

ИЗВЕСТИЯ
РОССИЙСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО ПЕДАГОГИЧЕСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА ИМ. А. И. ГЕРЦЕНА
ЕСТЕСТВЕННЫЕ И ТОЧНЫЕ НАУКИ

Санкт-Петербург

7(26)
2007

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИ ССЫЛКИ

1. Woodward R. B., Hoffmann R. J. Amer. Chem. Soc. 1965. Vol. 87. P. 395, 2046, 2511.
2. Woodward R. B., Hoffmann R. Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie. Verlag chemie GmbH, 1970.
3. Вудворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. М., 1971.
4. Fukui K. Topics Current Chemistry. 1970. Vol. 15. P. 1.
5. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущения молекулярных орбиталей в органической химии. М., 1977.
6. Хьюзген Р., Грэши Р., Сойер Дж. Алкены в реакциях присоединения // Химия алкенов / Ред. С. Патая. Л., 1969. С. 444.
7. Buchner E. Ber. 1889. Bd 22. S. 842–847; Ibid. 1888. Bd 21. S. 2637–2647.
8. 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry, Ed. Padwa, Vol. 1,2. J. Wiley and Sons, N.-Y., 1984.
9. Rompp Chemie Lexikon, Hrsg.: J. Falbe, M. Regitz, Stuttgart; New York: Thieme, 1995.

L. Rodina

GENERAL VIEW ON THE CONCERTED CYCLE ADDITION REACTIONS

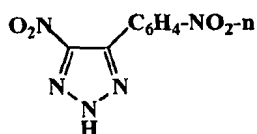
The paper incorporates a brief presentation of the history and the simplest description of the "conservation of orbital symmetry" theory, known as the so called "Woodward—Hoffmann rules". A series of examples of concerted cycle additions which found a wide application not only in the laboratory practice but in the modern industry are also given. A table with different types of the concerted cycle addition classifications is presented.

Н. А. Анисимова, Н. Г. Макарова, В. М. Берестовицкая

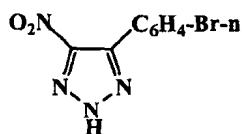
СОПРЯЖЕННЫЕ НИТРОАЛКЕНЫ В РЕАКЦИЯХ С АЗИДАМИ

Обобщены, систематизированы и проанализированы литературные данные, включающие реакции сопряженных нитроалкенов с органическими и неорганическими азидами; показаны синтетические возможности этих реакций. Приведены примеры практического использования аддуктов 1,3-дипольного циклоприсоединения.

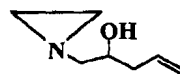
Реакции 1,3-дипольного циклоприсоединения представляют интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения. Взаимодействие типичных 1,3-диполей — азидов, как правило, приводит к образованию пятичленных гетероциклов — триазилинов, которые могут трансформироваться в соответствующие триазолы и азиридины. Интерес к образующимся циклическим соединениям обусловлен их широким применением в качестве физиологически активных и других практически значимых веществ [1]–[7].



туберкулостатический эффект [4,5]



противогрибковый эффект [6]



этоксин
(противоопухолевый препарат) [9,10]

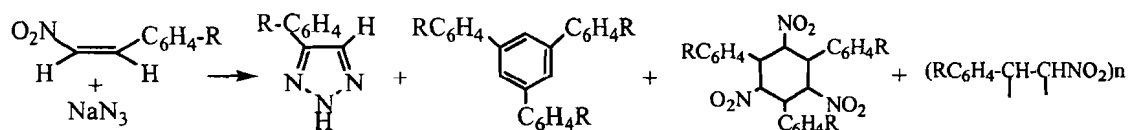
В литературе процесс 1,3-диполярного циклоприсоединения с участием нитроалкенов представлен в основном взаимодействием алкил- и арилнитроалкенов с азидами и некоторыми диазосоединениями. Однако литературные данные носят разрозненный характер и в большинстве случаев посвящены изучению отдельных представителей 1,3-диполей. В основном это работы 70-80-х годов. В современных обзорных и монографических работах, посвященных химии нитроалкенов, реакциям 1,3-диполярного циклоприсоединения уделяется недостаточное внимание.

Предлагаемый обзор посвящен обобщению и анализу имеющихся в литературе сведений, касающихся реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения азидов к нитроалкенам. Обзор иллюстрирует синтетические возможности реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения и позволяет в определенной степени прогнозировать химическое поведение различных по строению нитроалкенов во взаимодействии с азидами.

Взаимодействие нитроалкенов с азидами

Реакции с азидом натрия

Анализ литературных сведений, касающихся 1,3-диполярного циклоприсоединения азид-иона к нитроалкенам, показывает, что наиболее изученной является реакция азид натрия с β -нитростиролом и его производными. По данным работ [8]–[11], взаимодействие с β -нитростиролом в диметилсульфоксиде (80°C, 2 ч) или этаноле (78°C, 3 ч) сопровождается элиминированием азотистой кислоты и завершается образованием триазола с выходами 40% и 67% соответственно.



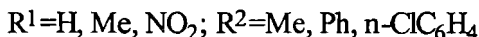
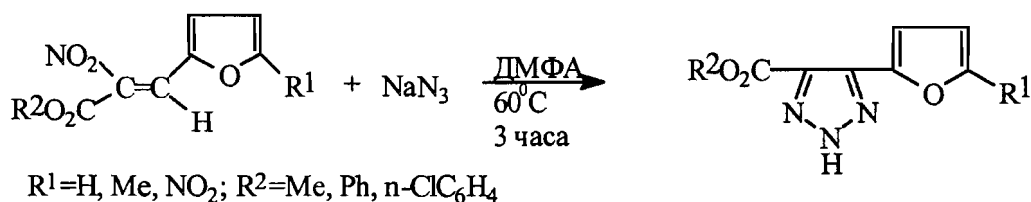
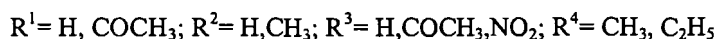
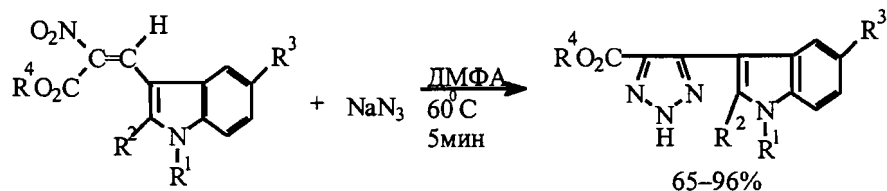
R	в ДМСО (ДМФА) 2–8 ч	
	T, °C	Выход триазола, %
H	80	40 (67*)
<i>n</i> -, <i>m</i> -Cl (Br)	20	31–33
<i>n</i> -NO ₂	20	34
<i>n</i> -Me, N(Me) ₂	70	13–20

*Примечание: выход триазола при кипячении (78 °C) в этаноле

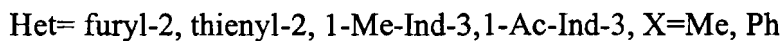
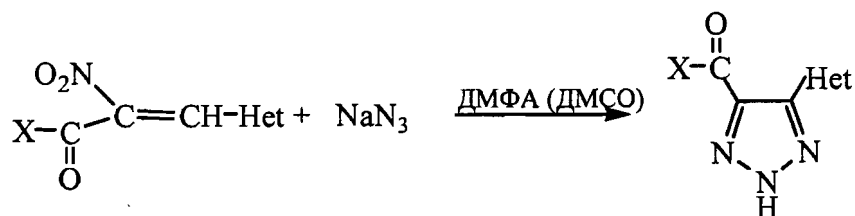
Показано, что наличие заместителей в бензольном кольце способствует образованию побочных продуктов реакции и, как следствие этого, — ведет к уменьшению выхода триазолов до 13–34%. Так, в случае электроноакцепторных заместителей (*n*-Cl, *n*-Br) образуются триарилбензолы (~20%), а в случае электронодонорных (OCH₃, N(CH₃)₂, CH₃) — тринитроциклогексаны (~5%) [10], [11]. При проведении реакции в ДМСО или ДМФА реакция осложняется образованием, помимо триарилбензола или тринитроциклогексана, полимеров исходного нитроалкена. В метаноле данный полимер выделяют с количественным выходом.

Отметим, что взаимодействие азидата натрия с различными тризамещенными нитроалкенами протекает неоднозначно и сопровождается образованием триазолов, вирилазидов или фуросанов. На предпочтительность направления реакции существенно влияет характер и местонахождение заместителя в молекуле диполярофила. В частности, введение в *гем*-положение к нитрогруппе электроноакцепторного заместителя (CO_2R , Br, NO_2) [9], [12] приводит к преимущественному образованию триазолов.

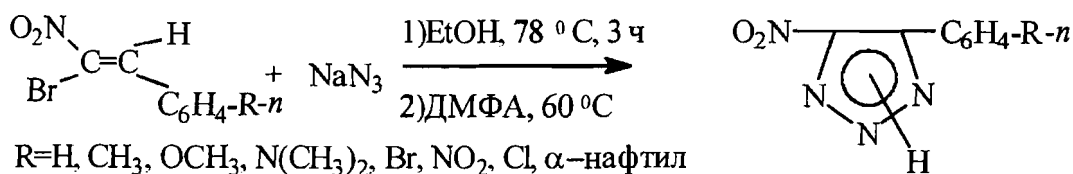
Так, *гем*-нитроакрилаты, содержащие в β -положении индольный или фурильный заместители, в реакциях с азидом натрия дают соответствующие гетерилзамещенные триазолы [13], [14].



Аналогично реагируют с азидом натрия гетерил-*гем*-ацилнитроэтенны. Взаимодействие, проводимое в ДМФА или ДМСО при комнатной температуре в течение 3–8 часов, завершается образованием 4-ацил-1,2,3-триазолов с выходами до 80% [14]–[16].

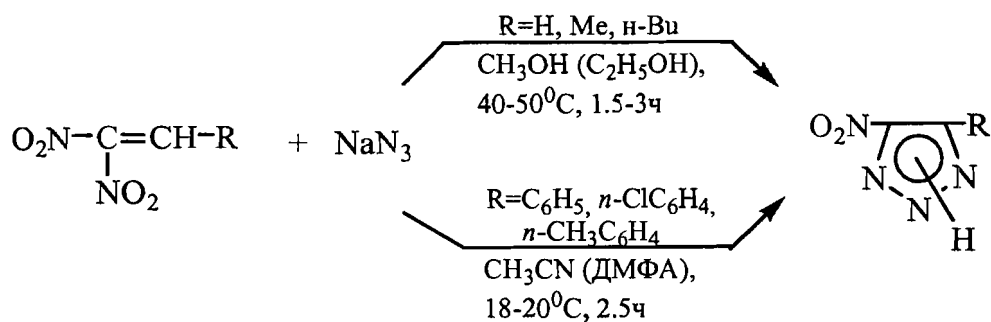


Наличие в *гем*-положении к нитрогруппе атома галогена приводит к образованию нитросодержащих триазолов. Так, взаимодействие производных *гем*-бромнитростирола с азидом натрия как в протонных (этиловый спирт), так и в апротонных (ДМСО, ДМФА) растворителях сопровождается дегидрогалогенированием и завершается формированием нитротриазолов с выходами 40–71% [9], [12].

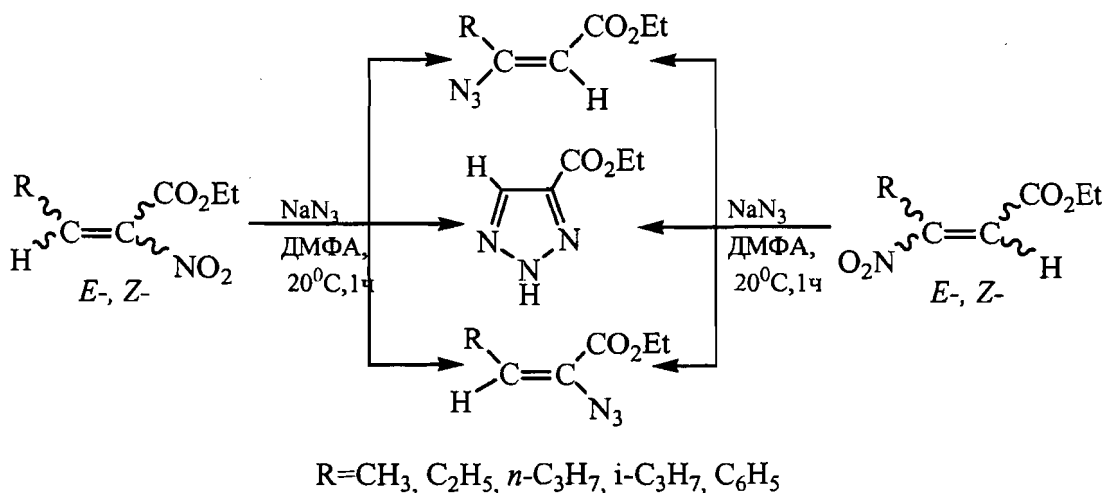


R	Выход, %		R	Выход, %	
	Этанол, 78°C	ДМСО, 60°C		Этанол, 78°C	ДМСО, 60°C
H	50–60	45–55	α -нафтил	52	71
n-Br (m-Cl)	40–66	56–63	n-MeO	50	44
n-NO ₂ , (m-NO ₂)	40–66	35–40	n-(Me) ₂ N	31	

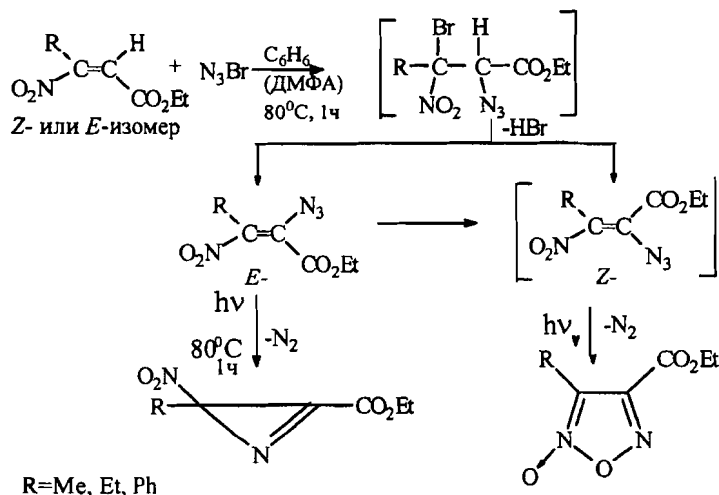
С хорошим выходом (до 70%) нитротриазолы получают также из 1,1-динитро-2-алкил(арил)этинов [8], [11], [17].



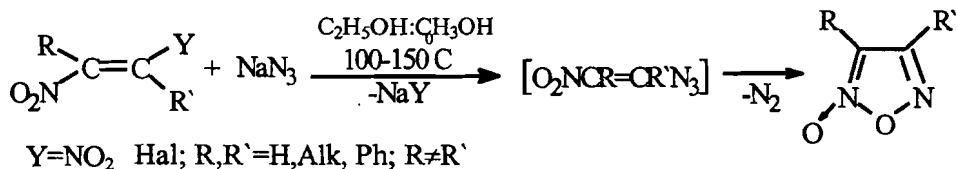
Производные α -нитроакриловой и -коричной кислот с азидом натрия реагируют при 20°C в сухом ДМФА в течение 1 ч и приводят к преимущественному образованию триазолов (46–58%), наряду с ними выделяются два изомерных винилазида (9–21%). Однако взаимодействие с азидом натрия алкил- и арилзамещенных β -нитроакрилатов сопровождается изменением соотношения образующихся продуктов в сторону увеличения выхода винилазидов [18].



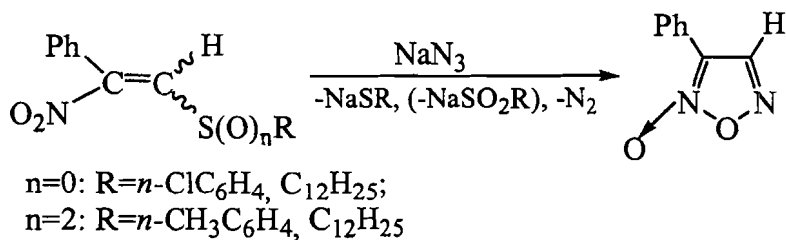
В реакциях алкил(арил)замещенных β -нитроакрилатов с бромистым азидом в ДМФА или бензоле (80 °С, 1 ч) первоначально путем дегидробромирования промежуточного продукта присоединения (зафиксированного при -40... -45 °С) образуются исключительно винилазиды (*Z* и *E*). По мнению авторов [19], *E*-форма данных азидов при дальнейшем нагревании (1 ч) или облучении дает нитроазерин. Причем при облучении *E*-нитровинилазид может изомеризоваться в *Z*-форму, стабилизирующуюся далее путем циклизации в фуросан.



Образование замещенных фуроксана из промежуточного нитровинилазида путем циклизации с выделением молекулы азота наблюдается также при проведении взаимодействия 1,2-динитроэтанов [20] и 1-нитро-2-галогенэтанов [21] с азидом натрия при нагревании до 100–150 °С.



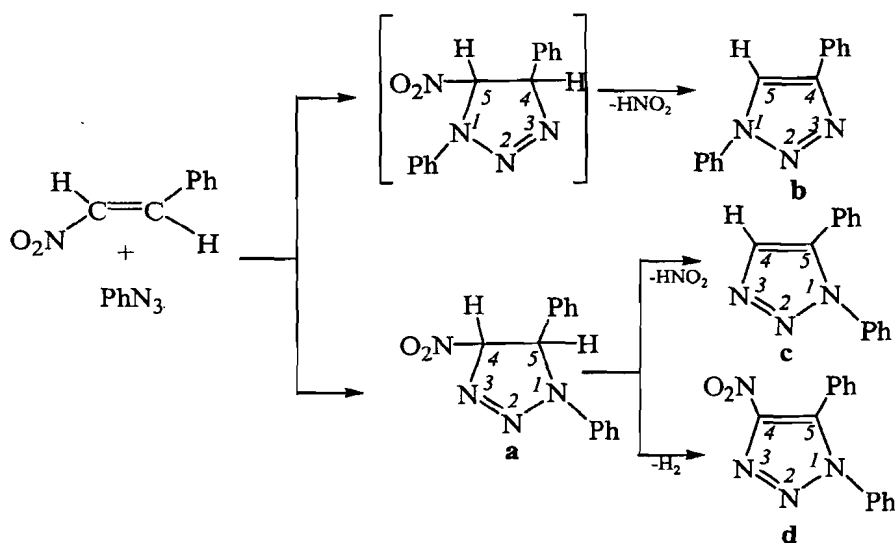
Аналогично с образованием замещенных фуруксанов реагируют с азидом натрия вицинальные нитро- и нитросульфонилэтены [22]. Так, взаимодействие 1-нитро-2-тио- и 1-нитро-2-сульфоэтенa с указанным неорганическим азидом осуществляется в мягких условиях — в ДМСО при комнатной температуре в течение 30–90 минут либо при 60–80 °С, 35–120 минут; процесс сопровождается последовательно протекающими стадиями замещения и циклизации и завершается образованием фуруксанов с количественными выходами [22].



Таким образом, судя по литературным источникам, реакции сопряженных нитроэтенон с азидом натрия (типичным представителем неорганических азидов) в зависимости от природы и местоположения заместителей при углерод-углеродной кратной связи диполярофила и условий реакции могут протекать с образованием исключительно триазолов или смесей триазолов с винилазидами, либо фуроксанов. Последний вариант реализуется предпочтительно при наличии в вицинальном положении к нитрогруппе хорошо уходящего заместителя (Hal, NO₂, SR, SO₂R) и *цис*-расположения к ней азидогруппы в промежуточно образующихся винилазидах.

Реакции с органическими азидами

Согласно литературным данным в реакции с органическими азидами были введены в основном алкил-, арил- и гетерилзамещенные нитроэтенон. Так, в работах [23], [24] показано, что при взаимодействии β-нитростирола с фенилазидом в мягких условиях (20 °С, несколько недель), а также при девятичасовой выдержке реакционной смеси при 100 °С в пропанол или ДМФА выделяется только 4-нитро-1,5-дифенилтриазаолин (а) с незначительным выходом (9–15%) [25], [26]. Однако проведение этой реакции при кипячении в толуоле (17 ч) способствует ее протеканию по двум направлениям с образованием выпененанного триазаолина (а) и региоизомеров — 1,4-(б) и 1,5-(с) –дифенил-1Н-триазаолов в соотношении 10:1 соответственно [24].

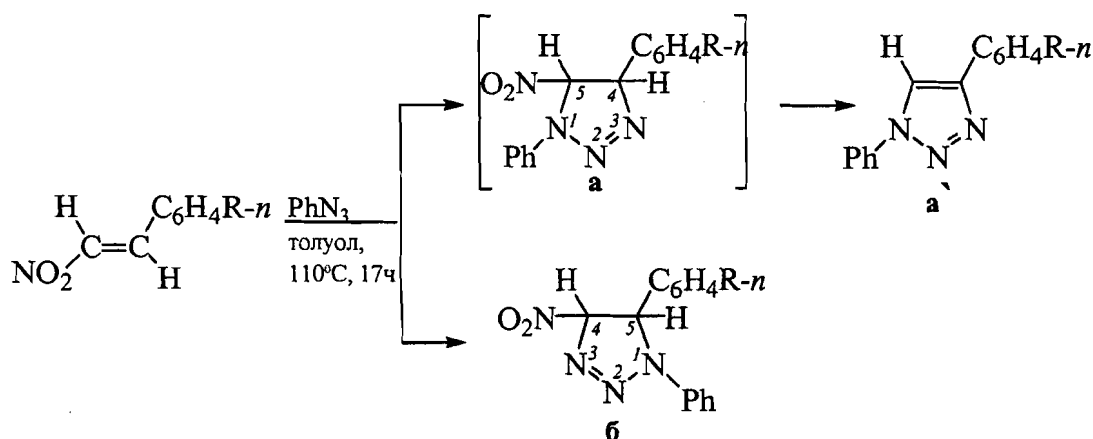


Условия реакции			Выход, %	
Растворитель	T, °C	Время, ч	Триазаолин (а)	Триазолы (b:c)
—	20	*	15	—
пропанол-1	100	9	9	—
ДМФА	100	9	11	—
толуол	110	17	20	40 (10:1)

* — выдержка в течение нескольких недель.

О получении нитротриазола (*d*) наряду с триазолом (*b*) без нитрогруппы при кипячении в циклогексане (156 ч) свидетельствуют данные работы [27]. Образование 4-нитро-1,5-дифенил- (*d*) и 1,4-дифенил-1*H*-триазола (*b*) эти авторы объясняют как результат дегидрирования и денитрации первоначально образующихся региоизомерных триазилинов.

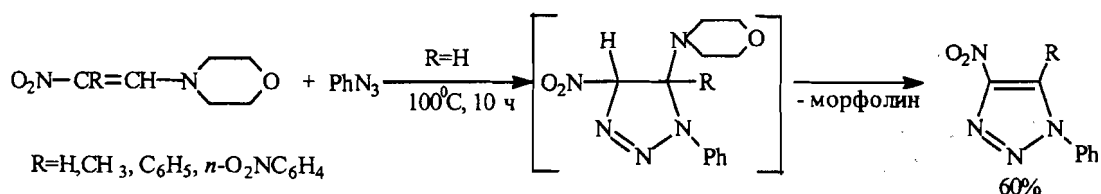
Введение в реакцию с фенилазидом замещенных (в кольце) β -нитростиролов позволяет наблюдать влияние природы заместителя в бензольном кольце на течение реакции с органическими азидами. Так, при наличии электронодонорных заместителей в бензольном кольце β -нитростирола (*n*-метил-, *n*-метокси-, *n*-диметиламино-) реакция завершается преимущественным образованием соответствующих 4-нитро-1,5-диарилтриазилинов (*b*) [23], [25].



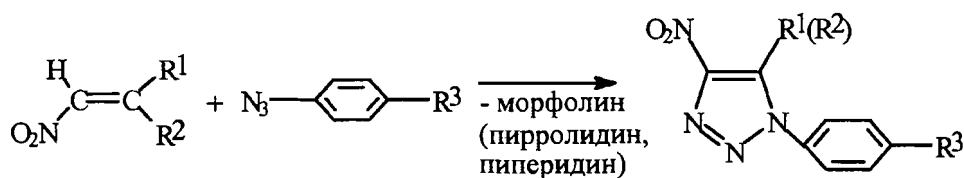
R	Выход, %		R	Выход, %	
	<i>b</i>	<i>a'</i>		<i>b</i>	<i>a'</i>
<i>o</i> -, <i>n</i> -Br	—	60	<i>n</i> -OMe	33	—
<i>o</i> -, <i>n</i> -Cl	6	31	<i>n</i> -Me	60	—
			<i>n</i> -N (Me) ₂	26	—

При введении в реакцию с фенилазидом производных β -нитростирола, содержащих электроноакцепторные заместители в бензольном кольце (*o*-, *n*-хлор, *o*-, *n*-бром), значительно снижается количество нитротриазилинов (*b*) и увеличивается выход 1-фенил-4-арилтриазолов (*a'*) (31–60%), что можно связать, по-видимому, с повышением подвижности водородного атома при C⁴ атоме триазилинового гетероцикла (*a*) [24], [25].

Ароматические и алифатические нитроэтенны, содержащие в *виц*-положении к нитрогруппе гетероциклические заместители (морфолил-, пирролидил-, пиперидил-), образуют с фенилазидом нитротриазолы [28]–[30]. В частности, показано, что *транс*-изомер 2-морфолил-1-нитроэтена с фенилазидом реагирует при 100 °C (10 ч) и дает нитротриазол с выходом 60%, в отличие от его *цис*-изомера, который в этаноле при 78 °C (96 ч) образует тот же нитросодержащий триазол, но с выходом 30% [30], [31].

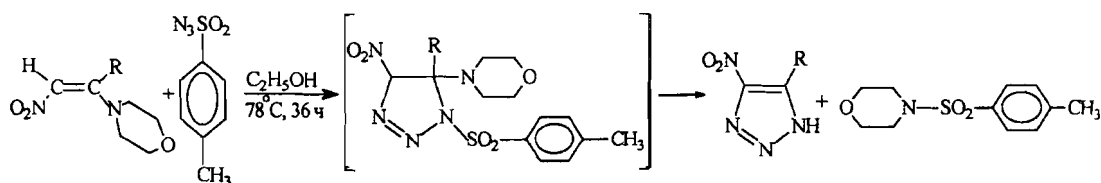


Введение во второе положение 2-морфолил-1-нитроэтилена еще одного заместителя (Me, Ph) приводит к существенному снижению выхода нитротриазолов до 14 ($\text{R}^1=\text{Ph}$) — 16% ($\text{R}^1=\text{Me}$). Вместе с тем, увеличению выхода данного продукта способствует использование вместо фенилазида *p*-нитрофенилазида ($\text{R}^1=\text{Me}$ -30%, $\text{R}^1=\text{H}$ -75%) [30].



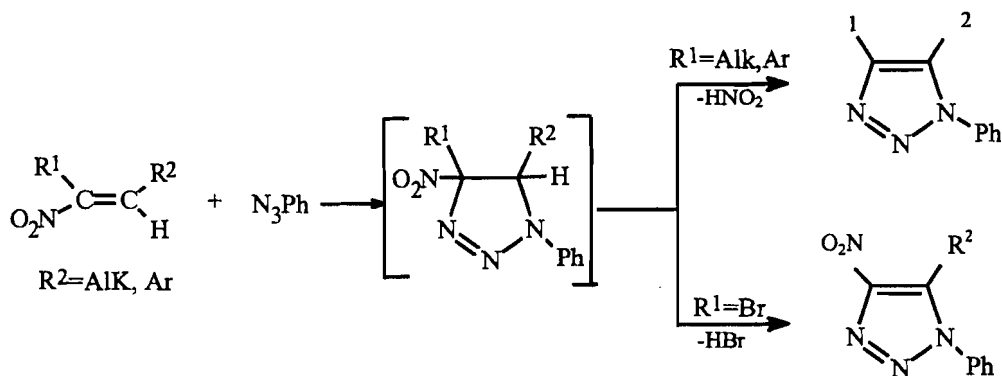
R^1	R^2	R^3	Растворитель	Время, ч	$\text{T}, ^\circ\text{C}$	Выход, %
H	морфолил	H	—	10	100	60
морфолил	H	H	этанол	96	78,5	30
H	морфолил	NO_2	этанол	100	78,5	75
Me	морфолил	H	—	17	80	16
Me	морфолил	NO_2	—	17	80	30
Ph	морфолил	H	—	16	60	14
морфолил	морфолил	NO_2	толуол	4	110	47
морфолил	морфолил	Cl	толуол	48	110	16
R^1	R^2	R^3	Растворитель	Время, ч	$\text{T}, ^\circ\text{C}$	Выход, %
пирролидил	пирролидил	NO_2	толуол	4	110	30
пиперидил	пиперидил	NO_2	толуол	4	20	30

Авторами работ [28, 30] показано, что при кипячении эквимолекулярных количеств замещенных морфолилнитроэтенон и *p*-тозилзида в спирте получают с выходами 13–56% 4-нитро-5-замещенные 1,2,3-триазолы как результат элиминирования *p*-тозилата морфолина от первоначально образующихся триазинов.



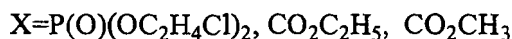
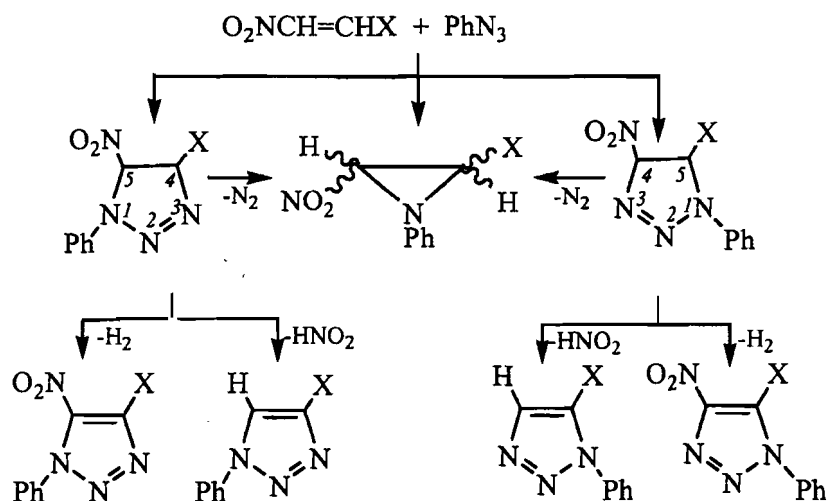
R	Выход триазола, %
H	56
Me	15
Ph	13

Исследование 1,3-диполярного циклоприсоединения на примере реакций гемеальнозамещенных (по отношению к нитрогруппе) алкил- и арилнитроэте- нов ($R^1 = \text{Alk}, \text{Ar}$) с фенилазидом показывает, что процесс протекает региоспе- цифично, сопровождается элиминированием азотистой кислоты от первоначаль- но образующихся триазилинов и завершается образованием алкил(арил)- замещенных триазолов (60–80%) [31]. Наличие в *гем*-положении к нитрогруппе атома галогена ($R^1 = \text{Br}$) способствует элиминированию галогеноводорода с об- разованием 4-нитротриазолов (17–66%) [24], [25], [31].



Введение в реакцию с фенилазидом нитроалкенов, содержащих в вици- нальном положении второй электроноакцепторный заместитель (CO_2R , $\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$), приводит к сложной смеси продуктов, что, по-видимому, обуслов- лено способностью нуклеофильного центра диполя к атаке по двум конкури- рующим реакционным центрам $\text{C}=\text{C}$ связи диполяфила.

Так, взаимодействие фенилазида (EtOH , 20°C , 14 сут.) с алкиловыми эфирами β -нитроакрилата протекало по двум направлениям с первоначальным образо- ванием региоизомерных триазилинов (*a*, *b*). Последние уже в мягких условиях проведения реакции подвергались внутримолекулярной трансформации — дегид- рированию или денитрации с формированием соответствующих региоизомерных триазолов с нитро- и без нитрогруппы. Следует отметить, что кроме аддуктов 1,3- диполярного циклоприсоединения — пятичленных гетероциклов (триазилинов, триазолов) — в реакционной смеси обнаружены производные азиридинов [32].

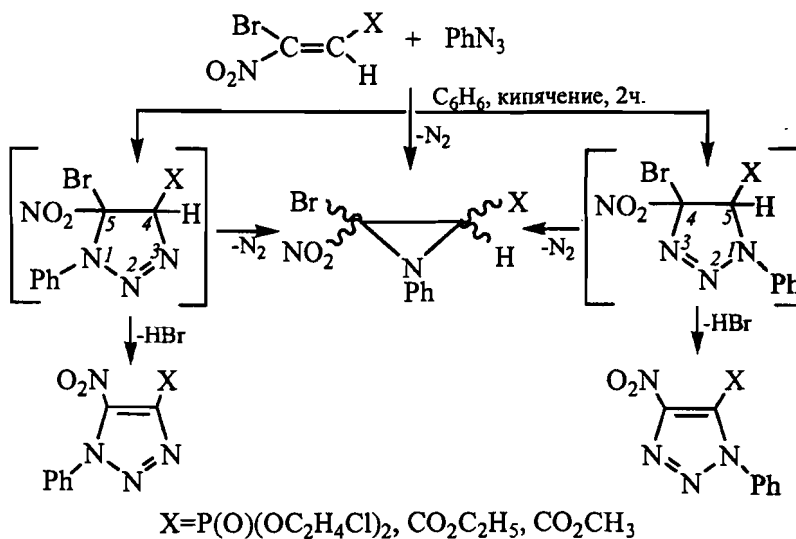


X	Условия реакции	Выход, %		
		Триазолин	Триазолы	Азиридин
P(O)(OR) ₂	Этанол, 20 °С, 336 ч	6	52	8
CO ₂ Et	Этанол, 20 °С, 336 ч	7	60	7
P(O)(OR) ₂	ДМСО, 60 °С, 0.08 ч	—	48	10
CO ₂ Et	ДМСО, 60 °С, 0.08 ч	—	61	12
P(O)(OR) ₂	Бензол, 60 °С, 3 ч	—	55	15
CO ₂ Et	Бензол, 60 °С, 3 ч	—	57	17
P(O)(OR) ₂	Бензол, 80 °С, 2 ч	—	57	20
CO ₂ Et	Бензол, 0 °С, 2 ч	—	56	22
CO ₂ Et	Толуол, 110 °С, 1,5 ч	—	59	25

Аналогично реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения осуществлялась при использовании в качестве диполярофила β -нитроэтилфосфоната. Процесс также протекал по двум конкурирующим маршрутам и завершался образованием азотсодержащих гетероциклов — региоизомерных триазолинов, триазолов и диастереомерных азиридинов [33].

Варьирование условий взаимодействия фенилазида с β -нитроакрилатом и β -нитроэтилфосфонатом путем смены растворителя (этанол, бензол, ДМСО, толуол) и температурного режима (20–110 °С) показало, что независимо от природы растворителя с увеличением температуры реакции наблюдается уменьшение выходов нитротриазолов с 45% до 5%, при этом выходы триазолов без нитрогруппы закономерно возрастают с 15% до 54%, выход азиридинов также увеличивается с 7% до 25%.

β -Бром- β -нитроэтилфосфонат и β -бром- β -нитроакрилат в реакцию с фенилазидом вступали в более жестких условиях (80 °С, бензол, 2 ч), что, по-видимому, связано со стерическим фактором. Наличие атома брома в молекулах исходных диполярофилов, как и следовало ожидать, увеличивает вероятность внутримолекулярных превращений первоначально образующихся триазолинов, которые сразу претерпевают дегидрогалогенирование как наиболее быстрый путь ароматизации, что позволяет сохранить в структуре триазола нитрогруппу. Процесс завершался образованием соответствующих региоизомерных нитротриазолов и азиридинов [34].



Таким образом, из анализа имеющихся в литературе работ, посвященных взаимодействию нитроалкенов с фенилазидом, следует, что чаще всего авторы выделяют один из региоизомерных триазолов [28–31], реже получают региоизомерные аддукты в виде триазилинов и триазолов [24, 27]. Более глубокому протеканию реакции — до триазолов, как правило, способствуют жесткие условия взаимодействия и наличие электроноакцепторных заместителей в молекулах как диполярофилов, так и 1,3-диполей.

Совокупность приведенных в литературе примеров реакций нитроалкенов с азидами иллюстрирует широкие возможности конструирования на их основе азотистых гетероциклов и одновременно подчеркивает четкую зависимость маршрутов рассматриваемых процессов от строения исходных реагентов (1,3-диполя, диполярофила) и условий их взаимодействия.

Судя по литературным данным, интерес к реакциям нитроалкенов с азидами не ослабевает. На их основе получен достаточно большой ассортимент триазолов, нитротриазолов, фуроксанов; реакции циклоприсоединения обеспечивают удобные синтетические подходы к целенаправленному синтезу гетероциклических структур, в том числе и имеющих ценное прикладное значение.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Справочник Видаль. Лекарственные препараты в России: Справочник. М., 2003.
2. Машковский М. Д. Лекарственные средства: В 2 т. М., 2002. Т. 1; Т. 2.
3. Яншикин В. В., Торопчина А. В., Морозов В. И., Мовчан А. И., Сысоева Л. П., Бузыкин Б. И., ЧмUTOва Г. А. Электрохимическое окисление 4-гидроксиминопиразол-2-ин-5-онов // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 10. С. 1709–1714.
4. Touham F., Aouniti A., Abed Y. etc. New pyrasolis compounds as carosia inhibitors for Iron Armco in hidrogen chloride media // Bull. Electrochem. 2000. V. 16(6). P. 245–249.
5. Zefirov N. S., Chapovskaya N. K., Kolesnikova V. V. Synthesis of 1,2,3-Triazoles by Reaction of Azide Ion with α,β -Unsaturated Nitro-compounds and Nitriles // Chem. Commun. 1971. Vol. 17. P. 1001–1002.
6. Хисамутдинов Г. Х., Бондаренко О. А., Куприянова Л. А. 1,3-Диполярное циклоприсоединение азид-иона к β -галоид- β -нитростиролам. Синтез 4-арил-5-нитро-1,2,3-триазолов // ЖОрХ. 1975. Т. 11. № 11. С. 2445–2446.
7. Джилкрист Т. Химия гетероциклических соединений. М., 1996.
8. Зефиров Н. С., Чаповская Н. К. Ансалон У. Р., Колесников В. В. О тримеризации нитростиролов в условиях синтеза арилтриазолов // ЖОрХ. 1972. Т. 8. № 6. С. 1335–1336.
9. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. М., 2004.
10. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса. М., 1985. Т. 8.
11. Зефиров Н. С., Чаповская Н. К., Ансалон У. Р. Перегруппировки и циклизации. XIII. О циклотримеризации ω -нитростиролов в условиях синтеза 4-арил-1,2,3-триазолов // ЖОрХ. 1976. Т. 12. № 1. С. 143–149.
12. Хисамутдинов Г. Х., Бондаренко О. А., Куприянова Л. А., Клименко В. Г., Демина Л. А. Синтез 4-арил-5-нитро-1,2,3-триазолов взаимодействием 1-бром-1-нитро-2-арилэтанов и 1,2-дибром-1-нитро-2-арилэтанов с азидом натрия // ЖОрХ. 1979. Т. 15. Вып. 6. С. 1307–1313.
13. Вележева В. С., Ерофеев Ю. В., Суворов Н. Н. О необычном взаимодействии эфиров β -(3-индолил)- α -нитроакриловых кислот с цианидом и азидом натрия // ЖОрХ. 1980. Т. 16. № 10. С. 2157–2163.
14. Ситкин А. И., Клименко В. И., Хисамутдинов Г. Х. 4-Фурил-5-ацил-1,2,3-триазолы // Укр. хим. журн. 1979. Т. 45. Вып. 2. С. 180.

15. Бахарева С. В. 1-Ацил-2-гетерил-1-нитроэтенy: синтез, строение и реакции с N-нуклеофилами: Дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2001.
16. Бахарева С. В., Берестовицкая В. М., Абоскалова Н. И. Синтез индолил- и фурил-замещенных 4-ацил-1,2,3-триазолов // ЖОХ. 2001. Т. 7. Вып. 9. С. 1577–1578.
17. Шеремет Е. А., Томанов Р. И., Трухин Е. В., Берестовицкая В. М. Метод синтеза 4-арил-5-нитро-1,2,3-триазолов // ЖОрХ. 2004. Т. 40. Вып. 4. С. 620–621.
18. Shin C., Yonezawa Y., Yoshimura J. Reaction of Ethyl α,β -nitrocarboxylates with sodium azide // Tetrahedron Lett. 1974. № 1. P. 7–10.
19. Shin C., Yonezawa Y., Suzuki K., Yoshimura J. α,β -Unsaturated carboxylic acid derivatives. XV. The reaction of ethyl 3-nitro-2-alkenoate with bromine azide or bromine, and transformations of the products // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1978. Vol. 51. № 9. P. 2614–2617.
20. Emmons W. D., Freeman J. P. Reactions of dinitroolefins with nucleophilic reagents // J. Org. Chem. 1957. Vol. 22. № 2. P. 456–458.
21. Travis E. C., William D. E. The reaction of dinitrogen tetroxide and iodine with olefins and acetylenes // J. Am. Chem. Soc. 1958. Vol. 80. № 2. P. 338.
22. Кузьмина Н. В. 1-Нитро-2-тио(сульфонил)этенy в реакциях с гетеронуклеофилами: Дис. ... канд. хим. наук. Л., 2000. С. 70–71.
23. Перекалин В. В., Сонова А. С., Липина Э. С. Непредельные нитросоединения. Л., 1982.
24. Rembarz G., Kirchhoff B., Dongowski G. Über die reactions von phenylazide mit ω -nitrostyrolen // J. Pr. Chem. 1966. Vol. 33. № 1–3. P. 199–205.
25. Бараньски А., Келарев В. И. Синтез гетероциклов реакциями 1,3-диполярного циклоприсоединения с участием нитроалкенов. 3. Взаимодействие нитроалкенов с органическими азидами // ХГС. 1990. Т. 4. С. 435–452.
26. Kadabe P. K. Triazolines. IV. Solvation effects and the role of protic — dipolar aprotic solvents in 1,3-cycloadditions reactions // Tetrahedron. 1969. Vol. 25. P. 3053–3066.
27. Callaghan P. D., Gibson M. S. Degydrogenation accompanying Certain Cycloaddition Reactions of β -Nitrostyrene // Chem. Commun. 1967. Vol. 18. P. 918.
28. Maiorana S., Pocar D., Croce P. D. Studies in the enamine field reactions of sulfonyl- and nitro-enamines with azides // Tetrahedron Lett. 1966. Vol. 48. P. 6043–6045.
29. Grassivaro N., Rossi E., Stradi R. Enamins. Part 46. Synthesis of 5-dialkylamino-1-aryl-1,2,3-triazoles. Functionalized at C-4 // Synthesis. 1986. № 12. P. 1010.
30. Pocar D., Mairana S., Dalla P. Ricerche sulle enamine. XXXI. Sintesi di 4-nitropyrzoline und di-4-nitrotriazole // Gazz. Chim. Ital. 1968. Vol. 98. P. 949–957.
31. Eourgois J., Bourgois M., Texier F. Δ^2 -Triazolines-1,2,3 comme intermediaries de synthesis // Bull. Soc. Chim. Fr. II. 1978. № 9. P. 485–527.
32. Макарова Н. Г., Анисимова Н. А., Беркова Г. А., Дейко Л. И., Берестовицкая В. М. Взаимодействие 2-нитроэтилакрилата с фенилазидом // ЖОрХ. 2005. Т. 41. Вып. 6. С. 955–956.
33. Макарова Н. Г., Анисимова Н. А., Беркова Г. А., Дейко Л. И., Берестовицкая В. М. Бис(2-хлорэтил)-2-нитроэтилфосфонат в реакции с фенилазидом // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 9. С. 1570–1572.
34. Макарова Н. Г., Анисимова Н. А., Дейко Л. И., Беркова Г. А. Взаимодействие этил-3-нитроакрилата и бис(2-хлорэтил)-2-нитроэтилфосфоната с фенилазидом // Современные тенденции органической химии: Материалы конференции. СПб., 2004. С. 79.

N. Anisimova, N. Makarova, V. Berestovitskaya

CONJUGATED NITROLKENES IN REACTIONS WITH AZIDES AND DIAZOCOMPOUNDS

Literature data on reactions of conjugated nitroalkenes with organic and inorganic azides, aliphatic and aromatic diazocompounds are summarized, systematized and analyzed and synthetic potential of these reactions is shown. Examples of practical application of adducts of 1,3-dipolar cycloaddition are presented.