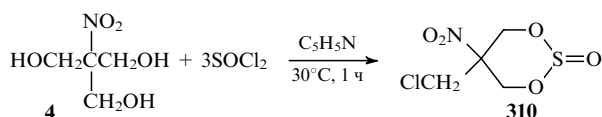
R = Me (60%), Cl (28%), PhO (56%), 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O (49%), 3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O (42%), 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O (60%), OH (39%).



Циклоконденсация диола **8** с 2,2,2-трихлор-1,3-диметил-1,3,2λ<sup>5</sup>-диазафосфетидин-4-оном **308** дает соединение **309**.<sup>203</sup>

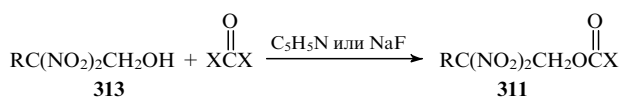


5-Нитро-5-хлорметил-1,2,3-диоксатиан-2-он (**310**) синтезирован реакцией триола **4** с тионилхлоридом в присутствии пиридина.<sup>204</sup>

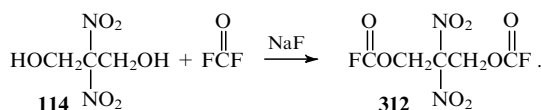


Для получения сложных эфиров нитроспиртов обычно используют либо реакции нитроспиртов с хлорангидридами или ангидридами кислот, либо реакцию нитроспиртов с карбоновыми кислотами в присутствии ангидридов других кислот. Во многих работах описано получение ацетатов нитроспиртов. В данном обзоре нет необходимости подробно рассматривать эти работы в связи с тем, что получение ацетатов проводится по обычным методикам и эти процессы достаточно подробно описаны в монографиях<sup>3,4</sup>.

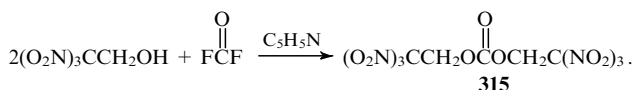
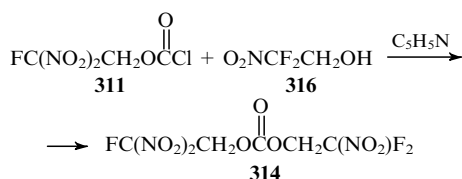
В патентах<sup>205,206</sup> и статьях<sup>207,208</sup> сообщается о синтезе галогенугольных эфиров **311**, **312** (выход 91%) взаимодействием нитроспиртов **313** с хлорангидридом или фторангидридом угольной кислоты, а также 2,2-динитропропан-1,3-диола (**114**) с фторангидридом угольной кислоты.



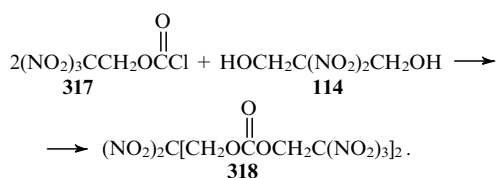
R, X: F, Cl; F, F; Me, F; NO<sub>2</sub>, F; FCOOCH<sub>2</sub>, F.



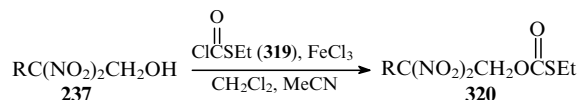
Карбонаты **314**<sup>205</sup> или **315** (выход 64%)<sup>208</sup> синтезированы реакциями нитроспирта **316** с хлоругольным эфиром **311** (R = F, X = Cl) или 2,2,2-тринитроэтанол с фторангидридом угольной кислоты.



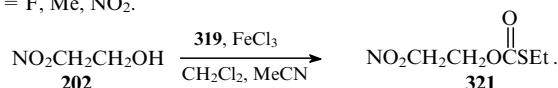
2,2-Динитропропан-1,3-диол (**114**) реагирует с двумя молекулами хлоругольного эфира **317** с образованием диэфира **318** (выход 83%).<sup>209</sup>



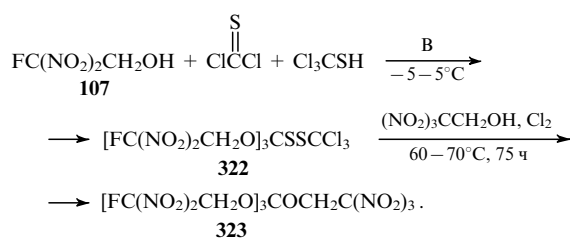
В результате экзотермической реакции нитроспиртов **237** или **202** с хлорангидридом **319** в присутствии хлорида железа с выходами 83–93% были синтезированы *O*-алкил-*S*-этилтиокарбонаты **320**<sup>210</sup> или **321**.



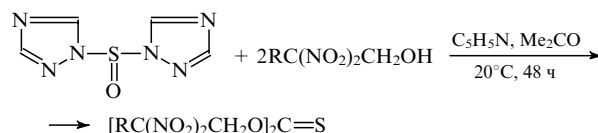
R = F, Me, NO<sub>2</sub>.



Трехкомпонентная реакция нитроспирта **107**, тиофосгена и Cl<sub>3</sub>CSH в соотношении 3:1:1 в присутствии основания в условиях межфазного катализа приводит к соединению **322**, которое при реакции с 1,1,1-тринитроэтанолом и хлором превращается в соединение **323** (выход 81%).<sup>211</sup>

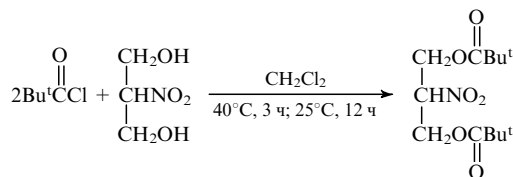


При реакции 2,2-динитропропанола с *S*-оксидом (1,2,4-триазол-1-ил)сульфида в присутствии пиридина в ацетоне при 20°C в течение 2 сут с выходом 83% образуется эфир [MeC(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>C=S.<sup>212</sup> Аналогично образуются соответствующие эфиры из (O<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>OH или спирта **107** и *S*-оксида (1,2,4-триазол-1-ил)сульфида.<sup>212</sup>

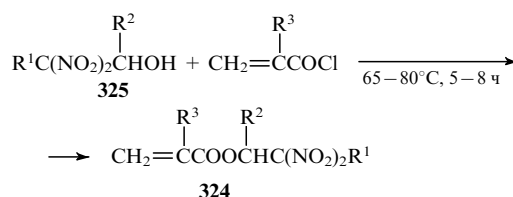


R = F, Me, NO<sub>2</sub>.

Реакция 2-нитропропан-1,3-диола с хлорангидридом триметилуксусной кислоты в дихлорметане при 40°C в течение 3 ч, а затем при 25°C в течение 12 ч дает соответствующий бисэфир с выходом 95%.<sup>15</sup>

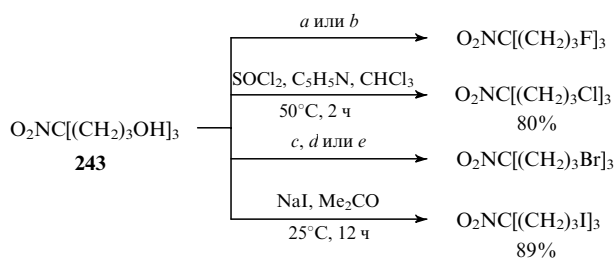


Эфиры **324**, представляющие интерес в качестве мономеров, синтезированы с выходами 60–70% взаимодействием динитроспиртов **325** с хлорангидридами α,β-непредельных кислот.<sup>213–215</sup>



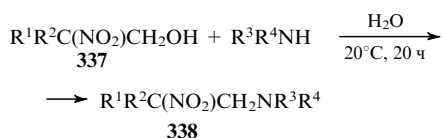
R<sup>1</sup> = H, F, Me; R<sup>2</sup> = H, Me; R<sup>3</sup> = H, Me.





- а)  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$ , THF, MeCN,  $90^\circ\text{C}$ , 12 ч (75%);  
 б)  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$ , 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>F, THF, мол. сито 4 Å (86%);  
 в) PBr<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, PhH, 50–70°C, 2 ч (69%);  
 д) SOBr<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, кипячение 2 ч (64%);  
 е) NaBr, (HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O, 150–170°C, 3 ч (55%).

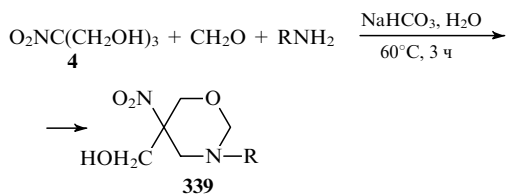
Гидроксильная группа в нитроспиртах **337** замещается на остаток амина при действии первичных или вторичных аминов в воде, и с выходами 60–89% образуются соединения **338**.<sup>225–227</sup>



R<sup>1</sup> = F, Me; R<sup>2</sup> = H, Me, NO<sub>2</sub>; R<sup>3</sup> = Me, Et, Pr<sup>i</sup>, Bu, Me<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>;  
 R<sup>4</sup> = H, Me.

Если реакцию формальдегида с нитроформом проводят в воде в присутствии мочевины при 70°C в течение 2 ч, то образующийся (O<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>OH *in situ* реагирует с мочевиной, и продуктом реакции оказывается соединение [(O<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>NH]<sub>2</sub>CO.<sup>98</sup>

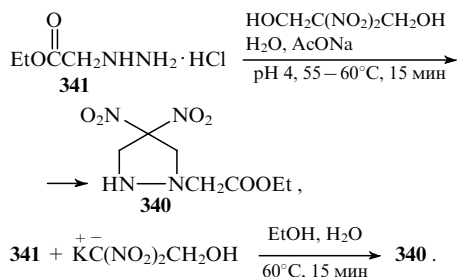
В результате трехкомпонентной конденсации нитротриола **4**, формальдегида и первичных аминов в присутствии бикарбоната натрия образуются производные тетрагидро-1,3-оксазина **339**.<sup>228</sup>



R = Me (32%); Pr<sup>i</sup> (22%); Bu<sup>t</sup> (77%).

Соединения **339** (R = Me, Et, Pr, Pr<sup>i</sup>, Bu, Bu<sup>t</sup>) получены и другим методом: реакцией нитротриола **4** с соответствующими 1,3,5-триалкилгексагидро-1,3,5-триазидами.<sup>229</sup>

Производное пиразолидина **340** синтезировано реакцией гидрохлорида **341** с 2,2-динитропропан-1,3-диолом (**114**) (выход 86%) или с калиевой солью 2,2-динитроэтанола (выход 23.5%).<sup>230</sup>



Циклоконденсация нитродиолов **302** или **114** с формальдегидом и первичными аминами дает производные гексагидропиридина **342**. Условия реакций и выходы приведены в табл. 16.<sup>200, 231, 232</sup>

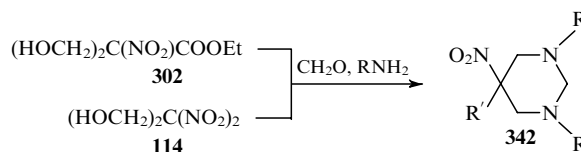
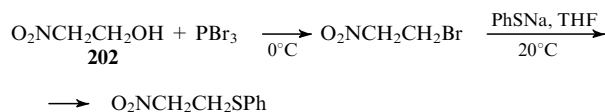


Таблица 16. Условия реакций и выходы соединений **342**.

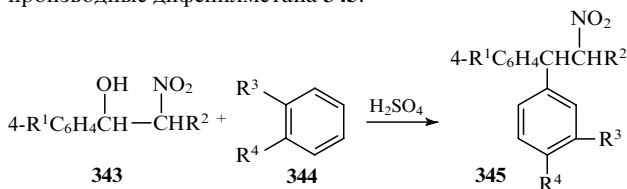
R	R'	Растворитель	T, °C	Время, ч	Выход, %	Ссылки
Bu <sup>t</sup>	COOEt	EtOH	78	2	25	200
Me	NO <sub>2</sub>	EtOH	5–20		19	231
Bu <sup>t</sup>	NO <sub>2</sub>	MeOH	20	1	29	231
Me <sup>a</sup>	NO <sub>2</sub>	см. <sup>b</sup>	20	24	35	232
CH <sub>2</sub> COOMe <sup>a</sup>	NO <sub>2</sub>	см. <sup>b</sup>	20	18	22	232
CH <sub>2</sub> COOEt <sup>a</sup>	NO <sub>2</sub>	см. <sup>b</sup>	20	18	15	232

<sup>a</sup> Использовались гидрохлориды аминов; <sup>b</sup> в присутствии AcONa, pH 4.

При последовательной обработке нитроспирта **202** трехбромистым фосфором, а затем тиофенолятом натрия был получен соответствующий тиоэфир (общий выход 73%).<sup>233</sup>

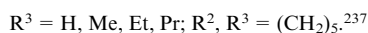
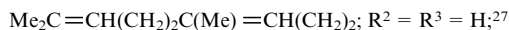
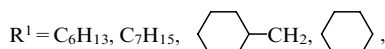
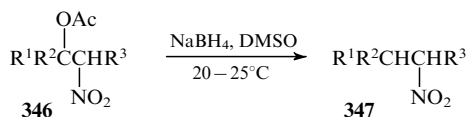


Гидроксильная группа в нитроспиртах **343** при реакции с соединениями ряда бензола **344** в присутствии серной кислоты замещается на арильные радикалы и образуются производные дифенилметана **345**.<sup>63, 234–236</sup>

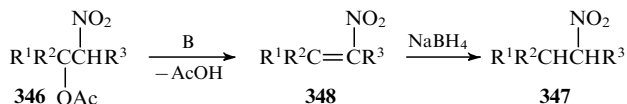


R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Ссылки
Bu <sup>t</sup>	Me	H	EtO	63
EtCHMe	Et	H	EtO	63
Bu <sup>i</sup>	Me	OCH <sub>2</sub> O		234
EtCHMe	Et	OCH <sub>2</sub> O		234
EtO	H	H	EtS	234
Cl	H	H	EtS	235
HC≡CCH <sub>2</sub> O	Me	H	H, F, Me, Pr <sup>i</sup>	236
	Et	H	MeO, PrO, HC≡CCH <sub>2</sub> O	

При действии на ацетаты спиртов **346** боргидрида натрия в ДМСО или в этаноле при 20–25°C в течение 1.5 ч ацетилксигруппа замещается на атом водорода, и продуктами реакций являются нитросоединения **347** (выходы 41–90%).<sup>27, 237</sup>



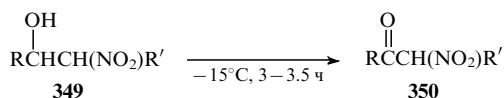
Образование нитросоединений **347** из ацетатов **346** протекает через стадию образования нитроалкенов **348**.<sup>237</sup>



#### 4. Реакции с участием нескольких реакционных центров

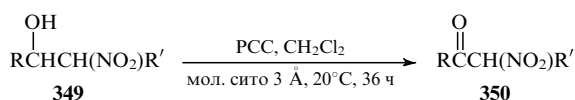
При окислении нитроспиртов до нитрокарбонильных соединений в реакции принимают участие два реакционных центра: гидроксильная группа и атом водорода, находящийся у углеродного атома, несущего гидроксильную группу.

Нитроспирты **349** превращены в нитрокетоны **350** действием оксида хрома, осажденного на монтмориллоните, при  $-15^\circ\text{C}$  и воздействии ультразвука.<sup>72</sup>

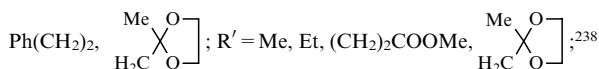


R, R' (выход, %): Me, Me (90); Et, H (76); Pr<sup>i</sup>, Me (93); Pr<sup>i</sup>, Et (90).

Хорошим реагентом при превращении нитроспиртов в нитрокетоны оказался хлорхромат пиридиния. Нитрокетоны **350** (выходы 61–87%) получены из нитроспиртов **349** при обработке этим реагентом в присутствии молекулярного сита при  $20^\circ\text{C}$ .<sup>83, 238</sup>



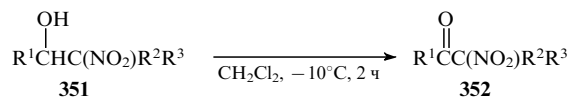
R = Me, CH<sub>2</sub>=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; R' = EtCH=CHCH<sub>2</sub>;<sup>83</sup> R = Me, Pr<sup>i</sup>,





PCC — пиридинийхлорхромат.

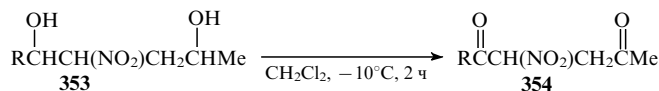
В работе<sup>239</sup> установлено, что выход нитрокетона EtCO—CH(NO<sub>2</sub>)Et при окислении нитроспирта EtCH(OH)—CH(NO<sub>2</sub>)Et хлорхроматом пиридиния на силикагеле в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> существенно увеличивается и реакция идет значительно быстрее при действии ультразвука: в отсутствие ультразвука при  $25^\circ\text{C}$  в течение 1.5–2.5 ч выход составил 60%; при действии ультразвука при  $-18^\circ\text{C}$  реакция заканчивается в течение 20 мин (выход 71%).


Легко и с высокими выходами протекает окисление нитроспиртов **351** до нитрокетонов **352** (выходы 70–93%),<sup>67</sup> и нитродiolов **353** до нитродикетонов **354**<sup>155</sup> при действии K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> или K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> в присутствии Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и FeSO<sub>4</sub> при  $-10^\circ\text{C}$ .



R<sup>1</sup> = Me, Pr<sup>i</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>;

R<sup>2</sup> = Me, Et, H<sub>2</sub>C—, , (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOMe; R<sup>3</sup> = H, Me.



R = Me (53%), Pr<sup>i</sup> (45%), C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (47%), C<sub>10</sub>H<sub>21</sub> (58%),  (58%),

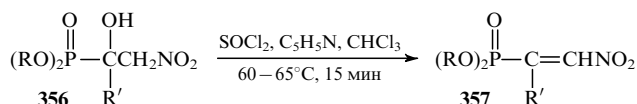
PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (70%), Z-Me(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub> (58%),

Me(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH(NO<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (65%).

3-Хлор-6-нитрогексанон синтезирован с выходом 75% окислением 3-хлор-6-нитрогексанола Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 10–20°C в течение 10 ч.<sup>58</sup>

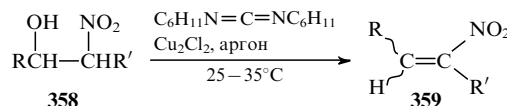
При нагревании 1-нитропропан-2-ола с соляной кислотой (18–36%) при 95–107°C в течение 5–30 ч с выходом 14–16% образуется 2-гидроксипропановая кислота.<sup>240</sup>

Попытки дегидратации соединений **356** с помощью фталевого ангидрида, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> или MeCOCl оказались неудачными — происходил разрыв связи C—P. Дегидратацию этих соединений удалось осуществить нагреванием с тионилхлоридом в присутствии пиридина. При этом были синтезированы соответствующие непредельные соединения **357**.<sup>127</sup>



R, R' (выход, %): Me, Me (58); Me, Et (69); Et, Pr<sup>i</sup> (59); Pr<sup>i</sup>, Et (53).

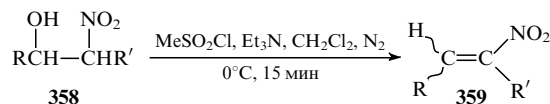
Первичные и вторичные нитроспирты **358** легко подвергаются дегидратации под действием циклогексилкарбодиимида, превращаясь в смеси диастереомеров нитроалкенов **359**.<sup>241</sup>



R	R'	Время, ч	Выход, %	Соотношение изомеров Z/E
H	Me	3.5	35	
Me	Me	17	82	70 : 30
H	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	2.5	60	
Bu	H	10	90	83 : 17
см. <sup>a</sup>	H	14	75	
Bu <sup>t</sup>	H	17	94	
MeCH=CH	H	60	70	
Bu	Me	17	99	55 : 45
фурил-2	H	24	66	

<sup>a</sup> Me<sub>2</sub>C=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH(Me)CH<sub>2</sub>

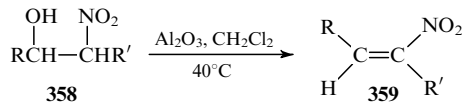
Для превращения нитроспиртов **358** в нитроалкены **359** (выходы 30–80%) была использована также система хлорангидрид метансульфокислоты–триэтиламин.<sup>70, 242</sup>



R = Me, Et, R' = Me, Et;<sup>242</sup> R = Me, R' = PhS.<sup>75</sup>

Нитроалкен  $Z\text{-MeCH}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{NO}_2)\text{Me}$  образуется с выходом 80% при кипячении нитроспирта  $\text{MeCH}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NO}_2)\text{Me}$  с  $\text{MeSO}_2\text{Cl}$  и  $\text{Et}_3\text{N}$  в дихлорметане в атмосфере азота.<sup>75</sup>

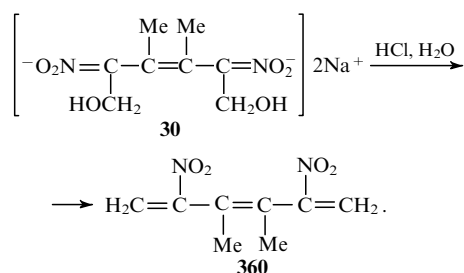
*E*-Изомеры нитроалкенов **359** синтезированы дегидратацией нитроспиртов **358** над оксидом алюминия (активность I по Брокману) при 40°C.<sup>71</sup>



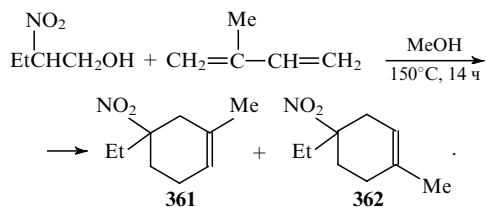
R	R'	Время, ч	Выход, %
Me	Me	8	75
Me	Et	7	77
Me	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOMe	7	76
Me	CH <sub>2</sub> CH(OH)Me	7	73
EtCH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Me	7	85
Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Me	9	68
Et	H	48	60
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	50	61
Et	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> OH	7	68
cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	24	72

Дегидратация протекает хемоселективно: при наличии в молекуле первичной и вторичной гидроксильных групп предпочтительно отщепляется вторичная гидроксильная группа.<sup>71</sup>

Интересно, что при подкислении раствора соли **30** соляной кислотой до pH 1 образующийся динитродиол в условиях реакции подвергается дегидратации и образуется триен **360** с выходом 26.7%.<sup>52</sup>



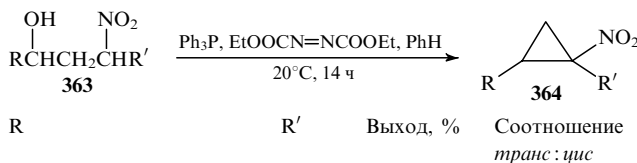
При нагревании смеси 2-нитробутан-1-ола и изопрена при 150°C нитроспирт подвергается дегидратации, а образующийся 2-нитробут-2-ен *in situ* вступает в реакцию Дильса-Альдера с изопреном, и с выходом 87% образуется смесь аддуктов **361** и **362**.<sup>243</sup>



Нитроспирт  $\text{O}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$  при обработке едким кали в  $\text{Et}_2\text{O}$  при  $-15^\circ\text{C} \div -20^\circ\text{C}$  в течение 2 ч превращается в альдегид  $\text{O}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$  (выход 21%).<sup>244</sup>

Реакции 1,1,1-тринитроэтанола или нитроформа с формальдегидом в присутствии  $\text{CuSO}_4$  и последующая обработка продуктов реакций аммиаком при 100–105°C в течение 8–9 ч приводят к одному и тому же соединению — 2,2-динитроэтиламину.<sup>98, 245</sup>

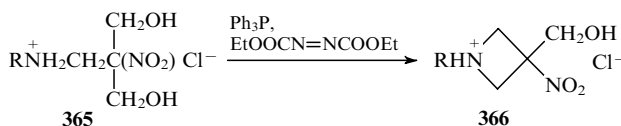
$\gamma$ -Нитроспирты **363** в условиях реакции Мицунобу<sup>246</sup> (действие трифенилфосфина и диазоуксусного эфира в инертной атмосфере) превращаются в нитропроизводные циклопропана **364**.<sup>247</sup>



R	R'	Выход, %	Соотношение <i>транс</i> : <i>цис</i>
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	82	10:1
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Me	87	10:1
4-PhC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	75	<i>транс</i>
4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	92	7:1
PhCH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH=CH	H	64	<i>транс</i>

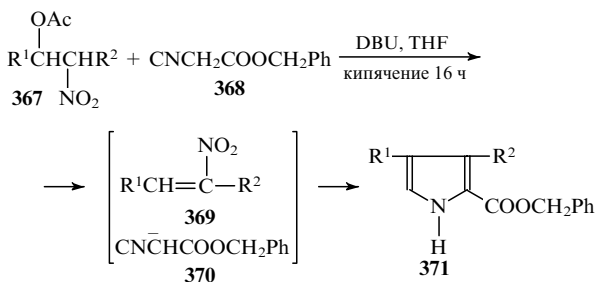
В этих же условиях из соединения  $\text{PhCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Ph})\text{CH}_2\text{NO}_2$  с выходом 98% образуется 2-нитро-1,3-бис(бензилокси)циклопропан (соотношение изомеров не определено).<sup>247</sup>

Гидрохлориды **365** в условиях реакции Мицунобу превращаются в гидрохлориды 1-алкил-3-нитро-3-гидроксиимидазетидинов **366**.<sup>229</sup>



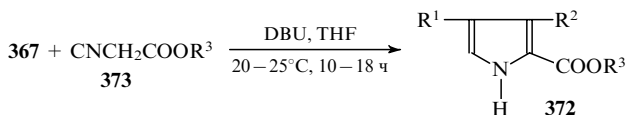
R = Me, Et, Pr, Pr<sup>i</sup>, Bu, Bu<sup>t</sup>.

При нагревании ацетатов нитроспиртов **367** и изонитрила **368** в присутствии ДБУ происходит превращение ацетатов в нитроалкены **369** и депротонирование изонитрила с образованием карбаниона **370**. Генерировавшиеся нитроалкены и карбанион реагируют, образуя производные пиррола **371**.<sup>248</sup>



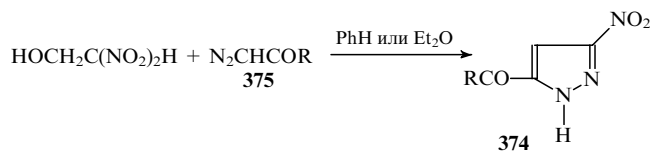
R, R' (выход, %): Me, Me (72); Et, Me (74); Me, Et (76); Et, Et (74); (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOMe, Me (60); Me, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOMe (53).

Высокие выходы (70–86%) производных пиррола **372** были получены при проведении циклоконденсации ацетатов нитроспиртов **367** с эфирами изоциануксусной кислоты **373** в присутствии ДБУ при 20–25°C.<sup>107</sup>



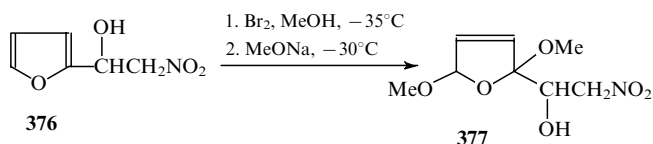
R<sup>1</sup> = Et, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOMe; R<sup>2</sup> = Me, Et, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOMe; R<sup>3</sup> = Et, Bu<sup>t</sup>.

Производные пиррола **374** образуются в результате взаимодействия 2,2-динитроэтанола с диазосоединениями **375** в бензоле или эфире.<sup>249</sup>



R = OEt (PhH, 50°C, 6 ч, 46%); Me (PhH, 50°C, 4 ч, 64%); Ph (Et<sub>2</sub>O, 36°C, 14 ч, 63%).

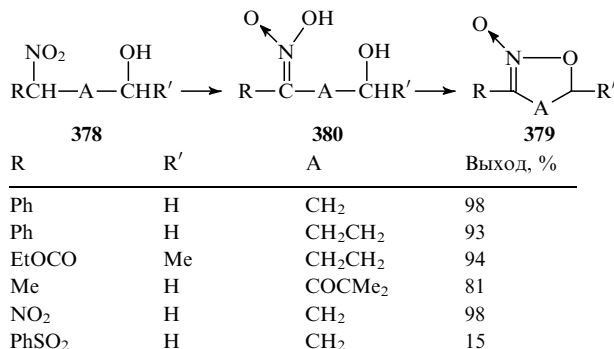
2-(1-Гидрокси-2-нитроэтил)фуран **376** реагирует с бромом и метилатом натрия и с выходом 77.5% превращается в производное 2,5-дигидрофурана **377**.<sup>142</sup>



2,4,4-Триметил-2-нитрометилтетрагидрофуран (выход 30%) образуется при выдерживании нитроспирта BrCH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(OH)(Me)CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> над Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в PhH при 25°C.<sup>250</sup>

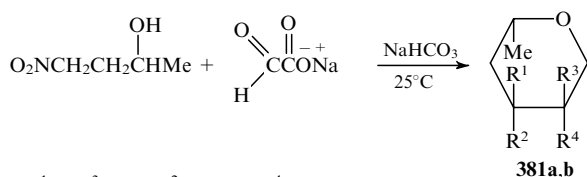
(S)-5-Нитропентан-2-ол при действии 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в метаноле (0°C, 24 ч) и последующей обработке соляной кислотой превращается в (S)-4,5-дигидро-5-метилфуран-2-он (выход 7%).<sup>111</sup>

В зависимости от взаимного положения нитро- и гидроксильной группы нитроспирты **378** в условиях реакции Мицунобу циклизируются с образованием N-оксидов изоксазолинов или дигидро-1,2-оксазинов **379**. При R = PhSO<sub>2</sub> выход соответствующего изоксазолина не высок; основным продуктом реакции является 1-фенилсульфонил-1-нитроциклопропан. Для получения высоких выходов продуктов циклизации необходимо наличие в α-положении к нитрогруппе электроноакцепторов или двойной связи, которые стабилизируют *au*-форму **380** исходных соединений.<sup>251</sup>



Циклоконденсацией акролеина с 1-нитропропан-2-олом в присутствии диэтиламина и муравьиной кислоты при 60–62°C в течение 20 ч синтезирован 2-гидрокси-5-нитро-6-метилтетрагидропиран (выход 68%).<sup>252</sup>

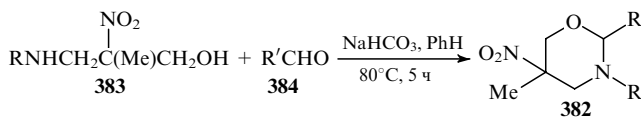
В результате взаимодействия 4-нитробутан-2-ола с глиоксидом натрия в присутствии Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> выделено соединение **381** в виде двух изомеров (**a** и **b**) с выходами 32 и 10% соответственно.<sup>253</sup>



**381a**: R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = H, R<sup>2</sup> = NO<sub>2</sub>, R<sup>4</sup> = OH;

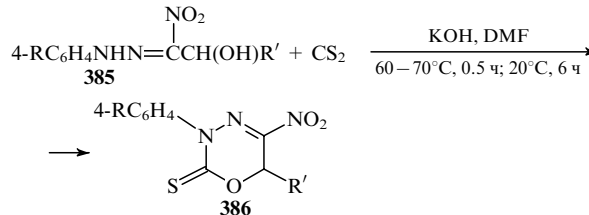
**381b**: R<sup>1</sup> = NO<sub>2</sub>, R<sup>3</sup> = OH, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H.

Производные тетрагидро-1,3-оксазина **382** синтезируются реакцией соединений **383** с альдегидами **384** при кипячении в бензоле в присутствии бикарбоната натрия.<sup>254</sup>



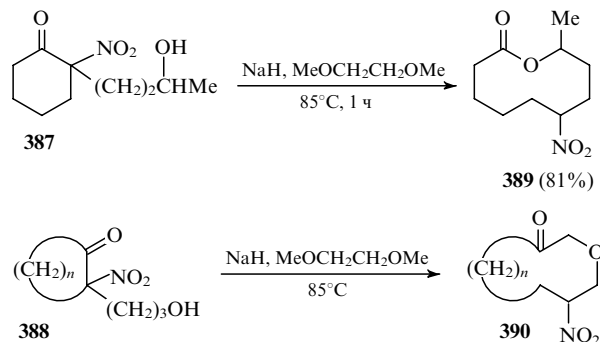
R, R' (выход, %): PhCH<sub>2</sub>, Me (80); cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, Me (60); PhCH<sub>2</sub>, Ph (60).

Гидразоны **385** в присутствии едкого кали реагируют с сероуглеродом, превращаясь в производные 1,3,4-оксадиазин-2-тиона **386**.<sup>159</sup>



R = H, R' = Me (71%); R = Me, R' = H (88%), Me (78%).

Циклические кетоны **387** или **388**, содержащие в α-положении к кетогруппе нитрогруппу и 3-гидроксиалкильные группировки, при нагревании с гидридом натрия изомеризируются с расширением цикла, превращаясь в соединения **389** или **390**.<sup>255</sup>

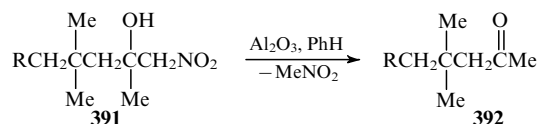


n	Время, мин	Выход, %
4	45	91
10	30	87

## 5. Расщепление нитроспиртов

В определенных условиях β-нитроспирты (β-нитродиолы) расщепляются на исходные карбонильные соединения и нитросоединения (или их соли).

При обычной температуре в присутствии оксида алюминия нитроспирты **391** расщепляются на нитрометан и кетоны **392**.<sup>250, 256</sup>



R = Br (20%),<sup>250</sup> NO<sub>2</sub> (72%).<sup>256</sup>

Вместо Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно использовать AcONa, BaO или KNaHPO<sub>4</sub>.<sup>256</sup>

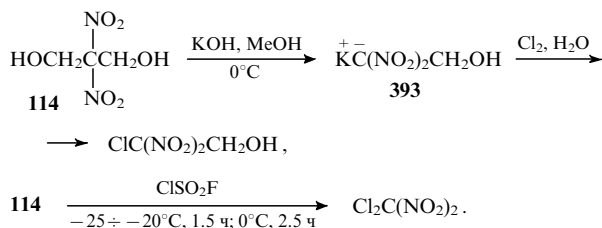
Гидроксид триметилбензиламмония расщепляет динитроспирт Me<sub>2</sub>C(OH)CH(NO<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> на ацетон и 1,3-динитропропан (выход 50%) при кипячении в метаноле в течение 6 ч.<sup>257</sup> Этот процесс можно осуществлять в этаноле,

диоксане, ТГФ, ДМФА в присутствии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaCO}_3$ .<sup>257</sup>

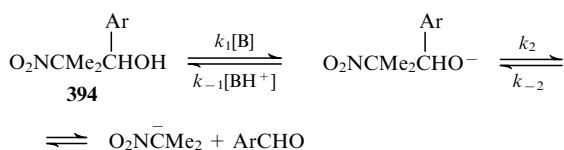
Спирт **107** при действии бихромата натрия и серной кислоты расщепляется на формальдегид и фтординитрометан (выход 65%).<sup>258</sup>

При обработке динитродиола **114**<sup>157</sup> или 2,2-динитропентан-1,3-диола<sup>259</sup> едким кали в метаноле образуется соль  $\text{K}^+\text{C}^-(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$  и  $\text{CH}_2\text{O}$  или  $\text{MeCHO}$ .

Реакция динитродиола **114** с едким кали дает соль **393**, которая при действии хлора превращается в 2-хлор-2,2-динитроэтанол (общий выход 48%);<sup>157</sup> обработка динитродиола **114** фторсульфонатом хлора приводит к дихлординитрометану (выход 15%).<sup>260</sup>



С помощью спектрофотометрии изучено разложение нитроспиртов **394** в буферном водном растворе при 25.3°C,  $\mu$  1.0 Д и pH 6.5–8.4. Определены константы скорости реакции. Постулируется, что депротонирование идет быстро, а лимитирующая стадия — расщепление связи C–C.<sup>261</sup>

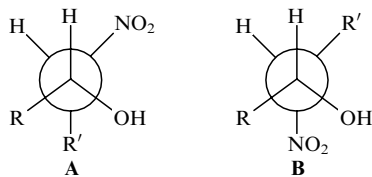


$\text{Ar}$ ,  $k \cdot 10^4$  (л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>): Ph, 3.02 (pH 4.6–8.4); 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3.37; 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 5.09; 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4.22; 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4.54; 3-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3.79; 3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3.07.

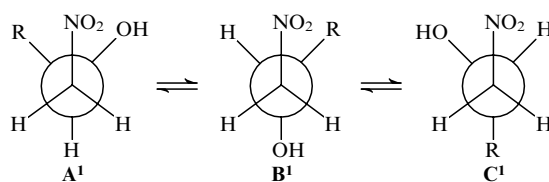
## 6. Внутримолекулярные водородные связи в нитроспиртах и нитродиолах

Имеется обзор работ, опубликованных до 1977 г., в которых обсуждаются вопросы, касающиеся внутримолекулярных водородных связей в нитроспиртах.<sup>262</sup>

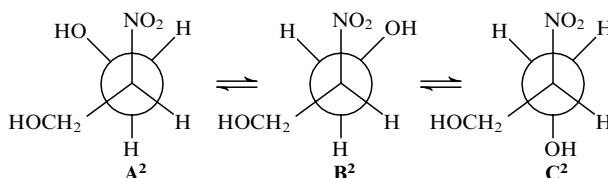
Методами ИК- и ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N спектроскопии определена конфигурация *эритро*- и *трео*-изомеров нитроспиртов RCH(OH)CH(NO<sub>2</sub>)R' (R, R' = Me, Me; Pr<sup>i</sup>, Me; CF<sub>3</sub>, Me; CCl<sub>3</sub>, Me; CBr<sub>3</sub>, Me; 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Et; 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Pr<sup>i</sup>). Установлено, что *эритро*-изомеры находятся в основном в скошенной конформации **A**, а *трео*-изомеры — в скошенной конформации **B**. Предпочтительное существование этих конформеров объясняется их стабилизацией за счет внутримолекулярных водородных связей между группами OH и NO<sub>2</sub>.<sup>64</sup>



Изучено конформационное равновесие для спиртов RCH(OH)CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (R = H (**202**), Me, Ph, CCl<sub>3</sub>) и для 2-нитропропан-1,3-диола (**3**). Для спиртов рассматривались равновесные конформации **A**<sup>1</sup>, **B**<sup>1</sup> и **C**<sup>1</sup>.<sup>263</sup>



Для диола **3** рассмотрены равновесные конформации **A**<sup>2</sup>, **B**<sup>2</sup> и **C**<sup>2</sup>.



Установлено, что нитроспирт **202** (R = H) существует предпочтительно в конформациях **A**<sup>1</sup> и **C**<sup>1</sup>. В других случаях (R = Me, Ph, CCl<sub>3</sub>) преобладает конформация **C**<sup>1</sup>. Двугранный угол 100–125° согласуется с синглинарным положением групп OH и NO<sub>2</sub> и возникновением водородных связей между этими группами.

В случае нитродиола **3** в равновесии преобладает конформер **A**<sup>2</sup> с синглинарным положением групп CH<sub>2</sub>OH и OH. Следовательно, взаимодействие между двумя гидроксильными группами сильнее, чем взаимодействие между группами OH и NO<sub>2</sub>.<sup>263</sup>

## IV. Области практического использования алифатических нитроспиртов

Имеется много публикаций, в которых даются рекомендации по практическому использованию алифатических нитроспиртов. Алифатические одноатомные и многоатомные нитроспирты и их производные как сами, так и в различных композициях наиболее широко используются либо в качестве биологически активных веществ, либо компонентов ракетных топлив или взрывчатых составов. Имеются и другие области практического применения этих соединений.

Особенно часто в качестве биологически активного соединения рекомендуется 2-бром-2-нитропропан-1,3-диол (**8**), который известен под названием «Биоцид». Этот нитродиол, также как и нитроспирты общей формулы R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>C(OH)CR<sup>3</sup>(Br)NO<sub>2</sub> (R<sup>1</sup> = H, Alk, Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>; R<sup>2</sup> = H; R<sup>1</sup>R<sup>2</sup> = cyclo-Alk; R<sup>3</sup> = H, Me, Et, Br) проявляют активность против *Staphylococcus aureus* и *Pseudomonas aeruginosa*.<sup>264–266</sup> Нитродиол **8** рекомендован в качестве антимикробной добавки,<sup>267</sup> как компонент агентов контроля количества шлама в пульпе древесной массы при производстве бумаги,<sup>265,268</sup> антимикробных композиций контроля хлореллы,<sup>269</sup> противоязвенных композиций,<sup>270</sup> композиций контроля развития *Cosmarium*.<sup>271</sup>

Бисфориат нитродиола **8**, а также 5-бром-5-нитро-1,3-диоксан и его 2-замещенные производные — продукты циклоконденсации диола **8** с альдегидами — предлагаются в качестве бактерицидов и фунгицидов,<sup>190,191,220</sup> а смешанный эфир 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>C(NO<sub>2</sub>)(Br)CH<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>Me — как компонент агента, полностью контролирующего развитие *Erysiphe graminis*.<sup>219</sup>

Нитродиол **8** патентуется как дезодорант для туалетов автобусов, кемпингов,<sup>272</sup> мусорных ящиков,<sup>273</sup> а также как компонент агентов, удаляющих NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S и MeSH из отработанной воды туалетов самолетов.<sup>274</sup>

Нитродиол **8**, а также 2-хлор-2-нитропропан-1,3-диол предлагаются как ингибиторы изменения окраски под действием света и тепла.<sup>275</sup>

Полиэфир, полученный при поликонденсации нитродиаля **8** с дихлорангидридом терефталевой кислоты, заявлен в качестве реагента для обработки хлопка с целью придания хлопчатобумажным тканям хорошей комфортабельности при носке и антибактериальной активности против *Escherichia coli* JFO 3134 и *Staphylococcus aureus* JFO 12732.<sup>276</sup>

Нитроспирты  $R^1C(NO_2)(X)CH(OH)R^2$  ( $R^1, R^2 = H, Hal, Alk; X = Hal$ ) запатентованы в качестве компонентов микробицидных агентов, в частности, против *Alternaria tenuis*,<sup>47</sup> *Pseudomonas aeruginosa*,<sup>277</sup> *Plasmodiophora brassicae*<sup>278</sup> или *Bacillus subtilis*.<sup>279</sup>

Заявлены в качестве бактерицидов и фунгицидов нитроспирты  $Cl_3CCH(OH)CH(Br)NO_2$ ,<sup>7</sup> 2-нитро-1-(пиридил-2 или -4)пропан-1-олы,<sup>280</sup>  $EtC(NO_2)(Br)CH_2OH$ <sup>35</sup> или 1-(хинолил-2 или -4)-2-нитропропан-1-олы и 1-(хинолил-2 или -4)-2-нитропропан-1,3-диолы.<sup>281</sup>

2-Нитро-2,2-гидроксиэтилпропан-1,3-диол (**4**) рекомендован для обработки воды, содержащей *Streptococcus*.<sup>282</sup>

$FC(NO_2)_2CH_2OH$  (**107**) подавляет рост кишечной палочки и золотистого стафилококка, а 2-хлор-2,2-динитроэтанол проявляет противосудорожную активность.<sup>283</sup>

Отмечено, что 2-нитро-4-метилпент-2-ен-4-ол улучшает кровообращение.<sup>284</sup>

Широким спектром биологической активности обладают нитроспирты  $RCH(OH)C(NO_2)(X)R'$  ( $R, R', X: Cl_3, Me, Cl; H, Pr, Cl; Pr, Me, Cl; Me, Cl, Cl; Pr^i, H, Br; Bu, H, Br; C_5H_{11}, H, Br; C_6H_{13}, H, Br; Me, Me, Br; Et, Me, Br; CCl_3, Me, Br; H, Et, Br; Me, Et, Br; Me, Br, Br; Et, Br, Br; Pr^i, Br, Br$ ).<sup>57</sup>

В качестве бактерицидов и фунгицидов предлагаются формиат, метилкарбонат и некоторые другие эфиры нитроспиртов  $RC(NO_2)_2CH_2OH$  ( $R = Cl, Br, Me$ ).<sup>157, 285</sup>

Соединения  $R^1ZNHC(S)OCH(R^2)CR^3R^4NO_2$  ( $R^1, Z, R^2, R^3, R^4 = Ph, SO_2, H, H, H; Ph, SO_2, H, Br, Me; Ph, CO, H, H, H; 4-O_2NC_6H_4, CO, H, Br, Me; 4-O_2NC_6H_4, CO, Me, H, Et; 4-ClC_6H_4, CO, H, H, H; Ph, CO, H, H, Et; 4-O_2NC_6H_4, CO, Me, H, Me; фурил-2, CO, H, H, H$ ) патентуются как фунгициды и бактерициды для дезодорантов, кремов, очищающих композиций,<sup>224</sup> а для дезодорантов, мыл, кремов<sup>286</sup> используются



$R = H, Me, Pr, Pr^i; R' = H, Me, Et$ .

Нитроспирты  $RR'C(NO_2)(CH_2)_nOH$  ( $R, R' = H, Cl, Br; n = 1-3$ ) и их ацетаты рекомендуются в качестве компонентов составов, улучшающих свойства бумаги, красителей, косметических препаратов, адгезивов.<sup>287</sup>

Добавление нитродиаля **8** при проявлении фотоматериалов ингибирует образование загрязнений в промышленных водах.<sup>288</sup>

Нитроспирты  $RC(NO_2)(Br)CH(R')OH$  ( $R = CH_2OH, Alk(C_{1-5}); R' = H, Alk(C_{1-5})$ ) повышают стабильность красителей в фотоматериалах с улучшенными фотослоями.<sup>289</sup> Эти нитроспирты в сочетании с производными изотиазол-3-она позволяют высококачественно проявлять фотоматериалы даже при низких значениях pH и не снижают их чувствительности.<sup>290</sup>

Нитроспирты  $RC(NO_2)(Br)CH(OH)R'$  ( $R, R' = H, Me, Et$ ) добавляют к бумажной массе для придания фотобумаге улучшенных фотографических характеристик.<sup>291</sup>

Покрывание киноленты композицией из полиамида и 2-гидроксиэтил-2-нитропропан-1,3-диола (**4**) повышает ее устойчивость к абразивному износу.<sup>292</sup>

Запатентовано использование нитроспиртов  $R^1R^2C(NO_2)CH(OH)R^3$  ( $R^1, R^2 = H, Alk(C_{1-5}), CH_2OH; R^3 = H, Alk(C_{1-5})$ ) в качестве компонентов тонирующих агентов, предохраняющих фотографические коллоидные материалы от действия рентгеновских лучей.<sup>293</sup>

Нитродиаля **4** использован как стабилизатор фотопроявителей для цветной фотографии.<sup>294</sup> Нитродиаля **4** и 2-нитро-2-метилпропан-1,3-диол рекомендуются в качестве светостабилизаторов для красителей.<sup>295</sup>

2-Нитро-2-метилпропан-1-ол может быть использован для приготовления ингибиторов полимеризации эфиров ненасыщенных карбоновых кислот.<sup>296</sup>

Нитроспирты  $XX'C(NO_2)CH(R)OH$  ( $X, X' = Hal; R = H, Alk$ ) используются для предотвращения образования накипи.<sup>297</sup>

3-Нитро-2-метилпропан-2-ол рекомендован как пластификатор триацетата целлюлозы.<sup>298</sup> Этот же нитроспирт в композиции с продуктом конденсации мочевины и формальдегида используется для придания хлопчатобумажным текстильным материалам повышенных антисминаемых характеристик.<sup>299</sup>

Нитродиаля  $O_2NC(R)(CH_2OH)_2$  ( $R = Me, Et, CH_2OH$ ) при реакции с меламином при 70°C и pH 9.5–10 образуют смолы — адгезивы, связывающие поверхности под давлением при 250–300°C.<sup>300</sup>

Для улучшения адгезии между резиной и стальным кордом использован 2-нитро-2-метилпропан-1-ол.<sup>301</sup>

Продукт реакции 2-нитро-2-этилпропан-1,3-диола с тетраэтиленпентамином, затвердевающий при обычной температуре в течение 15 мин, рекомендуется для покрытия стальных листов.<sup>302</sup>

Нитроспирты  $RC(NO_2)(X)CH(OH)R'$  ( $R = H, CH_2OH, Alk(C_{1-5}); R' = H, Alk(C_{1-5}); X = Hal$ ) запатентованы в качестве агентов, защищающих жидкости для обработки металлов от бактерий и грибов.<sup>303, 304</sup>

2-Нитропропан-1-ол повышает кроющую способность, время затвердевания и прочность цемента.<sup>305</sup>

2-Нитробутан-3-ол предлагается в качестве селективного растворителя для деароматизации прямогонных бензинов.<sup>306</sup>

Нитрат  $MeCH(ONO_2)CH(NO_2)Me$  повышает цетановое число дизельных топлив.<sup>307</sup>

Галогензамещенные нитроспирты общей формулы  $R^1[CH(OH)]_nC(NO_2)(X)CR^2R^3OH$  ( $R^1, R^2, R^3 = H, Alk(C_{1-7}); X = Cl, Br, I; n = 0, 1$ ), в частности, нитродиаля **8**, заявлены в качестве антимикробных агентов для углеводородных топлив.<sup>308</sup>

Полинитроспирты и их производные являются важными компонентами ракетных топлив (РТ) и взрывчатых составов (ВС).

Соединение  $(O_2N)_2C(F)CH_2OCOOCH_2CF_3$  рекомендуется в качестве пластификатора для пластиковых ВС.<sup>205</sup>

Формиат, метилкарбонат и некоторые другие сложные эфиры динитроспирта  $MeC(NO_2)_2CH_2OH$  заявлены в качестве пластификаторов для РТ,<sup>157</sup> а соединение  $[FC(NO_2)_2-CH_2]_2NCOOCH_2C(NO_2)_2F$  — как пластификатор для ВС.<sup>309</sup>

Среди других производных полинитроспиртов, рекомендуемых в качестве пластификаторов для высокоэнергетических композиций, следует отметить следующие соединения:  $[EtOCOCH_2C(NO_2)_2F]_2Me$ ,<sup>187</sup>  $(RO)_2CHMe$  и  $MeCH(OR)O-CH_2C(NO_2)_2R'$ , где  $R = CH_2C(NO_2)_2F$ ,  $R' = F, Me, NO_2$ ,<sup>186</sup>  $[RC(NO_2)_2CH_2O]_2CH_2$  ( $R = Me$ ,<sup>182, 310</sup>  $F$ ,<sup>311</sup>  $NO_2$ ,<sup>182</sup>),  $[RC(NO_2)_2CH_2O]CH_2[OCH_2C(NO_2)_2R']$  ( $R, R' = NO_2, Me$ ,<sup>182</sup>  $Me, Et$ ,<sup>310</sup>  $RC(NO_2)_2CH_2OC[=CHCOOCH_2C(NO_2)_2R]-COOCH_2C(NO_2)_2R'$  ( $R = R' = H, F, Me, NO_2$ ).<sup>218</sup>

Ортоэфир  $[FC(NO_2)_2CH_2O]_2CH[OCH(Me)C(NO_2)_2F]$  запатентован в качестве сопластификатора в высокоэнергетических композициях,<sup>312</sup> а ортокарбонат  $[FC(NO_2)_2-CH_2O]_3COCH_2C(NO_2)_3$  — как пластификатор и взрывчатое вещество.<sup>211</sup>

2-Фтор-2,2-динитроэтанол (**107**) заявлен в качестве пластификатора и связующего для РТ и ВС,<sup>91</sup> а простой эфир  $(O_2N)_3CCH_2OC(NF_2)_3$  — в качестве пластификатора и окислителя в РТ.<sup>180</sup>



В качестве энергоемких связующих для высокоэнергетических композиций и составов патентуются: виниловые эфиры  $RC(NO_2)_2CH_2OCH=CH_2$  ( $R = F, NO_2$ )<sup>313</sup> или  $FC(NO_2)_2CH_2C(NF_2)_2CH_2OCH=CH_2$ ,<sup>213</sup> нитроформали, синтезированные поликонденсацией тетранитродиола  $[HOCH_2C(NO_2)_2CH_2]_2$  с формальдегидом<sup>185</sup> или полимеризацией эпоксида  $FC(NO_2)_2CH_2OCH_2C(NO_2)CH_2$ ,<sup>314</sup> а также эфиры 2,2-динитропропан-1,3-диола (**114**) со щавелевой, малоновой или фумаровой кислотами.<sup>315</sup>

Полиэфир, образующийся в результате реакции дихлорангидрида  $[ClCOCH_2CH_2]_2C(NO_2)_2$  с диолом  $[HOCH_2C(NO_2)_2CH_2]_2O$  заявлен как компонент энергетических составов.<sup>316</sup>

Нитропроизводные  $[RC(NO_2)_2CH_2O]_2C=S$  ( $R = F, Me, NO_2$ ) предложены в качестве промежуточных соединений в синтезе компонентов высокоэнергетических композиций.<sup>212</sup>

## Литература

1. D.Seebach, E.W.Colvin, F.Lehr, T.Weller. *Chimia*, **33**, 1 (1979)
2. Г.А.Швехгеймер, Н.Ф.Пятаков, С.С.Новиков. *Успехи химии*, **28**, 466 (1959)
3. Л.М.Козлов, В.И.Бурмистров. *Нитроспирты и их производные*. КХТИ, Казань, 1960
4. С.С.Новиков, Г.А.Швехгеймер, В.В.Севостьянова, В.А.Шляпочников. В кн. *Химия алифатических и алициклических нитросоединений*. Химия, Москва, 1974. С. 56
5. Заявка 73-72108 Япония; *Chem. Abstr.*, **80**, 59447 (1974)
6. R.Yang, W.Wu, Zh.Ji. *Huaxue Shiji*, 116 (1982); *Chem. Abstr.*, **97**, 109517 (1982)
7. Заявка 77-03011 Япония; *Chem. Abstr.*, **87**, 52745 (1977)
8. Пат. 3652686 США; *Chem. Abstr.*, **76**, 139919 (1972)
9. Заявка 74-70911 Япония; *Chem. Abstr.*, **81**, 119937 (1974)
10. Пат. 100819 Польша; *Chem. Abstr.*, **92**, 75835 (1980)
11. Заявка 81-113745 Япония; *Chem. Abstr.*, **96**, 51803 (1982)
12. Пат. 120287 Польша; *Chem. Abstr.*, **99**, 157826 (1983)
13. Пат. 3814772 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **112**, 216218 (1990)
14. Пат. 3460 Европа; *Chem. Abstr.*, **92**, 6045 (1980)
15. D.Seebach, P.Knochel. *Helv. Chim. Acta*, **67**, 261 (1984)
16. Л.Т.Еременко, Г.В.Орешко, Г.В.Лагодзинская, В.А.Забродин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 634 (1990)
17. L.W.Nerman, J.W.ApSimon. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 1423 (1985)
18. Пат. 4922030 США; *Chem. Abstr.*, **113**, 151820 (1990)
19. Заявка 01-132549 Япония; *Chem. Abstr.*, **111**, 173606 (1989)
20. Пат. 229101 Чехословакия; *Chem. Abstr.*, **106**, 32360 (1987)
21. Т.И.Гибина. *Тр. молодых ученых Саратовск. ун-та. Вып. хим.* (2), 177 (1971); *РЖХим.*, 2 Ж 272 (1973)
22. И.А.Маркушина, Т.И.Гибина. *Методы получения хим. реакт. препаратов.*, (26), 297 (1974)
23. A.Solladie-Cavallo, G.Lapitais, P.Buchert, A.Klein, S.Colonna, A.Manfred. *J. Organomet. Chem.*, **330**, 357 (1987)
24. Пат. 164305 Чехословакия; *Chem. Abstr.*, **86**, 105929 (1977)
25. V.Simanek, V.Preininger, A.Klasek, J.Jurina. *Heterocycles*, **4**, 1263 (1976)
26. L.Kniezo, P.Kristian, S.Velebny. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **43**, 1917 (1978)
27. R.H.Wollenberg, S.J.Miller. *Tetrahedron Lett.*, 3219 (1978)
28. K.Irie. *Nippon Kagaku Kaishi*, (1), 150 (1983); *Chem. Abstr.*, **98**, 160318 (1983)
29. Пат. 4581178 США; *Chem. Abstr.*, **105**, 78533 (1986)
30. Н.П.Румянцев, К.С.Румянцева. *Уч. зап. Мордовск. ун-та*, (81), 70 (1971); *Chem. Abstr.*, **78**, 57911 (1973)
31. И.С.Корсакова, А.И.Иванов, Р.А.Садыков. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **17**, 1174 (1974)
32. А.В.Фокин, В.А.Комаров, А.И.Рапкин, К.В.Фросина, К.И.Посевина, О.В.Веренкин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1922 (1978)
33. А.В.Фокин, А.И.Рапкин, Т.М.Потарина, К.И.Посевина, О.В.Веренкин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1661 (1980)
34. В.П.Соловьев, Д.Б.Киреев, О.А.Раевский, Л.А.Чепалова, В.К.Брель, И.В.Мартьянов. *Журн. общ. химии*, **61**, 212 (1991)
35. Пат. 2054887 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **77**, 33974 (1972)
36. V.Kedzierski, H.Piotrowska. *Rocz. Chem.*, **46**, 1421 (1972)
37. М.А.Ищенко, И.В.Троицкая, М.Д.Болдырев, Б.В.Гидаспов. *Журн. орг. химии*, **12**, 1128 (1976)
38. Пат. 62580 Румыния; *Chem. Abstr.*, **98**, 106789 (1983)
39. С.К.Ишкина. *Нефть и газ*, Московский ин-т нефтехимической и газовой пром-сти, Москва, 1974. С. 143
40. M.Karaivanova. *God. Vissh. Khim.-Teknol. Inst., Burgas, Bulg.*, **13**, 81 (1979); *Chem. Abstr.*, **93**, 73342 (1980)
41. В.К.Полоньяк, М.В.Колпашиков. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **18**, 497 (1975)
42. P.Toromanova, I.Mladenov, M.Bosukova. *God. Vissh. Khim.-Teknol. Inst., Burgas, Bulg.*, **17**, (2) 43 (1982); *Chem. Abstr.*, **100**, 105477 (1984)
43. Заявка 71-43368 Япония; *Chem. Abstr.*, **76**, 45713 (1972)
44. Пат. 2603076 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **86**, 4928 (1977)
45. Пат. 4496772 США; *Chem. Abstr.*, **102**, 148725 (1985)
46. Л.Т.Еременко, Ф.Я.Нацибуллин, Г.В.Орешко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 832 (1973)
47. Пат. 3622976 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **108**, 182219 (1988)
48. N.Ono, H.Miyake, M.Eujii, A.Kaji. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 3477 (1983)
49. Ph.T.Berkowitz, K.Vaum. *J. Org. Chem.*, **45**, 4853 (1980)
50. Л.Т.Еременко, Г.В.Орешко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1174 (1973)
51. Л.А.Бочарова, А.С.Полянская, Л.Д.Жучкова. В кн. *ХХVI Герценовские чтения. Химия. Вып. 2*. ЛГПИ, Ленинград, 1973. С. 44
52. Л.Я.Загибалова, Э.С.Липина, Г.А.Беркова, Т.Я.Паперно, В.В.Перекалин, В.П.Поздняков. *Журн. орг. химии*, **17**, 2302 (1981)
53. Р.И.Бродина, Э.С.Липина, В.В.Перекалин. *Журн. орг. химии*, **12**, 2095 (1976)
54. N.Ono, I.Namamoto, A.Kamimura, A.Kaji, R.Tamura. *Synthesis*, 258 (1987)
55. A.Kamimura, N.Ono. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1278 (1988)
56. A.Barco, S.Benetti, G.P.Pollini, G.Spalluto, V.Zanirato. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 2517 (1991)
57. N.G.Clark, B.Croshaw, B.E.Leggetter, D.J.Spooner. *J. Med. Chem.*, **17**, 977 (1974)
58. И.Е.Членов, Н.С.Морозова, В.А.Тартаковский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 216 (1973)
59. J.Kochany, H.Piotrowska. *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chem.*, **24**, 861 (1976)
60. D.Seebach, A.K.Beck, T.Mukhopadhyay, E.Thomas. *Helv. Chim. Acta*, **65**, 1101 (1982)
61. Th.Kotler, G.Echten-Deckert, K.Sandhoff. *Tetrahedron*, **50**, 13425 (1994)
62. Yu.Baskov, D.Aleksiev, I.Mladenov, E.Lipina. *God. Vissh. Khim.-Teknol. Inst., Burgas, Bulg.*, **9**, 347 (1972); *Chem. Abstr.*, **82**, 124645 (1975)
63. Пат. 4004023 США; *Chem. Abstr.*, **86**, 155357 (1977)
64. Ch.A.Kingsbury, A.E.Sopchik, S.Rajan. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 867 (1982)
65. Th.G.Dekker, F.O.Snyckers, J.L.Du Preez. *S. Afr. J. Chem.*, **37**, 198 (1984); *Chem. Abstr.*, **102**, 131606 (1985)
66. A.K.Beck, D.Seebach. *Chem. Ber.*, **124**, 2897 (1991)
67. G.Rosini, R.Ballini, P.Sorrenti, M.Petrini. *Synthesis*, 607 (1984)
68. R.Ohrlein, V.Jager. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 6083 (1988)
69. G.Rosini, R.Ballini, P.Sorrenti. *Synthesis*, 1014 (1983)
70. W.R.Bowman, S.W.Jackson. *Tetrahedron*, **46**, 7313 (1990)
71. R.Ballini, R.Castagnani, M.Petrini. *J. Org. Chem.*, **57**, 2160 (1992)
72. J.-M.Melot, F.Texier-Boulet, A.Foucaud. *Tetrahedron. Lett.*, **27**, 493 (1986)
73. А.И.Разумов, Б.Г.Лиорбер, З.М.Хаматова, М.П.Соколов, Т.В.Зыкова, М.П.Алпарова. *Журн. общ. химии*, **47**, 567 (1977)
74. Ch.-Qi.Shin, Ya.Yonezawa, H.Narukawa, K.Nanjo, J.Yoshimura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 3595 (1972)
75. G.M.Barrett, G.G.Graboski, M.A.Russell. *J. Org. Chem.*, **51**, 1012 (1986)
76. И.В.Мартьянов, Е.В.Стоянкова, А.И.Юртанов. *Журн. орган. химии*, **18**, 1849 (1982)
77. R.Henning, F.Lehr, D.Seebach. *Helv. Chim. Acta*, **59**, 2213 (1976)
78. G.M.Barrett, Ch.Roby, Ch.D.Spilling. *J. Org. Chem.*, **54**, 1233 (1989)

79. S.Tanaka, Sh.Kohmoto, M.Yamamoto, K.Yamada. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1742 (1989); *РЖХим.*, 10 Ж 57 (1990)
80. Пат. 96715 Польша; *Chem. Abstr.*, **90**, 103804 (1979)
81. E.W.Colvin, D.Seebach. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 689 (1978)
82. D.Seebach, A.K.Beck, F.Lehr, Th.Weller, E.W.Colvin. *Angew. Chem.*, **93**, 422 (1981)
83. E.W.Colvin, A.K.Beck, D.Seebach. *Helv. Chim. Acta*, **64**, 2264 (1981)
84. R.Ballini, M.Petrini. *Synthesis*, 849 (1986)
85. Пат. 3657357 США; *Chem. Abstr.*, **77**, 48041 (1972)
86. N.Ono, H.Kawamura, M.Bougauchi, K.Marujama. *Tetrahedron*, **46**, 7483 (1990)
87. S.-i.Kiyooka, T.Tsutsui, H.Maeda, Yu.Kaneko, K.Isobe. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 6531 (1995)
88. V.M.Belikov, Yu.N.Belokon', N.G.Faleev, V.A.Maksakov. *Tetrahedron*, **28**, 3789 (1972)
89. B.Stojakovic, N.Stojanovic, S.Petrovic. *Naucno-Tekn. Pregl.*, **40**, (10), 41 (1990)
90. Ф.М.Мухаметшин. *Журн. орг. химии*, **7**, 1993 (1971)
91. Заявка 1223 США; *Chem. Abstr.*, **120**, 54184 (1994)
92. S.A.Shackelford, R.R.Mc Guire, R.E.Cochoy. *J. Org. Chem.*, **57**, 2950 (1992)
93. V.Grakauskas. *J. Org. Chem.*, **38**, 2999 (1973)
94. Б.С.Федоров, Н.И.Головина, Л.С.Барина, В.В.Аракчеева, Г.В.Лагодзинская, М.В.Логинова, Р.Ф.Трофимова, В.З.Лайшев, В.Ф.Лазарев, С.П.Смирнов, И.Ш.Абдрахманов, А.И.Фиркин, Л.О.Атовмян. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2755 (1992)
95. Г.В.Некрасова, Э.С.Липина, Л.Я.Загибалова, В.В.Перекалин. *Журн. орг. химии*, **17**, 711 (1981)
96. Б.С.Федоров, Н.И.Головина, Л.С.Барина, Р.Ф.Трофимова, В.А.Аракчеева, Л.О.Атовмян. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 830 (1991)
97. A.A.Malik, T.G.Archibald, D.Tzeng, L.S.Garver, K.Baum. *J. Fluorine Chem.*, **43**, 291 (1989)
98. А.с. 1696424 СССР; *Chem. Abstr.*, **116**, 255172 (1992)
99. M.Kwasny, M.Syczewski. *Bull. Wojsk. Akad. Tech.*, **29**, 165 (1980); *Chem. Abstr.*, **95**, 61164 (1984)
100. T.A.Ainscow, M.R.Belmont, J.L.Henshall, R.M.Ноорер, D.J.Simmonds. *Tetrahedron*, **43**, 115 (1987)
101. А.И.Ситкин, О.З.Сафиулина, Р.Ф.Черняева, А.Д.Николаева. *Журн. орг. химии*, **11**, 452 (1975)
102. А.И.Ситкин, Г.М.Рогова, А.Д.Николаева. В кн. *Сб. науч. тр. Кузбасск. политех. ин-та*, (36) 62 (1971); *РЖХим.*, 15 Ж 221 (1972)
103. Пат. 3759998 США; *Chem. Abstr.*, **79**, 125813 (1973)
104. И.Г.Тищенко, В.В.Березовский, В.Н.Лапко. *Вестн. Белорусск. ун-та. Сер. 2*, (3), 11 (1973)
105. В.Ф.Беляев, В.И.Грушевич, В.П.Прокопович. *Журн. орг. химии*, **12**, 32 (1976)
106. Пат. 3783144 США; *Chem. Abstr.*, **80**, 70328 (1974)
107. R.Ballini, M.Petrini, G.Rosini. *Tetrahedron*, **46**, 7531 (1990)
108. R.Ohrlein, W.Schwab, R.Ehrler, V.Jager. *Synthesis*, 538 (1986)
109. M.E.Sitzmann, W.H.Gilligan. *J. Heterocycl. Chem.*, **23**, 81 (1986)
110. Заявка 875159 США; *Chem. Abstr.*, **107**, 25638 (1987)
111. Th.Hafner, H.-U.Reissig. *Liebigs Ann. Chem.*, 937 (1989)
112. A.Guarina, E.G.Occhiato, L.M.Spinetti, M.E.Vallecchi, D.Scarpi. *Tetrahedron*, **51**, 1755 (1995)
113. И.Ф.Соковишина, В.В.Перекалин. *Журн. орг. химии*, **10**, 724 (1974)
114. И.Ф.Соковишина. В кн. *Синтетические исследования нитро-соединений аминокислот*. ЛГПИ, Ленинград, 1983. С. 7; *Chem. Abstr.*, **99**, 212217 (1983)
115. R.Schneider, Ph.Gerardin, V.Loubinoux. *Tetrahedron*, **49**, 3117 (1993)
116. Э.А.Аветисян, Л.А.Симонян, Н.П.Гамбарян. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2742 (1972)
117. А.Л.Фридман. *Журн. орг. химии*, **12**, 237 (1976)
118. Р.З.Фахрутдинов, В.А.Воронкова, Т.Р.Банковская, Л.М.Козлов. В кн. *Нефтепереработка и нефтехимия. Вып. 3*. КХТИ, Казань, 1975. С. 61; *РЖХим.*, 21 Б 918 (1976)
119. Р.З.Фахрутдинов, В.А.Воронкова, Л.М.Козлов, Г.А.Простоквашина. В кн. *Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров. Вып. 5*. КХТИ, Казань, 1976. С. 62; *РЖХим.*, 13 Б 1061 (1977)
120. В.И.Бурмистров, Р.З.Фахрутдинов, В.А.Воронкова. *Журн. орг. химии*, **8**, 1349 (1972)
121. А.с. 407883 СССР; *РЖХим.*, 24 Н 47 (1974)
122. Л.Т.Еременко, Р.Г.Гафуров, Л.А.Лисина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 724 (1972)
123. В.Л.Голод, Е.Л.Голод, Б.В.Гидаспов, Л.И.Багал. *Журн. орг. химии*, **12**, 542 (1976)
124. E.Kaji, A.Igarashi, Sh.Zen. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 3181 (1976)
125. Пат. 3950385 США; *Chem. Abstr.*, **85**, 20610 (1976)
126. P.Golding, J.L.Powell, J.H.Ridd. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 813 (1996)
127. Г.М.Баранов, В.В.Перекалин. *Журн. общ. химии*, **57**, 793 (1987)
128. А.с. 228013 СССР; *Chem. Abstr.*, **77**, 19197 (1972)
129. Т.Мukaiyama, E.Hata, T.Yamada. *Chem. Lett.*, 505 (1995)
130. В.Н.Яндовский, И.И.Рябинкин, И.В.Целинский. *Журн. орг. химии*, **16**, 2084 (1980)
131. А.А.Стоцкий, Н.П.Ткачева. *Журн. орг. химии*, **12**, 235 (1976)
132. P.A.Wehrli, V.Schaer. *J. Org. Chem.*, **42**, 2939 (1977)
133. И.Г.Мурсакулов, А.А.Азимзадзе, А.Г.Талыбов, М.Р.Асланова. *Журн. орг. химии*, **26**, 909 (1990)
134. A.S.Demir, C.Tanyeli, A.S.Mahasneh, H.Aksoy. *Synthesis*, 155 (1994)
135. Пат. 60029 Румыния; *Chem. Abstr.*, **88**, 190067 (1978)
136. Д.Крейле, Л.Крумина, К.Зиемелис, А.Гутманис, У.Томсонс, В.А.Славинская. *Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим.*, 464 (1982)
137. Пат. 5099067 США; *Chem. Abstr.*, **116**, 255300 (1992)
138. J.O.Osby, V.Ganem. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 6413 (1985)
139. Пат. 4924029 США; *Chem. Abstr.*, **113**, 171484 (1990)
140. S.G.Harsy. *Tetrahedron*, **46**, 7403 (1990)
141. А.А.Пономарев, В.Н.Дюкарева. *Журн. орг. химии*, **8**, 527 (1972)
142. O.Achmatowicz, G.Grynkiwicz. *Rocz. Chem.*, **50**, 719 (1976)
143. H.Hirata, S.Nakasato, K.Higushi, M.Okimura, T.Shimada. *Yukagaku*, **29**, (5), 336 (1980); *РЖХим.*, 15 Ж 68 (1981)
144. Пат. 2577242 Франция; *Chem. Abstr.*, **108**, 111810 (1988)
145. Пат. 287419 Европа; *Chem. Abstr.*, **110**, 47418 (1989)
146. Е.К.Остис, Л.А.Коток, Л.Н.Озерова. В кн. *VIII Всесоюзн. совещ. по электрохимии органических соединений*. Зинатне, Рига, 1973. С. 104; *Chem. Abstr.*, **82**, 36578 (1975)
147. В.Т.Новиков, И.А.Авруцкая, М.Я.Фиошин, В.М.Беликов, К.К.Бабиевский. *Электрохимия*, **12**, 1061 (1976)
148. В.Т.Новиков, Л.А.Ратникова, И.А.Авруцкая, М.Я.Фиошин, В.М.Беликов, К.К.Бабиевский. *Электрохимия*, **12**, 1066 (1976)
149. Я.И.Турьян. *Журн. общ. химии*, **45**, 2106 (1975)
150. Н.А.Соколов, З.С.Баранова, М.А.Севостьян. *Вестн. АН БССР. Сер. хим.*, (2) 107 (1972)
151. Заявка 76-04980 Япония; *Chem. Abstr.*, **86**, 16404 (1977)
152. O.Achmatowicz, G.Grynkiwicz, A.Zamojski. *Rocz. Chem.*, **49**, 1549 (1975)
153. Т.Нино, К.Накакуяма, М.Танигучи, М.Накагава. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1687 (1986)
154. M.Eyer, D.Seebach. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3601 (1985)
155. R.Ballini, G.Bosica. *J. Org. Chem.*, **59**, 5466 (1994)
156. А.с. 379557 СССР; *РЖХим.*, 9 Н 26 (1974)
157. Пат. 3901974 США; *Chem. Abstr.*, **83**, 178290 (1975)
158. Пат. 206173 Европа; *Chem. Abstr.*, **106**, 137930 (1978)
159. А.И.Дыченко, П.С.Пелькис. *Укр. хим. журн.*, **47**, 634 (1981)
160. К.Н.Chung, I.G.Park. *J. Korean. Chem. Soc.*, **37**, 244 (1993); *Chem. Abstr.*, **118**, 213587 (1993)
161. К.С.Румянцева, Н.П.Румянцев, Г.Е.Чекмаева, Р.П.Кирлянова. *Уч. зап. Мордовск. ун-та*, (81), 75 (1971); *Chem. Abstr.*, **78**, 57948 (1973)
162. И.В.Троицкая, М.Д.Болдырев, Б.В.Гидаспов. *Журн. орг. химии*, **10**, 1626 (1974)
163. А.с. 434080 СССР; *РЖХим.*, 16 О 396 (1975)
164. G.R.Newkome, G.R.Baker, R.K.Behera, A.L.Johnson, C.N.Moorefield, C.D.Weis, W.-J.Cao, J.K.Young. *Synthesis*, 839 (1991)
165. А.В.Фокин, А.Н.Воронков, В.И.Шевченко, В.А.Комаров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 461 (1976)

166. А.В.Фокин, В.И.Шевченко, А.Н.Воронков, Е.И.Любимова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 455 (1979)
167. А.В.Фокин, А.Н.Воронков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2620 (1979)
168. А.с. 492513 СССР; *Chem. Abstr.*, **84**, 58623 (1976)
169. Э.В.Чиркунов, Л.М.Козлов, М.М.Куковицкий, Т.В.Константинова. В кн. *Химическая переработка нефти и газа. Вып. 6. КХТИ*, Казань, 1978. С.56
170. Л.М.Козлов, Л.А.Королева. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **18**, 1191 (1975)
171. Пат. 3636060 США; *Chem. Abstr.*, **76**, 99492 (1972)
172. Пат. 3652600 США; *Chem. Abstr.*, **76**, 153560 (1972)
173. А.В.Фокин, В.А.Комаров, А.Н.Воронков, В.И.Шевченко, Е.И.Любимова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1448 (1975)
174. М.С.Малиновский, А.М.Корчагина, А.Г.Юдасина, В.А.Зиновкина. *Укр. хим. журн.*, **39**, 365 (1973)
175. А.с. 334816 СССР; *Chem. Abstr.*, **78**, 124024 (1973)
176. D.A.Cichra, W.M.Koppes, H.G.Adolph. *J. Chem. Eng. Data*, **31**, 372 (1986)
177. K.Vaum, D.A.Lerdal, J.S.Horn. *J. Org. Chem.*, **43**, 203 (1978)
178. R.E.Cochoy, R.R.Mc Guire, S.A.Shackelford. *J. Org. Chem.*, **55**, 1401 (1990)
179. С.К.Петрова, Р.З.Фахрутдинов, Л.М.Козлов, П.Т.Беликов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **17**, 1116 (1974)
180. Пат. 3692837 США; *Chem. Abstr.*, **77**, 151449 (1972)
181. K.Klager, R.R.Rindon. *Int. Jahrestag.-Fraunhofer-Inst. Treib-Explosivst.*, (18), 28/1 (1987); *Chem. Abstr.*, **108**, 78232 (1988)
182. Заявка 43268 США; *Chem. Abstr.*, **108**, 24189 (1988)
183. Заявка 453674 США; *Chem. Abstr.*, **99**, 178418 (1983)
184. М.Е.Sitzmann, R.D.Gilardi. *J. Fluorine Chem.*, **63**, 203 (1993); *Chem. Abstr.*, **120**, 30446 (1994)
185. Заявка 343810 США; *Chem. Abstr.*, **98**, 74898 (1983)
186. Пат. 3962349 США; *Chem. Abstr.*, **85**, 62649 (1976)
187. Пат. 4424398 США; *Chem. Abstr.*, **100**, 88196 (1984)
188. K.Shiino, Sh.Fujiwara, M.Kusakabe. *Kogyo Kagaku*, **35**, 113 (1974); *Chem. Abstr.*, **85**, 194924 (1976)
189. Б.А.Арбузов, Е.Н.Климовицкий, Л.К.Юлдашева, А.В.Ремизов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2746 (1975)
190. Пат. 4025533 США; *Chem. Abstr.*, **87**, 68370 (1977)
191. Пат. 2263206 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **82**, 120643 (1974)
192. Пат. 2407289 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **81**, 152240 (1974)
193. Yu.V.Baskov, V.V.Perekalin, H.Piotrowska, T.Urbanski. *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chem.*, **19**, 681 (1971)
194. В.Kedzierski, H.Piotrowska, T.Urbanski, A.Borys. *Rocz. Chem.*, **46**, 1559 (1972)
195. В.Krassowska, M.Stec, Z.Eckstein. *Pol. J. Chem.*, **52**, 2483 (1978)
196. А.И.Шкробец, З.И.Зеликман, В.Г.Кульневич, Г.Н.Солтовец, Р.З.Фахрутдинов. *Химия гетероцикл. соединений*, 1159 (1972)
197. Н.А.Соколов, Н.А.Войшниц, Л.С.Немцова, А.Г.Журавлев. *Вестн. Белорусск. ун-та. Сер. 2*, (2), 20 (1973)
198. Пат. 96714 Польша; *Chem. Abstr.*, **90**, 103969 (1979)
199. С.Ф.Мельникова, И.Н.Айзенштадт, Л.И.Багал. *Журн. орг. химии*, **7**, 2136 (1971)
200. H.Piotrowska, T.Urbanski, I.Wolochowicz. *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chem.*, **19**, 591 (1971)
201. А.Камарс, А.Терауда, Е.Сваркс. *Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим.*, 136 (1978)
202. R.Vilceanu, I.Neda. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **8**, 131 (1980); *Chem. Abstr.*, **93**, 204756 (1980)
203. I.Neda, Th.Kaukorat, A.Fischer, P.G.Jones. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **85**, 153 (1993); *Chem. Abstr.*, **121**, 83470 (1994)
204. А.А.Болотов, К.А.Вьюнов, А.И.Гинак, И.В.Крауклиш. *Журн. прикл. химии*, **54**, 1656 (1981)
205. Заявка 641320 США; *Chem. Abstr.*, **87**, 67846 (1977)
206. Пат. 2327228 Франция; *Chem. Abstr.*, **88**, 89135 (1978)
207. H.M.Peters, R.L.Simon, L.O.Ross, D.L.Ross, M.E.Hill. *J. Chem. Eng. Data*, **20**, 113 (1975); *Chem. Abstr.*, **82**, 86042 (1975)
208. H.M.Peters, R.L.Simon, L.O.Ross, D.L.Ross, M.E.Hill. *J. Chem. Eng. Data*, **20**, 118 (1975); *Chem. Abstr.*, **82**, 86046 (1975)
209. Заявка 224776 США; *Chem. Abstr.*, **96**, 34590 (1982)
210. W.H.Gilligen, S.L.Stafford. *Synthesis*, 600 (1979)
211. Заявка 467713 США; *Chem. Abstr.*, **100**, 9526 (1984)
212. Заявка 235305 США; *Chem. Abstr.*, **96**, 54805 (1982)
213. Пат. 3700723 США; *Chem. Abstr.*, **78**, 15549 (1973)
214. Г.В.Орешко, Л.И.Березина, Л.Т.Еременко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1175 (1973)
215. Пат. 3770806 США; *Chem. Abstr.*, **82**, 158367 (1975)
216. Пат. 3781335 США; *Chem. Abstr.*, **80**, 70364 (1974)
217. Пат. 977363 Канада; *Chem. Abstr.*, **84**, 164187 (1976)
218. Пат. 3872159 США; *Chem. Abstr.*, **83**, 118054 (1975)
219. Пат. 3835742 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **114**, 23969 (1991)
220. Пат. 34684 Европа; *Chem. Abstr.*, **96**, 68312 (1982)
221. R.E.Cochoy, R.R.Mc Guire. *J. Org. Chem.*, **37**, 3041 (1972)
222. S.Abe, K.Namba. *Kogyo Kagaku*, **35**, 19 (1974); *Chem. Abstr.*, **86**, 15994 (1977)
223. Л.М.Козлов, Н.А.Солодова, М.М.Забарко. *Реакция 1,3-фенилендиизоцианата с 2-нитро-2-метилпропан-1,3-диолам*. Деп. в ОНИИТЭХИМ, Черкассы, № 643хп-Д82 (1982); *Chem. Abstr.*, **100**, 192353 (1984)
224. Пат. 2304581 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **81**, 135773 (1974)
225. N.Egger, L.Hoesch, A.S.Dreiding. *Helv. Chim. Acta*, **65**, 2558 (1982)
226. S.Grudzinski, M.Gronek, U.Zalega. *Acta Pol. Pharm.*, **33**, 571 (1976); *Chem. Abstr.*, **86**, 170767 (1977)
227. Л.Т.Еременко, Д.А.Нестеренко, О.М.Савченко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1661 (1974)
228. H.Piotrowska, T.Urbanski, W.Sienicki. *Rocz. Chem.*, **47**, 193 (1973)
229. Пат. 5336784 США; *Chem. Abstr.*, **121**, 300750 (1994)
230. Л.С.Симоненко, И.С.Корсакова, С.С.Новиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2333 (1972)
231. H.Piotrowska, T.Urbanski, K.Wejroch-Matacz. *Rocz. Chem.*, **45**, 1267 (1971)
232. H.Piotrowska, T.Urbanski, K.Wejroch-Matacz. *Rocz. Chem.*, **45**, 2107 (1971)
233. D.Ranganathan, S.Ranganathan, Sh.Bamesai, S.Mehrotra, P.Ramachandran, P.Veeraraghavan. *J. Chem. Res. (S)*, 78 (1983)
234. Пат. 2142653 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **76**, 140175 (1972)
235. Пат. 478873 Австралия; *Chem. Abstr.*, **87**, 151843 (1977)
236. Пат. 2404951 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **81**, 135723 (1974)
237. G.V.Bachman, R.J.Maleski. *J. Org. Chem.*, **37**, 2810 (1972)
238. G.Rosini, R.Ballini. *Synthesis*, 543 (1983)
239. L.L.Adams, F.A.Luzzio. *J. Org. Chem.*, **54**, 5387 (1989)
240. В.И.Бурмистров, Ф.Г.Насыбуллина. *Журн. прикл. химии*, **45**, 2579 (1972)
241. P.Knochel, D.Seebach. *Synthesis*, 1017 (1982)
242. J.Melton, J.E.Murry. *J. Org. Chem.*, **40**, 2138 (1975)
243. Пат. 4861925 США; *Chem. Abstr.*, **112**, 55072 (1990)
244. А.с. 408545 СССР; *Бюл. изобрет.*, (53), 181 (1976)
245. А.с. 1696425 СССР; *Бюл. изобрет.*, (45), 91 (1991)
246. O.Mitsunobu. *Synthesis*, 1 (1981)
247. Yu.Yu, J.R.Falck. *J. Org. Chem.*, **57**, 3757 (1992)
248. T.D.Lash, J.R.Bellettini, J.A.Bastian, K.V.Couch. *Synthesis*, 170 (1994)
249. А.с. 367097 СССР; *РЖХим.*, 22 Н 328 (1973)
250. Пат. 3631181 США; *Chem. Abstr.*, **76**, 85687 (1972)
251. J.R.Falck, Yu.Yu. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 6723 (1992)
252. Заявка 75-88016 Япония; *Chem. Abstr.*, **83**, 193651 (1975)
253. T.Kinoshita, Yo.Kawashima, K.Hayashi, T.Miwa. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 766 (1979)
254. H.Piotrowska, T.Urbanski, S.K.Vasudeva. *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chem.*, **25**, 779 (1977)
255. N.Ono, H.Miyake, A.Kaji. *J. Org. Chem.*, **49**, 4997 (1984)
256. Пат. 3941846 США; *Chem. Abstr.*, **85**, 32415 (1976)
257. Пат. 3760012 США; *Chem. Abstr.*, **79**, 125810 (1973)
258. Пат. 3629342 США; *Chem. Abstr.*, **76**, 58955 (1972)
259. Пат. 3632733 США; *Chem. Abstr.*, **77**, 4956 (1972)
260. А.В.Фокин, Ю.Н.Студнев, А.И.Рапкин, Л.Д.Кузнецова, В.А.Комаров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 489 (1976)
261. G.Guanti, G.Petrillo, S.Thea, G.Cevasco. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 4735 (1980)
262. E.Lipczynska-Kochany. *Wiad. Chem.*, **32**, 843 (1978); *Chem., Abstr.*, **90**, 151126 (1979)
263. A.Zschunke, Th.Heuer. *Z. Chem.*, **25**, 259 (1985)
264. Пат. 2014848 Англия; *Chem. Abstr.*, **92**, 116435 (1980)
265. Заявка 04-01104 Япония; *Chem. Abstr.*, **116**, 189607 (1992)
266. Пат. 4199602 США; *Chem. Abstr.*, **93**, 101498 (1980)
267. Пат. 2113209 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **77**, 148546 (1972)
268. Заявка 01-61402 Япония; *Chem. Abstr.*, **111**, 148872 (1989)

269. Заявка 05-331002 Япония; *Chem. Abstr.*, **121**, 101971 (1994)  
 270. Пат. 2263063 Англия; *Chem. Abstr.*, **119**, 167785 (1993)  
 271. Заявка 04-202101 Япония; *Chem. Abstr.*, **117**, 247136 (1992)  
 272. Заявка 05-138154 Япония; *Chem. Abstr.*, **119**, 209806 (1993)  
 273. Заявка 06-154547 Япония; *Chem. Abstr.*, **120**, 269647 (1994)  
 274. Заявка 05-15896 Япония; *Chem. Abstr.*, **118**, 240082 (1993)  
 275. Заявка 60-181200 Япония; *Chem. Abstr.*, **104**, 20968 (1986)  
 276. Заявка 02-307977 Япония; *Chem. Abstr.*, **114**, 209205 (1991)  
 277. Заявка 02-53703 Япония; *Chem. Abstr.*, **113**, 186578 (1990)  
 278. Заявка 60-48903 Япония; *Chem. Abstr.*, **103**, 49761 (1985)  
 279. Заявка 61-44803 Япония; *Chem. Abstr.*, **105**, 74426 (1986)  
 280. М. Yoshinaka. *Shikoku Igaku Zasshi*, **28**, 261 (1972); *Chem. Abstr.*, **83**, 53180 (1975)  
 281. J. Osimi. *Shikoku Igaku Zasshi*, **28**, 245 (1972); *Chem. Abstr.*, **81**, 145628 (1974)  
 282. Пат. 4217 Европа; *Chem. Abstr.*, **92**, 116211 (1980)  
 283. А.Л.Фридман, О.Б.Кремлева, В.С.Залесов, З.В.Платонова, Ф.А.Габитов, Л.А.Рубинштейн, А.Н.Плаксина. *Хим.-фармацевт. журн.*, **11**, 73 (1977)  
 284. Заявка 81-147714 Япония; *Chem. Abstr.*, **96**, 174397 (1982)  
 285. Пат. 3632756 США; *Chem. Abstr.*, **77**, 4954 (1972)  
 286. Пат. 2304580 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **81**, 135940 (1974)  
 287. Заявка 07-53775 Япония; *Chem. Abstr.*, **123**, 85052 (1995)  
 288. Заявка 05-333486 Япония; *Chem. Abstr.*, **121**, 22406 (1994)  
 289. Заявка 05-331379 Япония; *Chem. Abstr.*, **121**, 95875 (1994)  
 290. Заявка 04-194928 Япония; *Chem. Abstr.*, **118**, 90712 (1993)  
 291. Заявка 04-299336 Япония; *Chem. Abstr.*, **119**, 128313 (1993)  
 292. Пат. 4298638 США; *РЖХим.*, 14 Т 657 П (1982)  
 293. Заявка 62-231956 Япония; *Chem. Abstr.*, **109**, 14601 (1988)  
 294. R. Cowell, P.J. Devine, G.A.P. Tuey. *Res. Discl.*, **129**, 11 (1975); *Chem. Abstr.*, **83**, 186233 (1975)  
 295. Пат. 2034563 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **76**, 155965 (1972)  
 296. Пат. 2502530 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **83**, 179888 (1975)  
 297. Заявка 06-202286 Япония; *Chem. Abstr.*, **121**, 267704 (1994)  
 298. В.Г.Тимофеева, Л.М.Марченко, П.В.Козлов. *Высокомолекулярное соединение*, **18Б**, 474 (1976)  
 299. Пат. 2058099 Англия; *Chem. Abstr.*, **95**, 170945 (1981)  
 300. Пат. 4235763 США; *Chem. Abstr.*, **94**, 85102 (1981)  
 301. Пат. 3897583 США; *Chem. Abstr.*, **84**, 60909 (1976)  
 302. Пат. 4243800 США; *Chem. Abstr.*, **95**, 8966 (1981)  
 303. Пат. 4101433 США; *Chem. Abstr.*, **90**, 25868 (1979)  
 304. Заявка 07-80468 Япония; *Chem. Abstr.*, **122**, 310562 (1995)  
 305. А.с. 625022 СССР; *Chem. Abstr.*, **90**, 8696 (1979)  
 306. И.Н.Дияров, Л.М.Козлов, А.Н.Садьков. *Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та*, (52) 140 (1973)  
 307. Пат. 146381 Европа; *Chem. Abstr.*, **103**, 90218 (1985)  
 308. Пат. 4113444 США; *Chem. Abstr.*, **90**, 74212 (1979)  
 309. Пат. 3845105 США; *Chem. Abstr.*, **82**, 97685 (1975)  
 310. Пат. 4997499 США; *Chem. Abstr.*, **114**, 250264 (1991)  
 311. Пат. 3629338 США; *Chem. Abstr.*, **76**, 58982 (1972)  
 312. Заявка 46474 США; *Chem. Abstr.*, **108**, 170278 (1988)  
 313. Пат. 4426540 США; *Chem. Abstr.*, **100**, 121764 (1984)  
 314. Пат. 967972 Канада; *Chem. Abstr.*, **93**, 195952 (1975)  
 315. Пат. 3904674 США; *Chem. Abstr.*, **83**, 192593 (1975)  
 316. Пат. 3878004 США; *Chem. Abstr.*, **83**, 100323 (1975)

#### ALIPHATIC NITRO ALCOHOLS. SYNTHESIS, CHEMICAL TRANSFORMATIONS AND APPLICATIONS

**M.-G.A. Shvehgeimer**

*A.N. Kosygin Moscow State Textile Academy,*

*1, Ul. Malaya Kaluzhskaya, 117918 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)952-1440*

New data on the synthesis, chemical transformations, and practical use of aliphatic nitro alcohols published during the last 25 years are analysed, described systematically and generalised.

Bibliography — 316 references.

*Received 8th September 1996*