

УДК 547.414.3 + 547.786.1

АЦИКЛИЧЕСКИЕ НИТРОНОВЫЕ ЭФИРЫ: ПОЛУЧЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В СИНТЕЗЕ N- И O-СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Е.Б. Аверина, О.А. Иванова, Е.М. Будынина, Ю.А. Волкова, Т.С. Кузнецова, Н.С. Зефирин

(кафедра органической химии; e-mail: kuzn@org.chem.msu.ru)

Обобщены и проанализированы литературные данные по химии ациклических нитроновых эфиров. Особое внимание уделено реакциям тандемной гетероциклизации непредельных соединений с участием ациклических нитроновых эфиров в качестве 1,3-диполей.

1. Введение

Нитроновые эфиры (нитронаты) являются эфирами неустойчивых нитроновых кислот или *аци*-форм нитросоединений. Большое разнообразие и относительная доступность нитросоединений позволяют получать широкий круг нитронатов для синтетической практики. Благодаря своей высокой и специфической реакционной способности нитронаты являются весьма важными реагентами для органического синтеза и как 1,3-диполи успешно используются в синтезе гетероциклических соединений. Прежде всего это относится к достаточно стабильным циклическим пяти- и шестичленным нитроновым эфирам, а также силилнитронатам, химия которых подробно отражена в обзорах [1–4].

Ациклические нитронаты известны уже более ста лет, однако до 60-х годов прошлого века их реакционная способность была мало изучена, главным образом, из-за их низкой стабильности. В 1964 г. впервые была показана возможность генерирования O-эфиров нитросоединений *in situ* и последующего их участия в реакциях [3+2]-циклоприсоединения с алкенами, что способствовало развитию химии ациклических нитроновых эфиров [5].

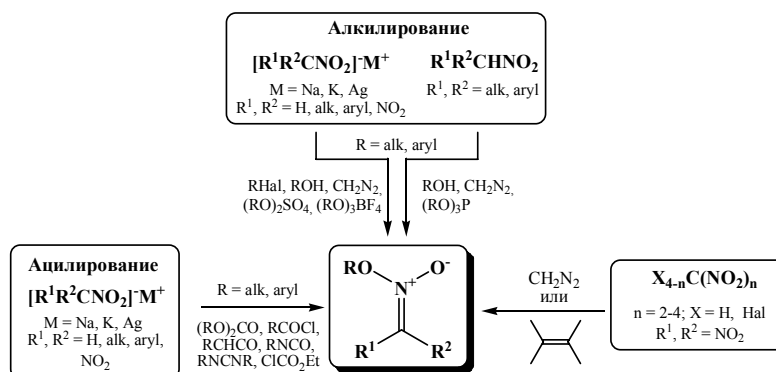
Важным этапом этих исследований стало изучение реакций полинитрометанов с непредельными соединениями. Реакции протекают через образование нестабильных ациклических алкилнитронатов *in situ*, которые далее как 1,3-диполи присоединяются к алкенам. Изучение реакций данного типа привело к созданию общих и эффективных методов синтеза N- и O-пятичленных гетероциклов [5, 6].

В настоящем обзоре обобщены литературные данные по химии ациклических нитроновых эфиров, включая реакции [3+2]-циклоприсоединения с непредельными соединениями, за последние 10 лет с учетом ряда работ, не цитированных в опубликованных ранее обзорах и монографиях [1–4].

2. Генерирование ациклических нитроновых эфиров

Ациклические нитроновые эфиры по сравнению с циклическими и силиловыми нитронатами являются менее изученными соединениями; методы их получения могут быть представлены следующими реакциями (схема 1): алкилирование нитроновых солей и нитроалканов; ацилирование нитроновых солей; синтеза на основе полинитрометанов.

С х е м а 1



Ни один из перечисленных выше методов не является универсальным, каждый из них имеет свои ограничения, которые будут рассмотрены ниже. Синтетические подходы к алкил- и ацилнитронатам на основе нитроалканов и их солей достаточно подробно освещены в монографиях и обзорах [1–4] и цитируемой в них литературе, поэтому мы остановимся в основном на последних работах, выполненных в этой области.

2.1. Алкилирование нитроновых солей и нитросоединений

Наиболее изученным подходом к получению нитроновых эфиров является реакция алкилирования натриевых, калиевых и серебряных нитроновых солей, в том числе и солей полинитроалканов [6–9]. В качестве алкилирующих агентов описаны алкилгалогениды [10–15], триалкилоксонийборфториды [16, 17], спирты [18, 19], диалкилсульфаты и диазоалканы [1, 2].

Синтетические ограничения этого метода связаны с возможностью как С-, так и О-алкилирования амбидентного нитронат-аниона **1** [3] (схема 2). Соотношение продуктов С- и О-алкилирования определяется следующими факторами: природой уходящей группы алкилирующего реагента, строением соли нитроната и алкилирующего агента, а также условиями проведения реакции [1, 13–15, 20, 21]. Продукты О-алкилиро-

вания (нитроновые эфиры **3**) в большинстве случаев малостабильны и в условиях реакции трансформируются в смесь оксимов **4** и карбонильных соединений **5** (схема 2) [1–3].

В связи с этим представляют интерес недавние работы [22, 23], в которых описан синтез серии устойчивых энантимерно чистых алкилнитронатов **7–15** из натриевых или калиевых солей хирального нитроэфира **6** и алкилгалогенидов (табл. 1). Реакция протекает энантиоселективно с образованием только Z-изомеров. Этот факт авторы объясняют значительной разницей в химическом окружении двух делокализованных N–O-связей нитрогруппы.

В более поздней работе [24] был выполнен конформационный анализ соединения **15** и его аналога с *трет*-бутильным заместителем в четвертом положении циклогексанового фрагмента **16**. Для их синтеза был использован альтернативный подход, основанный на реакции Мицунобу, в которой нитросоединение **6** алкилируется спиртами в присутствии трифенилфосфина и диэтилазодикарбоксилата (схема 3).

Этот метод и ранее эффективно использовался для синтеза нитронатов более простого строения [25–27]. В условиях реакции Мицунобу гидрокси-фрагмент молекулы спирта становится хорошей уходящей группой, и выходы нитронатов составляют 30–85%. Ограничением реакции Мицунобу для синтеза нитронатов являет-

Схема 2

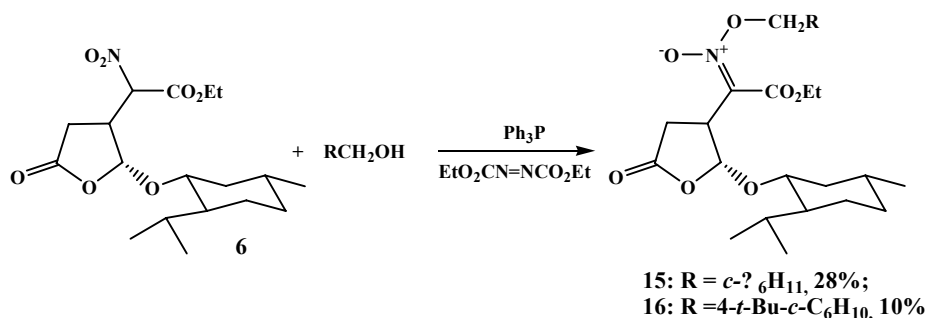
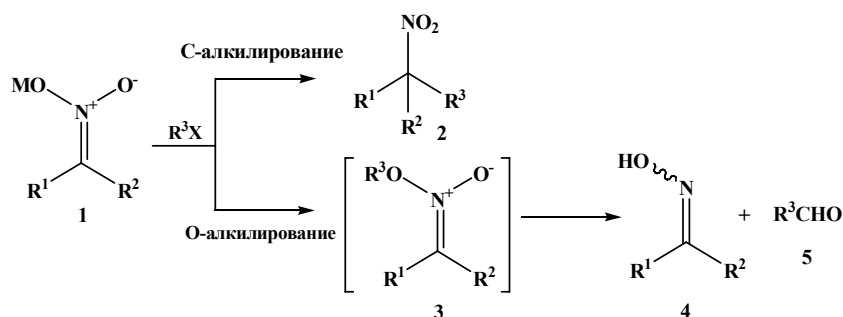
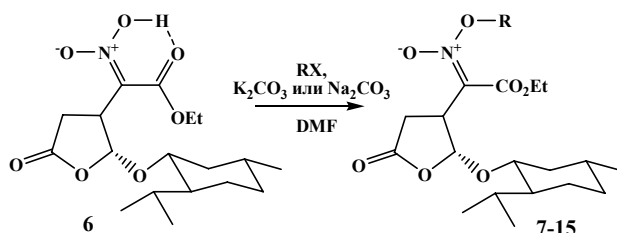


Таблица 1



Нитроновый эфир	RX	Выход, %	Нитроновый эфир	RX	Выход, %
7	CH ₃ I	96	12	<i>n</i> -C ₉ H ₁₉ Br	72
8	C ₂ H ₅ I	96	13	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ Br	70
9	<i>n</i> -C ₃ H ₇ Br	85	14	<i>c</i> -C ₅ H ₉ Br	66
10	<i>n</i> -C ₄ H ₉ Br	74	15	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	30
11	C ₆ H ₅ CH ₂ Br	86	–	–	–

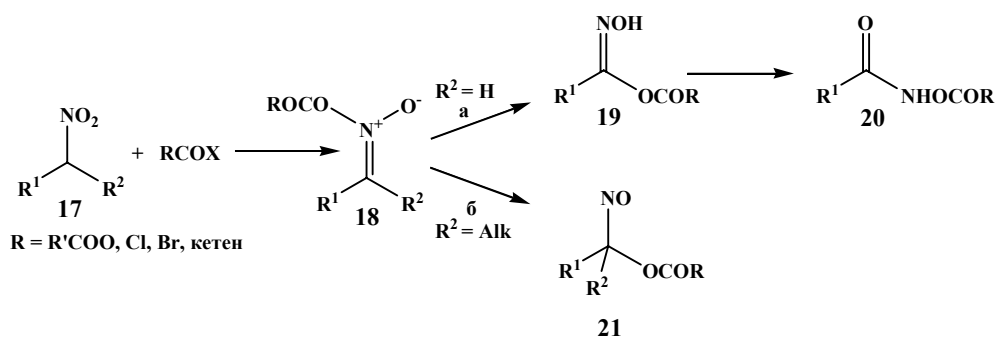
ся необходимость присутствия в структурах нитросоединений β-протона с повышенной кислотностью.

Описано также получение нитроновых эфиров непосредственно из нитроалканов. В качестве алкилирующих агентов нитросоединений чаще всего использовались диазометан и диазоэтан [1, 2, 10, 15, 28, 29], алкилфосфиты [30], а также спирты в условиях реакции Мицунобу [24]. При этом наиболее известный метод получения метиловых и этиловых нитроновых эфиров из нитроалканов основан на реакциях алкилирования диазометаном и диазоэтаном [31–36] (схема 1). В этой реакции нитронаты образуются, как правило, с высокими выходами. Метод получил широкое распространение для нитроалканов, содержащих электроакцепторные группы. Ограничения метода, как и в реакции Мицунобу, связаны с требованиями высокой кислотности β-протона исходных нитросоединений.

2.2. Ацилирование нитроновых солей и нитросоединений

Для получения ацилнитронатов из нитросоединений использовались различные классические ацилирующие агенты, такие как ангидриды, хлорангидриды, изоцианаты и др. [37–45]. Нитроалканы в этих реакциях предварительно переводят в нитроновую соль непосредственно в реакционной смеси. В отличие от алкилирования ацилирование солей нитронатов происходит преимущественно по атому кислорода. Ацилнитронаты на основе первичных нитросоединений лабильны и фиксируются либо по продуктам их перегруппировки **19** и **20** (схема 4, путь а), либо по образованию изоксазолинов или изоксазолидинов в присутствии диполярофилов (схема 5) [3, 4]. Вторичные нитросоединения дают более стабильные ацилпроизводные, которые могут быть выделены. Изомериза-

Схема 4



ция ацилированных вторичных нитросоединений **18** приводит к получению нитрозоацилоксисоединений **21** (путь **б**).

Исключением является продукт ацилирования соли вторичного нитроната **22**: за счет свободной гидроксильной группы в молекуле **22** происходит циклизация нестабильного нитронового эфира **23** в устойчивый циклический нитронат **24** [46] (схема 5).

В присутствии алкенов или алкинов ацилнитронат **18** вступает в реакцию [3+2]-циклоприсоединения с образованием неустойчивых N-ацилзамещенных гетероциклов типа **25** и **28**, которые в условиях реакции превращаются в изоксазолин **26** или изоксазол **29** соответственно [44] (схема 6).

По мнению других авторов [4, 38], нитронат **18** сначала перегруппировывается в нитрил оксид **27**, который далее как 1,3-диполь реагирует с непредельными соединениями.

При наличии в молекуле нитросоединения двойной связи возможно ацилирование нитроната с последующим внутримолекулярным [3+2]-циклоприсоединением, как это было показано для нитроновой соли **30** [47]. Аналогичная циклизация протекает при обработке

нитроната **30** сначала HBr, а затем триэтиламино, причем изоксазол **31** в обоих случаях образуется с выходом 80% (схема 7).

В литературе также описаны примеры синтеза нитроновых эфиров из нитроалкенов и кетонов [48, 49]. Ацилнитронаты **32** были получены в результате обработки смеси нитроалкена и литиевого енолята кетона уксусным ангидридом. Комбинацией различных кетонов и нитроалкенов была получена большая серия нитронатов, содержащих кетонную функцию в α -положении нитроната типа **32**. Такие α -кетонитроновые ангидриды оказались относительно устойчивыми: их растворы в гексане или этилацетате могут храниться при пониженной температуре в течение длительного времени, при этом многие из них выделяют методом препаративной колоночной хроматографии. Спектр возможных превращений нитронатов **32** очень широк, они могут быть использованы для получения 1,4-дикетонов, монооксимов, N- и O-содержащих гетероциклов: алкилпирролов, дигидро-1,2-оксазинов, 2,5-диалкилпирролидинов, 2-гидроксипирролидинов [48, 49] (схема 8). В работе [50] была показана возможность получения ацилнитронатов в результате внутримоле-

Схема 5

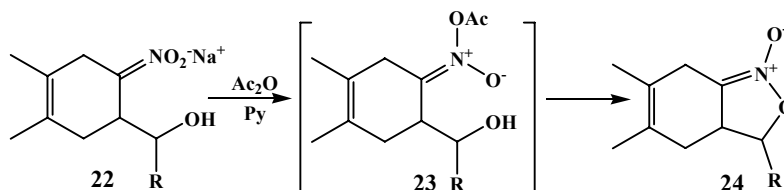


Схема 6

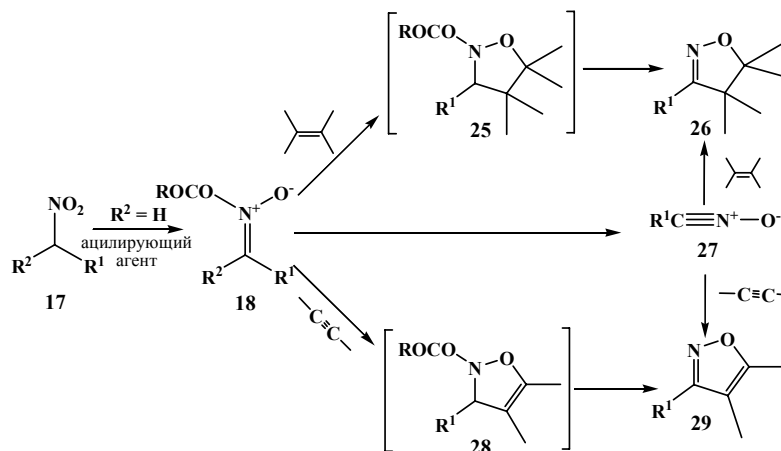


Схема 7

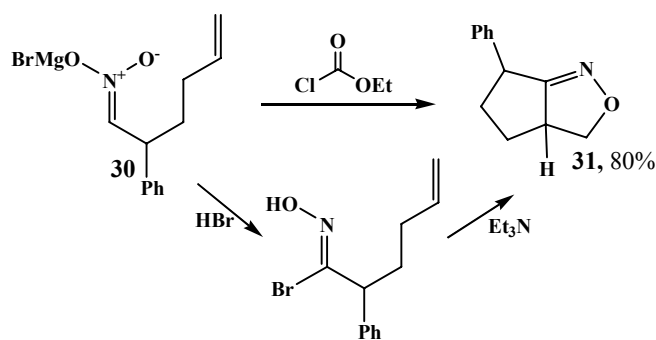
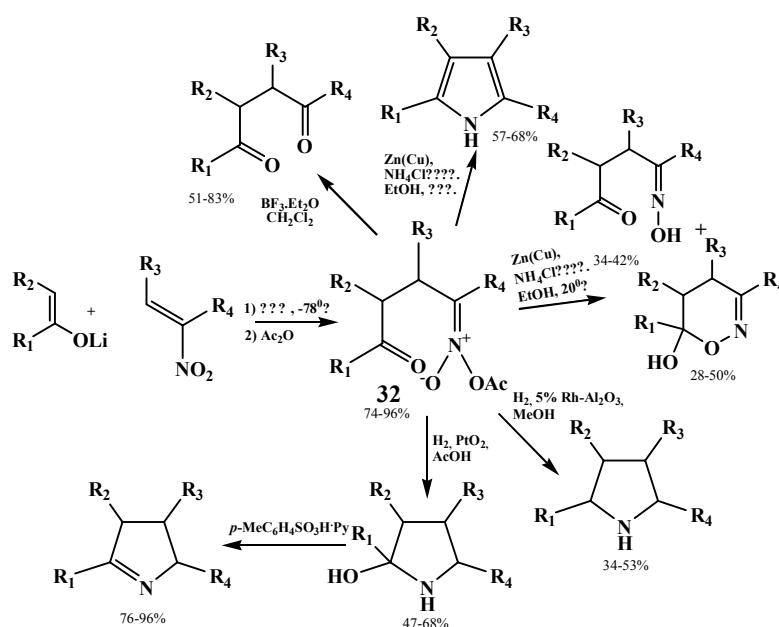


Схема 8



R₁ = Me, Pr, Bu, Hex; R₂ = Me, Et; R₁ = R₂ = -(CH₂)₃-; R₃ = H, Me; R₄ = Me, Et, Bu

кулярной перегруппировки сложного эфира 2-нитроинденона **33** при попытке его ацилирования. При обработке нитросоединения **33** основанием (триэтиламином или пиридином) при комнатной температуре с количественным выходом образуется ацетилнитронат **34** (схема 9).

Следует отметить, что попытка провести аналогичное внутримолекулярное алкилирование на других субстратах оказалась неудачной. Так, обработка метильного производного **33** основанием привела к миграции двойной связи без образования нитронового эфира.

3. Реакционная способность нитроновых эфиров

Как уже упоминалось выше, ациклические нитроновые эфиры являются нестабильными соединениями

и разлагаются за период от нескольких минут до нескольких дней при комнатной температуре [2]. Основными продуктами разложения алкил- и ацилнитронатов **3** являются оксимы **4** и карбонильные соединения **5**, что дает возможность использовать эту реакцию для получения оксимов, альдегидов и кетонов [1–3, 54–56] (схема 2).

В некоторых случаях возможно образование более сложных продуктов, например, этилнитронат *p*-бромфенилнитрометана **35** при хранении образует оксадиазол **36** [15] (схема 10).

В целом, алкилнитронаты, синтезированные на основе первичных нитроалканов, характеризуются более высокой стабильностью по сравнению с нитронатами на основе вторичных нитросоединений. Так, напри-

Схема 9

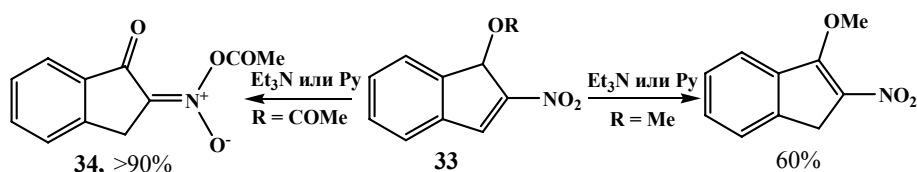
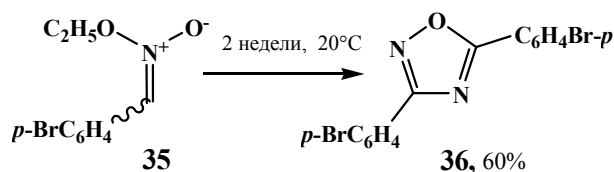


Схема 10



мер, этиловый эфир 1-нитробутана полностью разлагается в течение трех дней при комнатной температуре, а этиловый эфир 2-нитропропана в индивидуальном состоянии выделить не удастся [15]. Следует отметить, что для ацилнитронатов наблюдается обратная зависимость: более замещенные нитронаты являются более устойчивыми по сравнению с ацил-

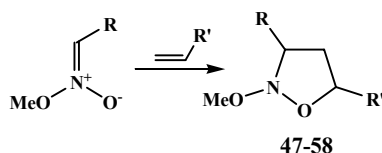
нитронатами, полученными на основе первичных нитросоединений [1, 3].

Можно привести лишь несколько примеров относительно устойчивых алкилнитронатов, которые хранятся в течение одной или нескольких недель (табл. 2). Химические превращения алкилнитронатов под действием различных реагентов подробно рассмотрены

Таблица 2

Номер соединения	Нитроновый эфир	Период полураспада	Литература
37	4-BrC ₆ H ₄ CH=NO ₂ CH ₃ (<i>транс</i>)	2 недели	[2]
38	4-O ₂ NC ₆ H ₄ CH=NO ₂ CH ₃ (<i>цис, транс</i>)	несколько недель	[2]
39	C ₆ H ₅ N ₂ CH=NO ₂ CH ₃	1 неделя	[2]
40	4-O ₂ NC ₆ H ₄ CH=NO ₂ C ₂ H ₅ (<i>транс</i>)	2 недели	[2]
41-46	 R = Me, Et, <i>i</i> -Pr, CH ₃ CH(OH)(CH ₂) ₂ , HO(CH ₂) ₃ CH ₂ , PhCH ₂	несколько месяцев	[24, 27, 29, 30]
7-16	 R = CH ₃ , C ₂ H ₅ , <i>n</i> -C ₃ H ₇ , <i>n</i> -C ₄ H ₉ , C ₆ H ₅ CH ₂ , <i>n</i> -C ₉ H ₁₉ , <i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ , <i>c</i> -C ₅ H ₉ , <i>c</i> -C ₆ H ₁₁	несколько месяцев	[22, 23]

Таблица 3



Изоксазолидин	R	R'	Время реакции, сут.	Выход, %	Литература
47	COOEt	Ph	3	65	[28]
48	COOEt	CH ₂ Cl	3	76	[28]
49	COOEt	COOMe	1	90	[28]
50	COOEt	COMe	1	78	[28]
51	COOEt	CN	1	76	[28]
52	COOMe	COOMe	1.5	74	[28]
53	Ph	COOMe	4	34	[57]
54	Ph	CN	–	–	[5]
55	4-NO ₂ C ₄ H ₆	COOMe	7	53	[35]
56	4-NO ₂ C ₄ H ₆	COMe	1	24	[35]
57	4-NO ₂ C ₄ H ₆	CN	5	34	[35]
58	4-OMe C ₄ H ₆	COOMe	7	38	[35]

в монографиях [1–4]. В частности, нагревание нитронов в присутствии восстановителей приводит к альдегидам или кетонам. Для алкилнитронов гидролиз до исходных нитроалканов не характерен в отличие от силилнитронов. Под действием концентрированной серной кислоты алкилнитроны превращаются в гидроксамовые кислоты, обработка их соляной кислотой дает хлориды гидроксамовых кислот. Нитроновые эфиры, полученные на основе первичных β -нитрокетонов, этилнитроацетатов и фенилсульфонилнитрометана, вступают в реакцию элиминирования алкоксигруппы с образованием нитрилоксидов в присутствии TsOH. Алкилнитроны превращаются в оксимы под действием йодистого водорода, а каталитическое восстановление на платине приводит к получению соответствующих аминов [1–4].

Наибольший интерес представляет способность нитроновых эфиров участвовать в реакциях [3+2]-циклоприсоединения с непредельными соединениями, которые более подробно будут рассмотрены в следующем разделе.

3.1. Реакции ациклических нитронов с алкенами

Первое сообщение о возможности использования нитроновых эфиров в качестве 1,3-диполей в реакциях

[3+2]-циклоприсоединения с алкенами появилось в 1964 г. [5]. В этой работе [5] и в [28, 34, 57] было показано, что при взаимодействии алкилнитронов с алкенами образуются N-алкокси-изоксазолидины. Впоследствии в этих реакциях были изучены различные алкилнитроны и большая серия непредельных субстратов [29, 35]. Взаимодействие реагентов происходит в мягких условиях и приводит к образованию 5-замещенных изоксазолидинов с хорошими выходами (табл. 3)

На примере O-метильных эфиров β -нитроуксусного эфира было показано [28], что 1,3-дипольное циклоприсоединение к активированным алкенам, т.е. к алкенам, содержащим электроноакцепторные заместители ($R'=\text{COOMe}$, CN, COMe), протекает быстрее, чем к другим олефинам ($R'=\text{Ph}$, CH₂Cl). Нитроны на основе арилнитрометанов ($R=\text{Ar}$) оказались менее реакционноспособными в реакциях 1,3-дипольного циклоприсоединения по сравнению с нитронатами на основе β -нитроуксусного эфира ($R=\text{COOAlk}$). Дипольофилами для них могут служить только активированные алкены с акцепторными заместителями [5, 36].

Поскольку скорость циклоприсоединения нитроновых эфиров к алкенам практически не зависит от природы растворителя, можно использовать среду,

подходящую для алкилирования нитросоединений – стадии наиболее чувствительной к природе растворителя. В качестве растворителей обычно используют бензол, этилацетат, тетрагидрофуран, эфир, хлористый метилен и хлороформ [36].

3.2. Реакции алкилнитронатов с диенами

В реакциях нитроновых эфиров с сопряженными диенами циклоприсоединение нитронатов происходит по одной из кратных связей непредельного соединения. Так, в случае несимметричных диенов обычно образуются два изомерных изоксазолидина **59a,б** и **60a,б** [58] (схема 11).

Однако если одна из кратных связей диена не является терминальной, взаимодействие его с 1,3-диполем протекает селективно с образованием продукта присоединения **61** исключительно по концевой двойной связи [58] (схема 12).

В ходе данной реакции наблюдалось частичное разложение изоксазолидина **61** с отщеплением метанола и образованием соответствующего изоксазолина **62** в качестве побочного продукта. Было показано,

что изоксазолидин **61** может быть полностью переведен в изоксазолин **62** обработкой реакционной смеси эфиром трехфтористого бора [58].

3.3. Реакции алкилнитронатов с алкинами

Для сравнения реакционной способности двойной и тройной связей по отношению к алкилнитронатам была изучена реакция нитронового эфира **63** с простейшим представителем сопряженных енинов – винилацетиленом. Циклоприсоединение протекает исключительно по двойной связи енина с образованием N-метокси-3-карбэтокси-5-этилизоксазолидина (**64**), что свидетельствует о меньшей реакционной способности тройных связей по сравнению с двойными в реакциях [3+2]-циклоприсоединения с нитронатами [58] (схема 13). В литературе описано несколько примеров реакций ациклических нитроновых эфиров с алкинами, когда образуются производные N-алкоксиазиридинов **66–78**. Предполагается, что эти соединения образуются в результате изомеризации первоначально образующихся изоксазолинов **65** (табл. 4).

Схема 11

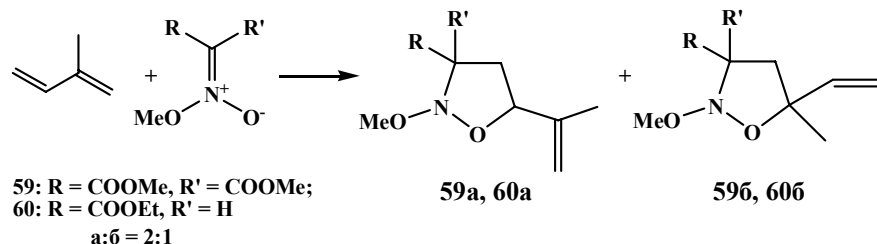


Схема 12

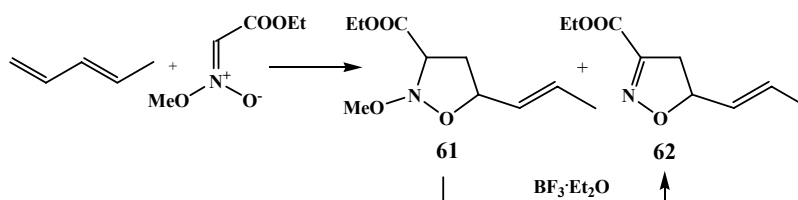


Схема 13

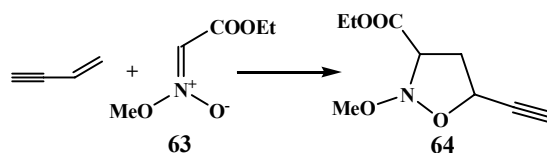
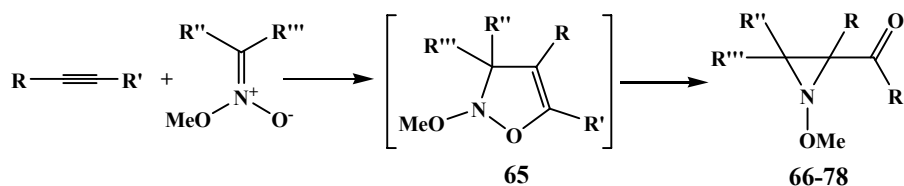


Таблица 4



Азиридин	R	R'	R''	R'''	Выход, %	Литература
66	H	COMe	COOEt	H	82	[59, 60]
67	H	COOMe	COOEt	H	74	[59, 60]
68	H	COOMe	COOMe	H	79	[64]
69	H	Ph	COOEt	H	46	[59, 60]
70	H	CH ₂ Cl	COOEt	H	55	[59, 60]
71	H	CH ₂ OH	COOEt	H	52	[59, 60]
72	H	COOMe	COOMe	COOMe	39	[59, 60]
73	Me	COOMe	COOEt	H	15	[60]
74	H	COPh	CN	H	62	[63, 64]
75	H	COPh	COOMe	H	100	[63, 64]
76	H	COMe	CN	H	76	[63, 64]
77	H	COMe	COOMe	H	100	[63, 64]
78	H	COOMe	CN	H	-	[63, 64]

Для объяснения образования в этих реакциях азиридинов было предложено несколько альтернативных механизмов: ионный [62], радикальный и сигматропный [63], каждый из которых предполагает перегруппировку образующегося на первой стадии 4-изоксазолина типа **65** (схема 14). Предположение об ион-

ном или радикальном характере образования азиридинов было основано на том, что N–O-связь гетероцикла способна легко раскрываться в условиях реакции, что приводит к получению продуктов перегруппировок [63, 65]. Однако высокая стереоселективность реакции исключает ациклическое переходное состояние, которое

Схема 14

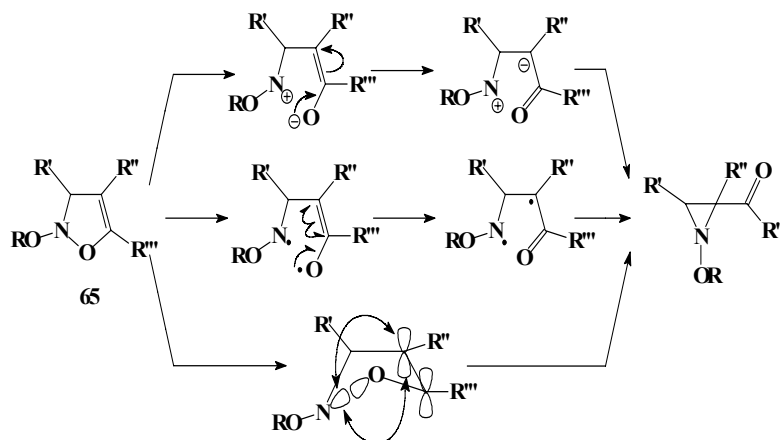


Схема 15

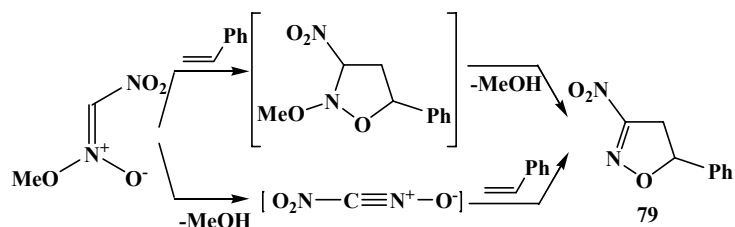


Схема 16

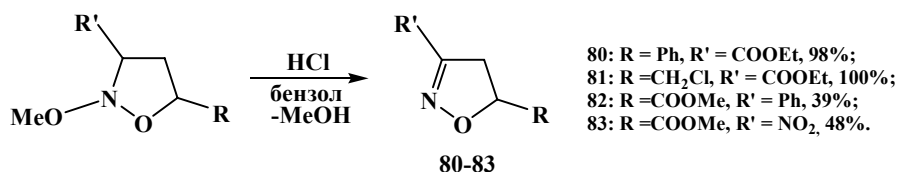
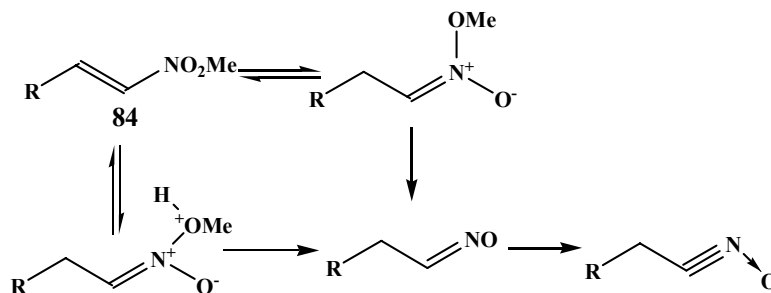


Схема 17



из-за возможности свободного вращения вокруг C–N-связи приводило бы к большему количеству изомеров. Поэтому механизм, включающий 1,3-сигматропный сдвиг больше согласуется с наблюдаемыми результатами.

3.4. Нитронаты как синтетические эквиваленты нитрилоксидов

Известно, что для N-алкоксиизоксазолидинов характерно β-элиминирование соответствующего спирта, в результате чего образуются 2-изоксазолины [28, 34, 35, 66, 67]. Эта реакция реализуется за счет разрыва относительно слабой экзоциклической N–O связи (53 ккал/моль [3]) в гетероциклах и может протекать спонтанно, а также при нагревании или под действием электрофильных агентов. Действие разбавленных минеральных кислот на N-алкоксиизоксазолидины также облегчает образование соответствующих 2-изоксазолинов **79–83** (схема 15, 16). Альтернативное на-

правление образования изоксазолина **79** включает генерирование из нитроната соответствующего нитрилоксида и присоединение его к молекуле алкена [66]. Авторы работы [39] предложили схему образования нитрилоксидов из нитроновых эфиров, согласно которой происходит протонирование нитроната **84** с последующим отщеплением метанола (схема 17).

Таким образом, 2-изоксазолины **79–83** могут быть получены как реакцией [3+2]-циклоприсоединения нитронатов к алкенам с последующим β-элиминированием молекулы спирта, так и взаимодействием алкенов с соответствующими нитрилоксидами. В этом случае нитронаты можно рассматривать как синтетические эквиваленты нитрилоксидов.

4. Алкилнитронаты на основе полинитрометанов

Нитроновые эфиры, генерируемые из полинитрометанов под действием диазоалканов или алкенов, не-

Схема 18

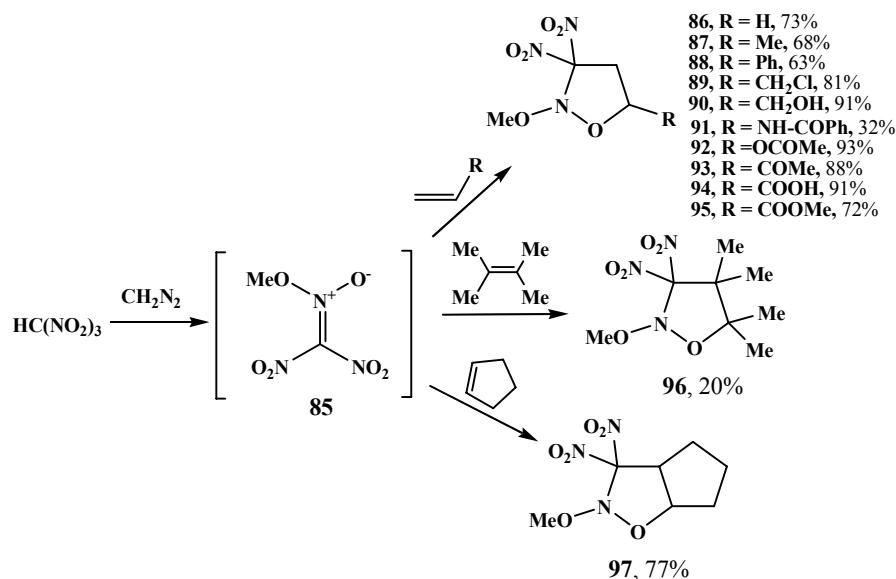
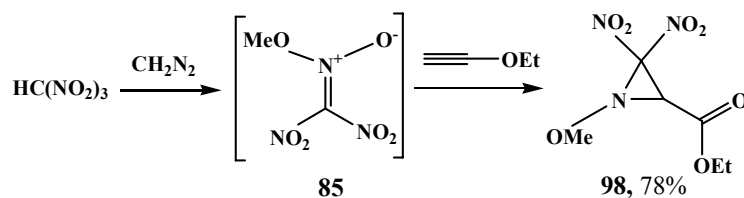


Схема 19



стабильны и не выделяются из реакционной смеси. О существовании динитронитронатов можно судить лишь по продуктам их взаимодействия с непредельными соединениями, поэтому реакции 1,3-циклоприсоединения являются надежным способом фиксации неустойчивых нитроновых О-эфиров полинитрометанов [1–4].

4.1. Алкилнитронаты на основе полинитрометанов и диазоалканов

В середине 60-х годов прошлого века в литературе впервые появились сведения о генерировании нитроновых эфиров на основе полинитросоединений. В работах [5, 16] было показано, что при действии диазометана на нитроформ генерируется О-метилловый эфир тринитрометана **85**, который не удается выделить в индивидуальном виде из-за его бурного разложения при попытке удаления растворителя. Поскольку нитронат **85** устойчив только в растворах при температуре ниже 10°C, его генерирование проводили

in situ с последующим добавлением олефина. Во всех случаях были получены N-метокси-3,3-динитроизоксазолидины **86–97**. Для монозамещенных алкенов реакция с нитронатом **85** протекает с высокой региоселективностью с образованием только одного из двух возможных региоизомеров, а именно 5-замещенных изоксазолидинов (схема 18).

Низкий выход изоксазолидина **96** авторы [16] объясняют стерическими препятствиями, создаваемыми четырьмя метильными группами диполярофила. Влиянием пространственных факторов можно объяснить и то, что нитроновый эфир **85** не взаимодействует со стильбеном, метиловым эфиром коричной кислоты, диметилфумаратом и диметилмалеатом [16].

Недавно было показано, что при проведении реакции в присутствии этоксиацетилена вместо изоксазолидина с хорошим выходом образуется N-метокси-2,2-динитроазиридин **98** [68] (схема 19). Механизм реакции О-метилового эфира тринитрометана с ацетиле-

Схема 20

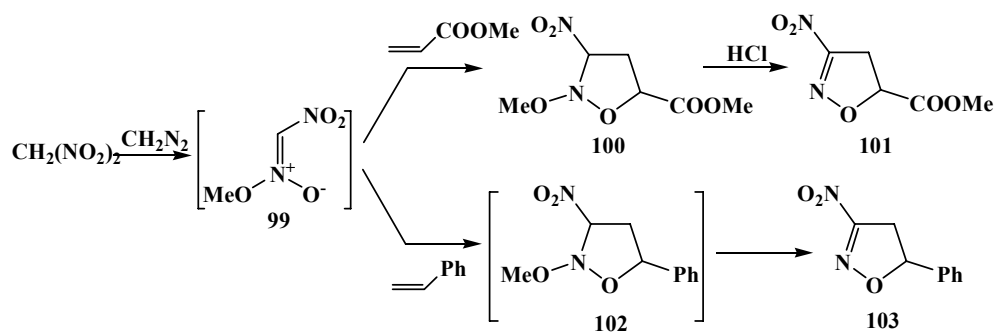


Схема 21

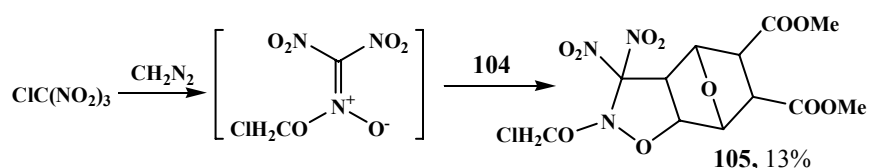
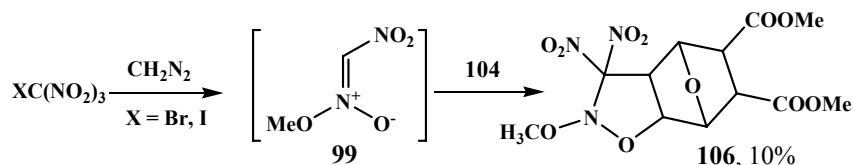


Схема 22



нами аналогичен описанному выше для алкилнитронов [63].

В реакции динитрометана с диазометаном также генерируется нестабильный нитроновый эфир **99**, который при дальнейшей обработке его метилакрилатом образует N-метокси-3-нитроизоксазолидин **100** [66] (схема 20).

При взаимодействии нитроната **99** со стиролом вместо ожидаемого изоксазолидина **102** был выделен изоксазолин **103**, образование которого может быть результатом самопроизвольного β -элиминирования метилового спирта в условиях реакции. Изоксазолидин **100** может быть превращен в изоксазолин **101** только под действием газообразного HCl [66].

O-Эфиры тринитрометана могут быть генерированы также из галогенотринитрометанов алкилированием их диазометаном. Соответствующие нитронаты нестабильны и не были выделены в индивидуальном состоянии, однако полученные *in situ* они вступают в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с дипольфилами, например с диметилловым эфиром 7-ок-

сабицикло[2.2.1]гептендикарбоновой кислоты (**104**) [69]. Реакция с участием хлоротринитрометана приводит к N-хлорометоксиизоксазолидину **105** с выходом 13% (схема 21).

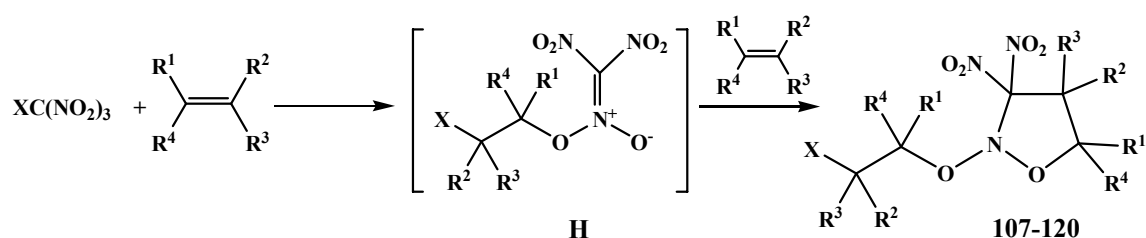
В случае Br- и I-тринитрометанов вместо соответствующих галогенметоксипроизводных с выходом 10% был выделен изоксазолидин **106** – продукт циклоприсоединения нитронового эфира **99** к непредельному диэфиру **104** [69] (схема 22).

По-видимому, атом галогена Br- и I-тринитрометанов легко обменивается на атом водорода диазометана. При этом образуется нитроформ, который реагирует со второй молекулой диазометана, генерируя нитронат **99**, а последний вступает в реакцию [3+2]-циклоприсоединения с диэфиром **104**.

4.2. Алкилнитронаты на основе реакции тетранитрометана и галогенотринитрометанов с алкенами

Основные закономерности реакций тетранитрометана и галогенотринитрометанов с алкенами были уста-

Таблица 5



Изоксазолидин	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Выход, %	Литература
107	I	H	H	H	H	71	[72]
108		Me	Me	H	H	82	[72]
109		SiMe ₃	H	H	H	92	[73]
110		-(CH ₂) ₄ -			H	H	–
111	Br	H	Me	Me	H	61	[75]
112		-(CH ₂) ₄ -		Me	H	45	[75]
113	NO ₂	Ph	H	H	H	60	[76]
114		OEt	H	H	H	55	[77]
115		OCOMe	H	H	H	65	[77]
116		CH ₂ OPh	H	H	H	17	[77]
117		CH ₂ OCOMe	H	H	H	15	[77]
118		CH=CH ₂	H	H	H	74	[78]
119		CH=CH ₂	H	Me	H	66	[79]
120		Ph	H	Me	H	83	[80]

новлены в 70-х годах прошлого века в работах [70–80]. В этих исследованиях постулируется образование нитронового эфира в качестве ключевой стадии в реакциях гетероциклизации алкенов под действием тетранитрометана или галогенотринитрометанов. Взаимодействие полинитрометанов с первой молекулой алкена приводит к образованию нитронового эфира **H**, который далее вступает в реакцию [3+2]-циклоприсоединения со второй молекулой алкена, давая изоксазолидин. В такие реакции вступают в основном алкены с донорными заместителями. Полученные результаты представлены в табл. 5.

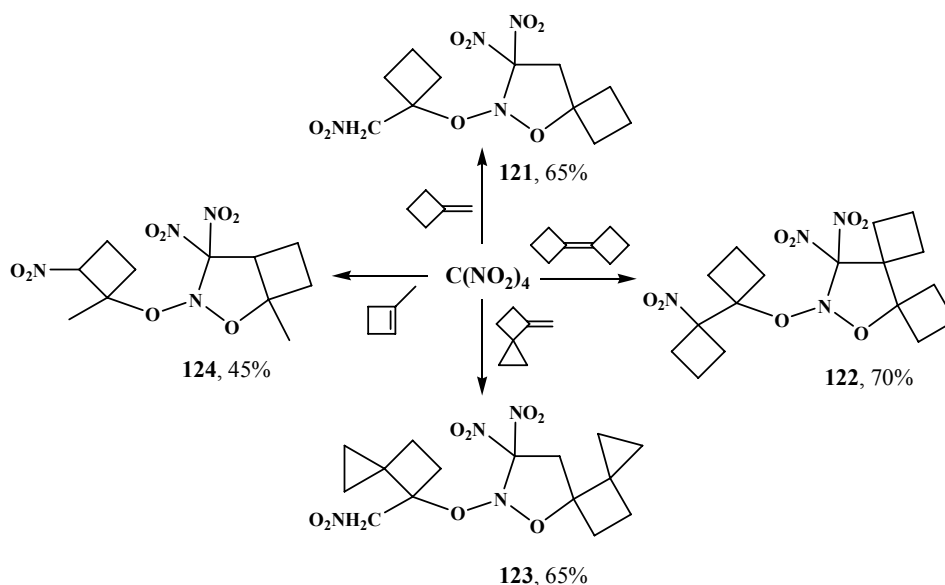
Такая специфическая реакционная способность тетранитрометана и галогенотринитрометанов по отношению к алкенам делает эти реакции удобными для получения ряда N- и O-содержащих гетероциклических соединений. Зачастую это единственный возможный подход к получению целевых гетероцикличес-

ких соединений (см. подробнее обзоры [1–4] и цитируемую в них литературу).

Новым этапом в развитии химии ациклических нитроноват явился цикл работ, посвященных реакциям тандемной гетероциклизации непредельных соединений под действием полинитрометановых реагентов [68, 81–88]. В реакциях с тетранитрометаном и его производными были изучены необычные алкены – полициклические напряженные олефины с малыми циклами, обладающие необычной реакционной способностью [85]. Так, алкены циклобутанового ряда, содержащие экзо- или эндоциклическую двойную связь разной степени замещения, под действием тетранитрометана образуют 3,3-динитроизоксазолидины **121–124** циклобутанового ряда с достаточно высокими выходами (схема 23).

Метиленциклобутаны и циклобутен реагируют с тетранитрометаном региоселективно с образованием

Схема 23



исключительно 5-замещенных изоксазолидинов **121**–**124**.

В отличие от метиленициклобутанов метиленициклопропаны с тетранитрометаном не образуют идентифицируемых продуктов, что связано с их склонностью к полимеризации в условиях реакции.

В работе [84] были изучены реакции тетранитрометана с винилциклопропанами с различной степенью замещения двойной связи. Было показано, что тетранитрометан реагирует с двумя эквивалентами винилциклопропана **125** с промежуточным образованием нитронового эфира и последующим 1,3-диполярным присоединением второй молекулы олефина. Особенность данной реакции заключается в раскрытии трехчленного цикла по гомоаллильному типу в процессе образования нитронового эфира, что приводит к получению ненасыщенного циклопропанового изоксазолидина **126** (схема 24).

Введение заместителей при двойной связи в молекуле винилциклопропана приводит к конкуренции процессов С- и О-алкилирования образующегося на первой стадии нитрокарбокатиона: в случае метилциклопропилэтилена преимущественно образуется изоксазолидин **127**, а реакция 1,1-дициклопропилэтилена с тетранитрометаном протекает с образованием исключительно 2,2-дициклопропил-1,1,1-тринитро-3-нитропропана **129** с выходом 80% [84] (схема 25).

Таким образом, изучение тетранитрометана в реакциях с алкенами, содержащими малые циклы, показало, что в случае олефинов циклобутанового ряда независимо от их строения образуются спироциклобутандинитроизоксазолидины. Циклопропанзамещенные олефины в зависимости от строения в условиях реакции с тетранитрометаном образуют изоксазолидины, тетранитроалканы и перегруппированные продукты [84, 85]. Следует отметить, что введение определен-

Схема 24

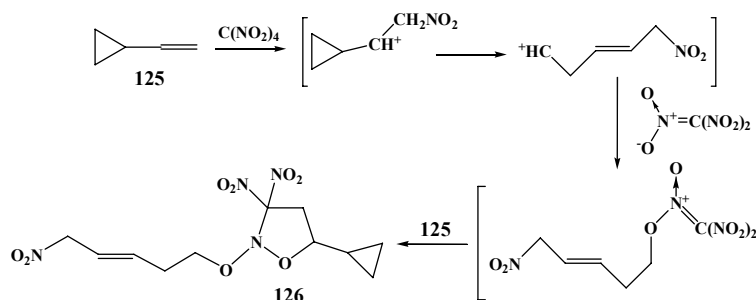
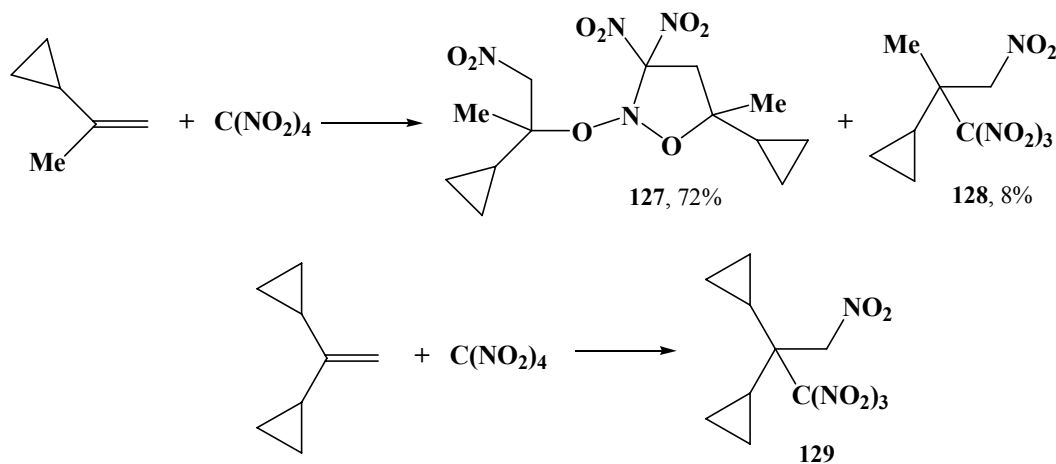


Схема 25



ных заместителей позволяет целенаправленно осуществлять либо гетероциклизацию (О-алкилирование), либо присоединение тетранитрометана по кратной связи (С-алкилирование).

4.3. Трехкомпонентные реакции тетранитрометана и галогенитрометанов с непредельными соединениями

Реакция образования изоксазолидинов носит тандемный характер и ее можно представить как последовательность двух стадий. Первая стадия – генерирование нитронового эфира, который является 1,3-диполем. Вторая стадия – реакция [3+2]-циклоприсоединения нитронового эфира к олефину с образованием гетероцикла. Так как стерические и электронные требования к алкену на первой и на второй стадиях гетероциклизации различны, то существует возможность сделать реакцию тетранитрометана с олефинами более универсальной, если использовать два разных алкена на стадии образования нитронового эфира и на стадии циклоприсоединения [76–80, 82, 83, 89–95].

Принципиальная возможность получения изоксазолидинов смешанного строения была показана ранее на примере реакции 1-фенилциклогексена с тетранитрометаном в среде второго стерически незатрудненного алкена, взятого в 10-кратном избытке [96]. Однако для препаративной практики использование такой методики малоперспективно.

В работах [81–83, 88] были изучены трехкомпонентные реакции гетероциклизации широкого круга алкенов под действием тетранитрометана или галогенитрометанов в варианте смешанного взаимодействия с эквимолярным соотношением исходных реагентов, в результате чего был разработан общий препаративный *one-pot* метод синтеза высокофункцио-

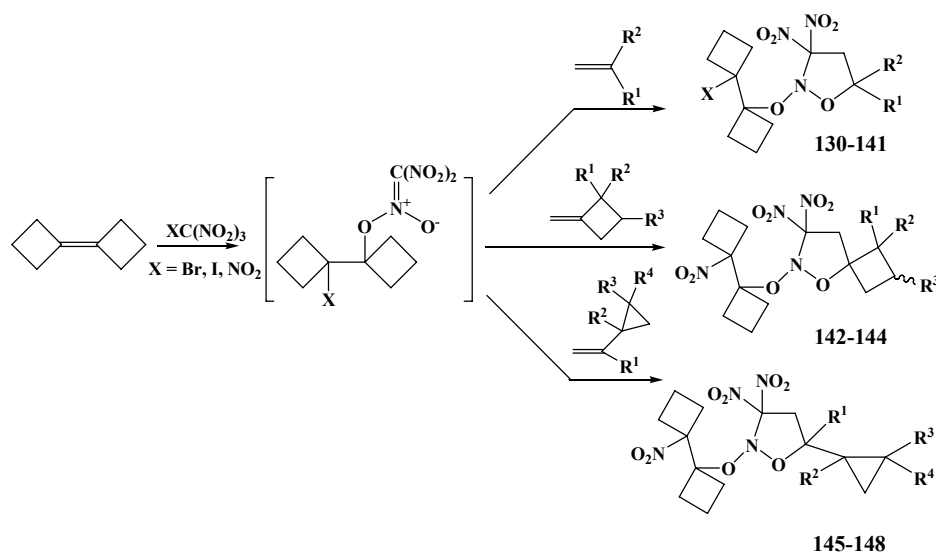
низированных 3,3-динитроизоксазолидинов смешанного состава **130–148**. Для генерирования нитронового эфира были использованы три- и тетразамещенные алкены с нуклеофильной двойной связью, которые легко взаимодействуют с полинитросоединениями, но являются плохими 1,3-диполярфилами, а в качестве второй компоненты, участвующей на стадии [3+2]-циклоприсоединения, вводился широкий круг алкенов, содержащих электрооакцепторные, донорные, ароматические и гетероциклические заместители (табл. 6). В работах [81–83, 88] были установлены основные закономерности и определены границы применимости трехкомпонентных реакций гетероциклизации в условиях варьирования всех трех исходных компонентов. Установлено, что образование изоксазолидинов протекает с высокой регио-, а в ряде случаев и диастереоселективностью [97, 98].


Следует отметить, что образующиеся в трехкомпонентных *one-pot* реакциях йодтринитрометана с бициклобутилиденом и метиленициклобутанами йодоизоксазолидины **135** и **136** претерпевают самопроизвольное β-элиминирование, в результате чего получают нитроизоксазолины [82]. В работе [86] был предложен новый подход к синтезу нитроизоксазолинов **149–152** на основе реакции термического β-элиминирования N-алкокси-3,3-динитроизоксазолидинов в хлорбензоле (схема 26).

Реакция генерированных из бромтринитрометана нитроновых эфиров и алкинов, как и в случае с тринитрометаном, приводит не к галогендинитроизоксазолам, а к продуктам их перегруппировки – *гем*-динитроазиридинам **153**, **154** [68] (табл. 7).

При использовании в качестве диполярфилов метиленициклопропанов в трехкомпонентных реакциях гетероциклизации вместо ожидаемых спироциклопро-

Таблица 6

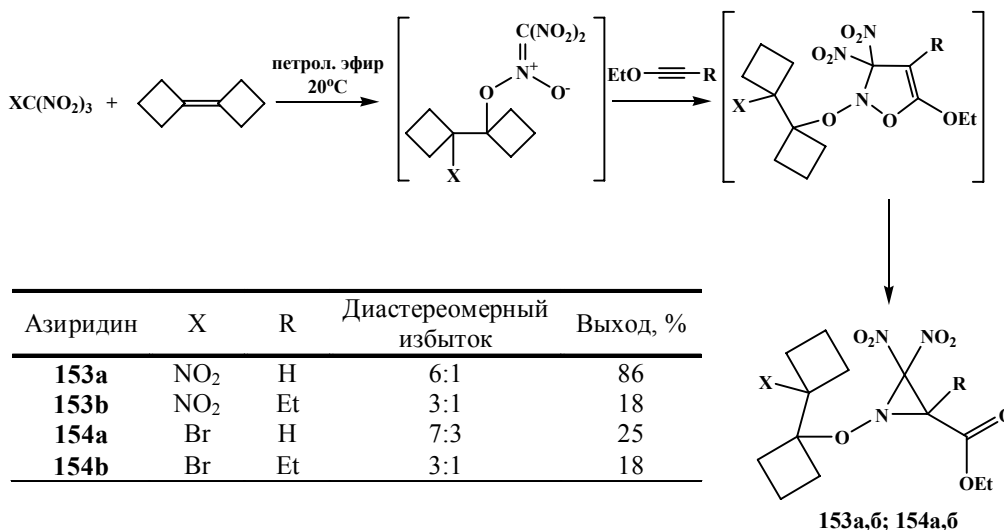


Изоксазолидин	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Выход, %	Литература	
130	Br	-(CH ₂) ₃ -		-	-	46	[81, 82]	
131		-CH ₂ CH(CN)CH ₂ -		-	-	75	[81, 82]	
132		H	COMe	-	-	40	[81, 82]	
133		H	CN	-	-	47	[81, 82]	
134		H	CH(OEt) ₂	-	-	56	[81, 82]	
135	I	-(CH ₂) ₃ -		-	-	67	[82]	
136		-CH ₂ CH(CN)CH ₂ -		-	-	-	[82]	
137	NO ₂	CN	H	-	-	56	[83, 88]	
138		Me	COOMe	-	-	59	[83, 88]	
139		(EtO) ₂ CH	H	-	-	52	[83, 88]	
140		Ph	H	-	-	50	[83, 88]	
141		Py	H	-	-	24	[83, 88]	
142		H	H	H	-	46	[83, 88]	
143		H	H	CN	-	66	[88]	
144		-(CH ₂) ₂ -		H	-	67	[88]	
145		H	H	H	H	65	[88]	
146			H	H	H	25	[88]	
147		H	H	COOEt	COOEt	43	[88]	
148		Me	CH ₂ =CH-CH ₂ -		H	H	33	[88]

пансодержащих изоксазолидинов образуются продукты их перегруппировки – *гем*-динитропиперидоны **156a–в** [87] (схема 27).

В ходе реакции первоначально образуются 5-спироциклопропанноизоксазолидины **155a–в** в виде одного региоизомера, которые самопроизвольно и полностью

Таблица 7



перегруппировываются в пиперидоны **156a–в** при комнатной температуре. В случае метиленспиропентана образуются два изомерных пиперидона **156в** в соотношении 1:1 с общим выходом 23%.

Таким образом, трехкомпонентные реакции тетранитрометана и галогенотринитрометанов с непредельными соединениями протекают как *one-pot*-тандемные реакции гетероциклизации, включающие генерирование ациклических нитроновых эфиров *in situ*

с последующим [3+2]-циклоприсоединением и образованием разнообразных изоксазолидинов смешанного строения.

4.4. Трехкомпонентные реакции с участием оксиранов и алкенов с тринитрометаном

Недавно была впервые показана возможность генерирования нитроновых эфиров *in situ* на основе реакций нуклеофильного раскрытия оксиранов три

Схема 26

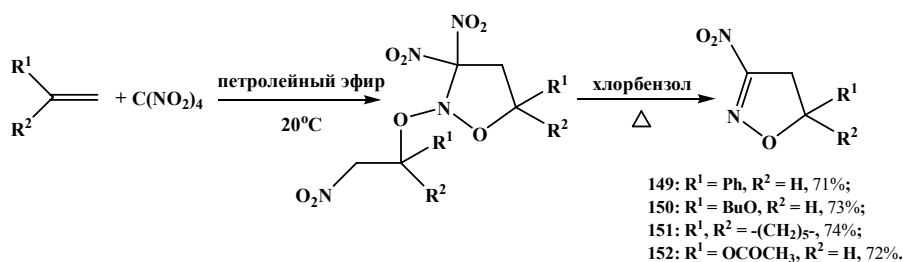


Схема 27

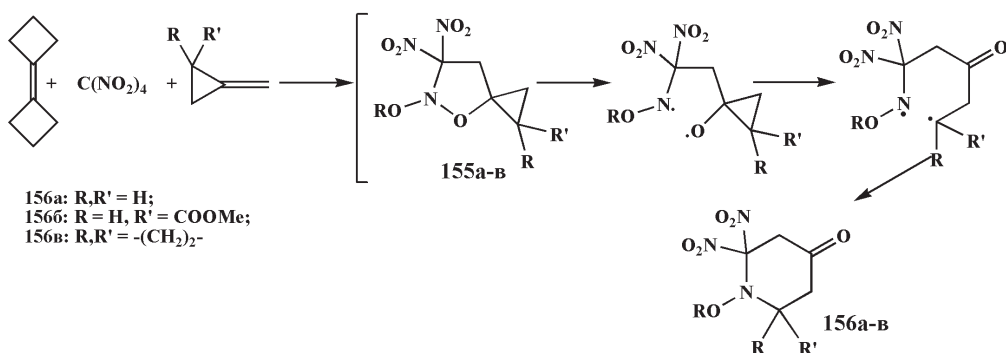


Схема 28

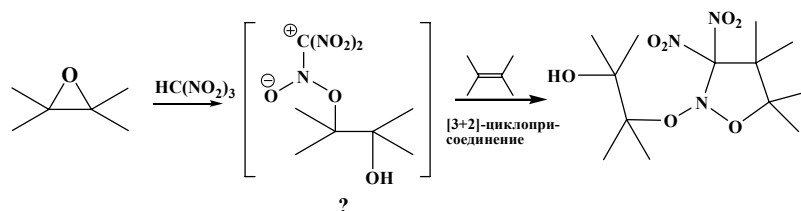


Схема 29

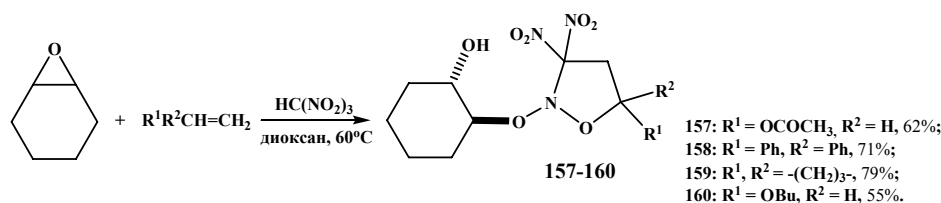
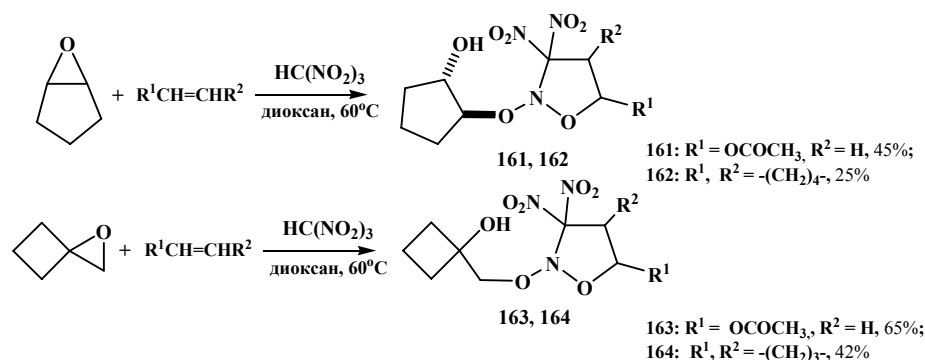


Схема 30



нитрометаном в присутствии олефинов [99] (схема 28).

Так, изучение реакции окиси циклогексена с тринитрометаном и алкенами показало, что в ходе этой реакции генерируется нитронат **M**, который далее вступает в реакцию [3+2]-циклоприсоединения с образованием высокофункционализированных 3,3-динитроизоксазолидинов смешанного строения **157–160** (схема 29).

Взаимодействие окиси циклогексена и тринитрометана с различными алкенами протекает регио- и диастереоселективно с образованием 3,3-динитроизоксазолидинов **157–160** с высокими выходами.

Было найдено, что другие окиси алкенов реагируют с тринитрометаном аналогичным образом [100] (схема 30).

На примере окиси метиленициклобутана было показано, что атака нуклеофильного агента происходит по незамещенному атому углерода окисрана.

Таким образом, реакции с участием окисранов, тринитрометана и алкенов являются простым и удобным методом синтеза функциональнoзамещенных 3,3-динитроизоксазолидинов смешанного состава.

Многочисленные реакции с участием ациклических нитронатов, описанные в данном обзоре, демонстрируют широкие синтетические возможности ациклических нитроновых эфиров в препаративной органической химии. Как основное достижение исследований последних лет следует отметить разработку каскадных многокомпонентных превращений, включающих образование ациклических нитроновых эфиров *in situ* и позволяющих в условиях формальной одностадийнос-

ти получать разнообразные нитрозамещенные N-, O-гетероциклы нетривиального строения, такие как высокофункционализированные 3,3-динитроизооксазоли-

дины смешанного строения, нитроизооксазолины, гемдинитропиперидоны и азиридины, превращая их в препаративно доступные соединения.

Работа выполнена при поддержке проектами 07-03-00685-а РФФИ, № 1.5 РАН (отделение химии наук о материалах) и президентского гранта ("Поддержка ведущих научных школ") № 5538.2008.3 (акад. Н.С. Зефилов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Torsell K.* // Nitrile oxides, nitrones and nitronates in organic synthesis. N.Y., 1988.
2. *Feuer H.* // The chemistry of nitro and nitroso groups. Part I. N.Y., 1981.
3. *Padwa A., Pearson W. H.* // Synthetic applications of 1,3-dipolar cycloaddition chemistry toward heterocycles and natural products. New Jersey, 2002.
4. *Швехгеймер Г.А., Зволинский В.И., Кобраков К.И.* // ХГС. 1986. № 4. С. 435.
5. *Тартаковский В.А., Членов И.Е., Смагин С.С., Новиков С.С.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1964. № 9. С. 583.
6. *Ерашко В.И., Шевелев С.А., Файнзильберг А.А.* // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1968. № 9. С. 2117.
7. *Шевелев С.А., Ерашко В.И., Файнзильберг А.А.* // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1968. № 3. С. 447.
8. *Шевелев С.А., Ерашко В.И., Файнзильберг А.А.* // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1968. № 9. С. 2113.
9. *Ерашко В.И., Шевелев С.А., Файнзильберг А.А.* // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1971. № 9. С. 151.
10. *Thurston J.T., Shriner R.L.* // J. Org. Chem. 1937. **2**. P. 183.
11. *Kerber R.C., Urry G.W., Kornblum N.* // J. Am. Chem. Soc. 1965. **87**. P. 4520.
12. *Hass H.B., Bender M.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1949. **71**. P. 1767.
13. *Kornblum N., Pink P.* // Tetrahedron. 1963. **19**. P. 17.
14. *Kim K.E., Adolph H.G.* // Synthesis. 1987. N 11. P. 1029.
15. *Kornblum N., Brown R.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1964. **86**. P. 2681.
16. *Тартаковский В.А., Членов И.Е., Лагодзинская Г.В., Новиков С.С.* // Докл. АН СССР. 1965. **161**. С. 136.
17. *Donaruma L.G.* // J. Org. Chem. 1957. **22**. С. 1024.
18. *Arndt F., Rose J.D.* // J. Chem. Soc. 1935. N 1. P. 1.
19. *McCoy R., Gohlkem R.S.* // J. Org. Chem. 1957. **22**. P. 286.
20. *Hass H.B., Bender M.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1949. **71**. P. 3482.
21. *Kerber R.C., Porter A.* // J. Am. Chem. Soc. 1969. **91**. P. 366.
22. *Kang F.A., Yin C.L.* // J. Org. Chem. 1996. **61**. P. 5523.
23. *Kang F.A., Yin C.L., She S.W.* // Tetrahedron: Asymmetry. 1997. **8**. P. 5523.
24. *Cornett B., Davis M., Nevins N., Snyder J.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. **121**. P. 11864.
25. *Falck J.R., Yu J.* // Tetrahedron Lett. 1992. **33**. P. 6723.
26. *Mitsunobu O., Yoshida N.* // Tetrahedron Lett. 1981. **22**. P. 2295.
27. *Kimura J., Kawashima A., Sugizaki M., Nemoto N., Mitsunobu O.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1979. N 6. P. 303.
28. *Тартаковский В.А., Членов И.Е., Иоффе С.Л., Лагодзинская Г.В., Новиков С.С.* // ЖОрХ. 1966. **2**. С. 1593.
29. *Meek J.S., Fowler J.S., Monroe P.A., Clark T.J.* // J. Org. Chem. 1968. **33**. P. 223.
30. *Meek J.S., Fowler J.S.* // J. Org. Chem. 1968. **33**. P. 226.
31. *Gree R., Carrie R.* // Tetrahedron Lett. 1971. **12**. P. 4117.
32. *Шахова М.К., Будагянц М.И., Самохвалов Г.И., Преображенский Н.А.* // ЖОХ. 1962. **32**. С. 2832.
33. *Фридман А.Л., Габитов Ф.А., Сурков В.Д.* // ЖОрХ. 1972. **8**. С. 2457.
34. *Тартаковский В.А., Савостьянова И.А., Новиков С.С.* // ЖОрХ. 1968. **4**. С. 240.
35. *Тартаковский В.А., Лапина З.Я., Савостьянова И.А., Новиков С.С.* // ЖОрХ. 1968. **4**. С. 236.
36. *Тартаковский В.А.* // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1984. № 1. С. 165.
37. *Kerber R.C., Hodos M.* // J. Org. Chem. 1968. **33**. P. 1169.
38. *McKillop A., Kobylecki R.* // Tetrahedron. 1974. **30**. P. 1365.
39. *Wade P.A., Amin N.V., Yen H.K., Price D.T., Huhn G.F.* // J. Org. Chem. 1984. **49**. P. 4595.
40. *Stefl E.P., Dull M.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1947. **69**. P. 3037.
41. *White L.H., Considine W.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1958. **80**. P. 626.
42. *Кржижевский А.М., Мирзабекянц Н.С., Чебуреков Ю.А., Кнунянц И.Л.* // Изв. АН. Сер. Хим. 1974. № 11. С. 2513.
43. *Vachman G., Strom I.* // J. Org. Chem. 1963. **28**. P. 1150.
44. *Mukaiyama T., Hoshino T.* // J. Am. Chem. Soc. 1960. **82**. P. 5339.
45. *Nelson S.D., Kasparian D.J., Trager W.F.* // J. Org. Chem. 1972. **37**. P. 2686.
46. *Gil M.V., Roman E., Serrano J.A.* // Tetrahedron Lett. 2000. **41**. P. 3221.
47. *Liu J.-T., Liu W.-W., Jang J.-J., Liu J.-V., Yan M.-C., Hang C., Kao K.-H., Wang Y., Yao C.-F.* // Tetrahedron. 1999. **55**. P. 7115.
48. *Miyashita M., Awen B.Z.E., Yoshikoshi A.* // Tetrahedron. 1990. **46**. P. 7569.
49. *Miyashita M., Awen B.Z.E., Yoshikoshi A.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1989. P. 841.
50. *Skramstad J.* // Tetrahedron Lett. 1970. **11**. P. 955.
51. *Lamberton A.H., Newton G.* // J. Chem. Soc. 1961. N 4. P. 1767.
52. *Bruck P., Lamberton A.H.* // J. Chem. Soc. 1957. N 9. P. 4198.
53. *Маянц А.Г., Пырцова К.Г., Гордейчук С.С.* // ЖОрХ. 1988. **24**. С. 884.
54. *Lieberman S.V.* // J. Am. Chem. Soc. 1955. **77**. P. 1114.
55. *Poschenrieder H., Stachel H.-D., Hofner G., Mayer P.* // Eur. J. Med. Chem. 2005. **40**. P. 391.
56. *Bersohn M.* // J. Am. Chem. Soc. 1961. **83**. P. 2136.
57. *Тартаковский В.А., Членов И.Е., Смагин С.С., Новиков С.С.* // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1965. № 3. С. 552.
58. *Тартаковский В.А., Лукьянов О.А., Шлыкова Н.И., Новиков С.С.* // ЖОрХ. 1967. **3**. С. 980.
59. *Тартаковский В.А., Лукьянов О.А., Новиков С.С.* // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1966. № 12. С. 2246.
60. *Тартаковский В.А., Лукьянов О.А., Новиков С.С.* // Докл. АН СССР. Сер. хим. 1968. **178**. С. 123.
61. *Членов И.Е., Соколова И.Л., Новиков С.С., Тартаковский В.А.* // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1973. № 2. С. 473.
62. *Членов И.Е., Соколова И.Л., Хасанов Б.Н., Новиков В.М., Карпенко Н.Ф., Степанянц А.У., Тартаковский В.А.* // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1974. № 2. С. 382.

63. *Gree R., Carrie R.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975. N 2. P. 112.
64. *Gree R., Carrie R.* // J. Am. Chem. Soc. 1977. **99**. P. 6667.
65. *Brandi A., Cicchi S., Cordero F.M., Goti A.* // Chem. Rev. 2003. **103**. P. 1213.
66. *Тартаковский В.А., Членов И.Е., Морозова Н.С., Новиков С.С.* // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1966. № 2. С. 370.
67. *Levina I.S., Mortikova E.I., Kamernitzky A.V.* // Synthesis. 1974. P. 562.
68. *Budynina E.M., Averina E.B., Ivanova O.A., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S.* // Tetrahedron Lett. 2005. **46**. P. 657.
69. *Онищенко А.А., Членов И.Е., Макаренкова Л.М., Тартаковский В.А.* // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1971. № 11. С. 1560.
70. *Radwa A.* // 1,3-Dipolar cycloaddition chemistry. N. Y., 1984.
71. *Тартаковский В.А., Никонова Л.А., Новиков С.С.* // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1966. № 7. С. 1290.
72. *Тартаковский В.А., Файнзильберг А.А., Гулевская В.И., Новиков С.С.* // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1968. № 3. С. 621.
73. *Тартаковский В.А., Швехгеймер Г.А., Собцова Н.И., Новиков С.С.* // ЖОХ. 1967. **37**. С. 1163.
74. *Torssell K.* // Acta. Chem. Scand. 1967. **21**. P. 1392.
75. *Алтухов К.В., Раццо Е.В., Перекалин В.В.* // ЖОрХ. 1973. **9**. С. 269.
76. *Алтухов К.В., Тартаковский В.А., Перекалин В.В., Новиков С.С.* // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1967. № 1. С. 197.
77. *Андреева Л.М., Алтухов К.В., Перекалин В.В.* // ЖОрХ. 1967. **3**. С. 220.
78. *Андреева Л.М., Алтухов К.В., Перекалин В.В.* // ЖОрХ. 1969. **5**. С. 1313.
79. *Андреева Л.М., Алтухов К.В., Перекалин В.В.* // ЖОрХ. 1972. **8**. С. 1419.
80. *Раццо Е.В., Алтухов К.В., Перекалин В.В.* // ЖОрХ. 1973. **9**. С. 58.
81. *Будынина Е.М., Иванова О.А., Аверина Е.Б., Гришин Ю.К., Кузнецова Т.С., Зефирова Н.С.* // Докл. РАН. 2002. **387**. С. 200.
82. *Budynina E.M., Ivanova O.A., Averina E.B., Grishin Y.K., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S.* // Synthesis. 2005. P. 286.
83. *Будынина Е.М., Аверина Е.Б., Иванова О.А., Гришин Ю.К., Кузнецова Т.С., Зефирова Н.С.* // Докл. РАН. 2002. **382**. С. 210.
84. *Иванова О.А., Будынина Е.М., Гришин Ю.К., Кузнецова Т.С., Зефирова Н.С.* // Докл. РАН. 2002. **382**. С. 71.
85. *Аверина Е.Б., Иванова О.А., Будынина Е.М., Кузнецова Т.С., Зефирова Н.С.* // ЖОрХ. 2000. **36**. С. 1609.
86. *Ivanova O.A., Budynina E.M., Averina E.B., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S.* // Synthesis. 2006. P. 706.
87. *Будынина Е.М., Иванова О.А., Аверина Е.Б., Кузнецова Т.С., Зефирова Н.С.* // ЖОрХ. 2003. **39**. С. 783.
88. *Аверина Е.Б., Будынина Е.М., Иванова О.А., Гришин Ю.К., Гердов С.М., Кузнецова Т.С., Зефирова Н.С.* // ЖОрХ. 2004. **40**. С. 189.
89. *Алтухов К.В., Перекалин В.В.* // ЖОрХ. 1966. **2**. С. 1902.
90. *Алтухов К.В., Перекалин В.В.* // ЖОрХ. 1967. **3**. С. 2003.
91. *Буевич В.А., Алтухов К.В., Перекалин В.В.* // ЖОрХ. 1970. **6**. С. 658.
92. *Раццо Е.В., Алтухов К.В.* // ЖОрХ. 1972. **8**. С. 2281.
93. *Буевич В.А., Алтухов К.В., Перекалин В.В.* // ЖОрХ. 1971. **7**. С. 1380.
94. *Алтухов К.В., Раццо Е.В., Перекалин В.В.* // ЖОрХ. 1969. **5**. С. 2246.
95. *Раццо Е.В., Алтухов К.В., Перекалин В.В.* // ЖОрХ. 1972. **8**. С. 523.
96. *Буевич В.А., Алтухов К.В., Перекалин В.В.* // ЖОрХ. 1970. **6**. С. 187.
97. *Иванова О.А.* // Дис. ... канд. хим. наук. М., 2002.
98. *Будынина Е.М.* // Дис. ... канд. хим. наук. М., 2003.
99. *Budynina E.M., Ivanova O.A., Volkova Yu.A., Averina E.B., Kuznetsova T.S.* // Abstr. International Symposium on Advanced science in Organic Chemistry. Sudak. Crimea. 2006. С. 23
100. *Budynina E.M., Ivanova O.A., Volkova Yu. A., Averina E.B., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S.* // Abstr. XII Blue Dynabe Symposium on Heterocyclic Chemistry. Tihany. Hungary. 2007. P. 58.

Поступила в редакцию 20.09.07

ACYCLIC NITRONIC ESTERS: ITS GENERATION AND UTILIZATION IN THE SYNTHESIS OF N- AND O-HETEROCYCLES

**E.B. Averina, O.A. Ivanova, E.M. Budynina, Yu.A. Volkova, T.S. Kuznetsova,
N.S. Zefirov**

(Division of organic chemistry)

Literature data concerning the chemistry of acyclic nitronic esters were summarized and overviewed. The particular attention was focused on tandem heterocyclization of unsaturated compounds with acyclic nitronic esters as 1,3-dipoles.