
ХИМИЯ

B. M. Берестовицкая, С. В. Макаренко, К. Д. Садиков, А. С. Смирнов

МЕТОДЫ СИНТЕЗА 3-НИТРОАЛКЕНОНОВ И 3-НИТРОАЛКЕНОАТОВ

Обобщены и систематизированы литературные данные о методах синтеза оригинальных представителей функционализированных нитроалкенов — 3-нитроалкенонов и 3-нитроалкеноатов.

V. Berestovitskaya, S. Makarenko, K. Sadikov, A. Smirnov

METHODS OF SYNTHESIS OF 3-NITROALKENONES AND 3-NITROALKENOATES

The literature review data of the methods of the synthesis of original representatives of nitroalkenes — 3-nitroalkenones and 3-nitroalkenoates are generalized and systematised.

Повышенный интерес к химии нитросоединений обусловлен их широким использованием в качестве энергоемких веществ и компонентов ракетных топлив, а также огромным синтетическим потенциалом, позволяющим получать на их основе лекарственные препараты, аналоги природных соединений и другие практически значимые вещества [1–7].

Особое место в ряду нитросоединений занимают сопряженные нитроалкены, содержащие в вицинальном положении к нитрогруппе дополнительную электроноакцепторную функцию, например, диалкоксифосфорильную, аллоксикарбонильную или ацильную. Наличие в молекуле такого рода заместителей повышает электрофильность кратной связи и расширяет синтетические возможности этих соединений за счет появления дополнительных реакционных центров. Это делает их интересными объектами теоретической органической химии, а также удобными реагентами для синтеза полифункциональных нитросоединений, нитропредшественников замещенных β -аминокислот, для конструирования гетероциклических структур, обладающих потенциально биологически активными свойствами [8, 9].

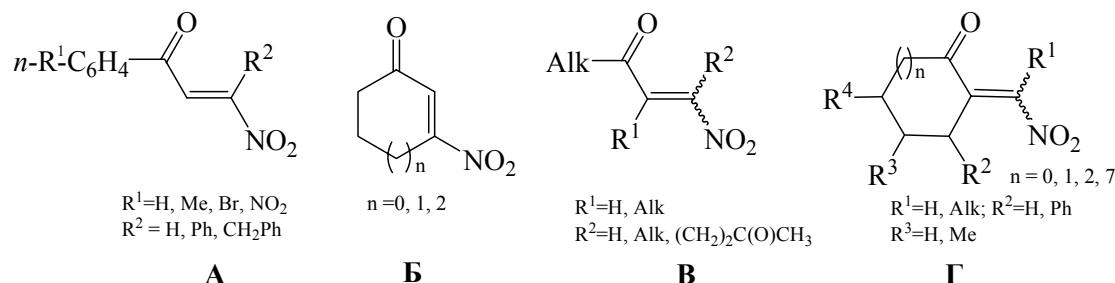
Настоящий обзор посвящен обобщению и систематизации литературных данных по методам синтеза представителей функционализированных нитроал-

кенов, содержащих в вицинальном положении карбонильную, карбоксильную или сложноэфирную функции.

Следует отметить, что подходы к синтезу вицинально замещенных нитроэтенов с карбонильной и сложноэфирной функциями существенно отличаются, поэтому представляется целесообразным рассматривать отдельно 3-нитропропеноны и 3-нитропропеноаты.

Методы синтеза 3-нитроалкенонов

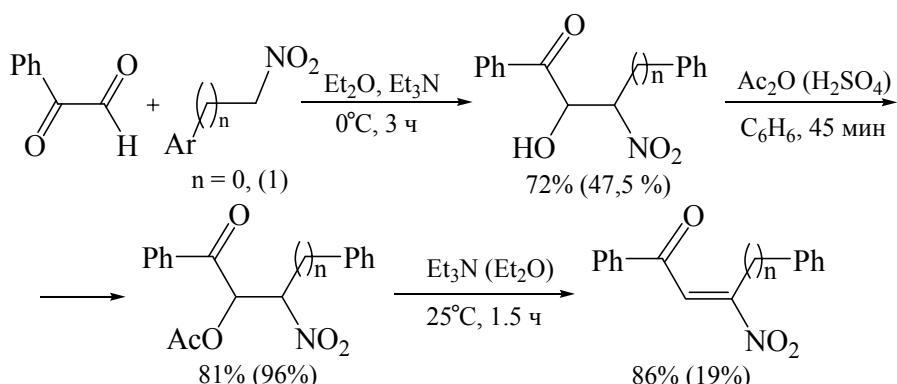
Представленные в литературе 3-нитроалкеноны можно условно разделить на четыре основные группы: А) 1-арил-3-нитропропеноны [10–12], Б) 3-нитроциклоалкеноны, обладающие жестко фиксированной *s-trans*-конфигурацией [13, 14], В) ациклические 3-нитроалкеноны [15, 16], Г) *s-cis*-фиксированные 2-нитрометиленциклоалканоны [17].



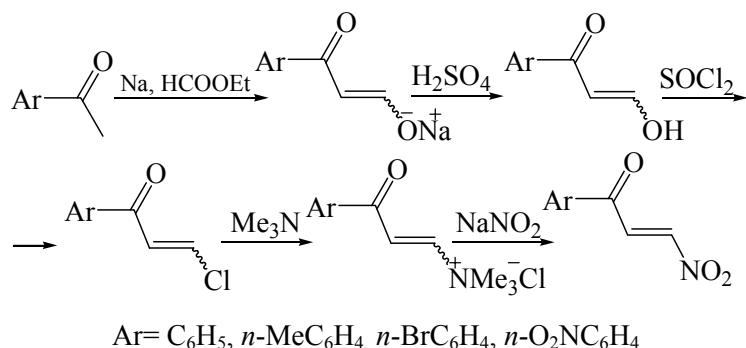
К настоящему времени в литературе описаны четыре методики синтеза 3-нитроалкеноновых структур, каждая из которых имеет свой диапазон синтетических возможностей и обладает определенными ограничениями.

Первыми представителями β -нитроалкенонов, синтез которых положил начало исследованиям рассматриваемого класса соединений, явились *арилзамещенные β -нитро- α,β -ненасыщенные кетоны* — 3-нитро-1,3-дифенилпропен-1-он и 3-нитро-1,4-дифенил-2-бутен-1-он [10]. В 1954 г. эти соединения синтезировали L. I. Smith и B. K. Davis, они предложили общую схему синтеза, используемую для получения сопряженных нитросоединений, которая включает три стадии: 1) конденсацию дикарбонильного соединения — фенилглиоксала с фенилнитрометаном (или β -фенилнитроэтаном) в растворе абсолютного эфира в присутствии триэтиламина (выход продуктов 72 и 47,5 %); 2) ацилирование образующихся нитроспиртов уксусным ангидридом в растворе бензола (выход продуктов 81–90 и 96%); 3) дезацилирование ацетоксипроизводных триэтиламином в растворе диэтилового эфира, приводящее к β -нитро- α,β -ненасыщенным кетонам с выходами 86,5% и 19% соответственно.

3-Нитро-1,3-дифенилпропен-1-он был получен также прямым способом без выделения промежуточных соединений (фенилглиоксаль конденсировали с фенилнитрометаном в присутствии избытка *n*-бутиламина). Однако конечный продукт был выделен только с выходом 12%. В качестве исходного нитросоединения нитрометан авторы не использовали, и соответственно по данному методу не был получен карбонилсодержащий нитроалкен без заместителя в геминальном положении по отношению к нитрогруппе.



Группой советских химиков под руководством А. Н. Несмиянова синтезирован ряд 1-арил-3-нитропропенонов, отличающихся заместителями в *пара*-положении бензольного кольца (H, CH₃, Br, NO₂) [11, 12].

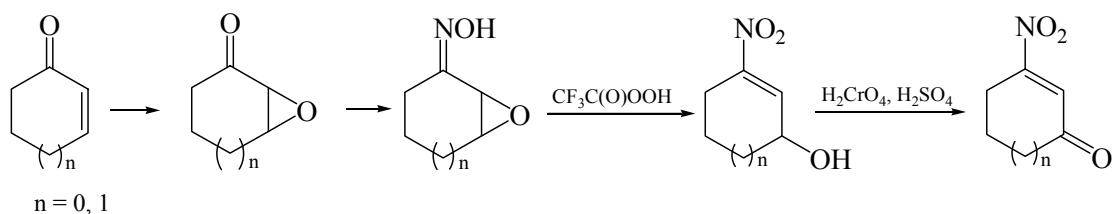


Разработанная методика включает несколько последовательных стадий:

1) конденсация ацетофенона с этилформиатом в присутствии металлического натрия и последующее подкисление натриевой соли оксиметиленакетофенона; 2) замещение оксигруппы в молекуле образовавшегося оксиметиленакетофенона на атом хлора хлористым тионилом (выход 1-арил-3-хлорпропеноно 40–60%); 3) превращение 1-арил-3-хлорпропеноноов при действии триметиламина в хлориды 1-арил-3-триметамоний пропеноноов (выходы ~90%); 4) обработка четвертичной соли раствором нитрита натрия, завершающаяся образованием 1-арил-3-нитропропенона с выходами от 3 до 45%.

E. J. Corey и H. Estreicher предложили схему синтеза циклических 3-нитроалкеноноов [13]. Методика включает следующие стадии: 1) окисление 2-циклогексенона (пентенона) до соответствующего эпоксида; 2) синтез циклического эпоксимида; 3) окисление эпоксиоксимида трифтормероксикусусной кислотой с образованием нитроспирта с выходом 72%; 4) окисление нитроспирта хлорхроматом пиридина либо смесью хромовой и серной кислот (выход 85%). В результате были получены кристаллические вещества — 3-нитро-2-циклогексенон и 3-нитро-2-цикlopентенон с общими выходами (начиная от эпоксимида) 65% и 62% соответственно.

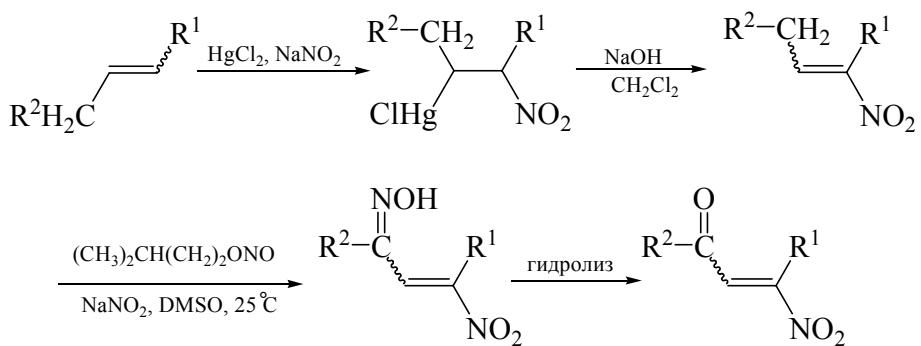
В приведенном методе синтеза очистку промежуточных и целевых продуктов удается осуществить только методом колоночной хроматографии на си-



ликагеле. Кроме того, по мнению индийских авторов Y. D. Vankar и A. Bawa [14], существенным недостатком методики [13] является необходимость использования 90% H_2O_2 для приготовления трифторпероксикусной кислоты, применяемой при окислении эпоксиоксима. С целью преодоления этой сложности Y. D. Vankar и A. Bawa [14] предложили более простой способ, который, однако, включает еще большее количество стадий.

Взаимодействием циклогексанона(гептанона) с этиленгликолем и бромом синтезируют соответствующие ацетали α -бромциклоалканонов, дегидрогалогенирование которых (при использовании *трет*-бутилата калия), приводит к ацеталим циклогексенона(гептенона). Далее получают нитроциклоалкилмеркураты (с выходами 40–48%), проводят отщепление гидрохлорида ртути под действием основания, приводящее к ацеталим 3-нитро-2-циклогексенона или гептенона с выходами 80% и 87%. Последующий гидролиз нитроацеталей 5% серной кислотой завершается образованием 3-нитро-2-циклогексенона или 3-нитро-2-цикlopентенона с выходами 95% и 87% соответственно.

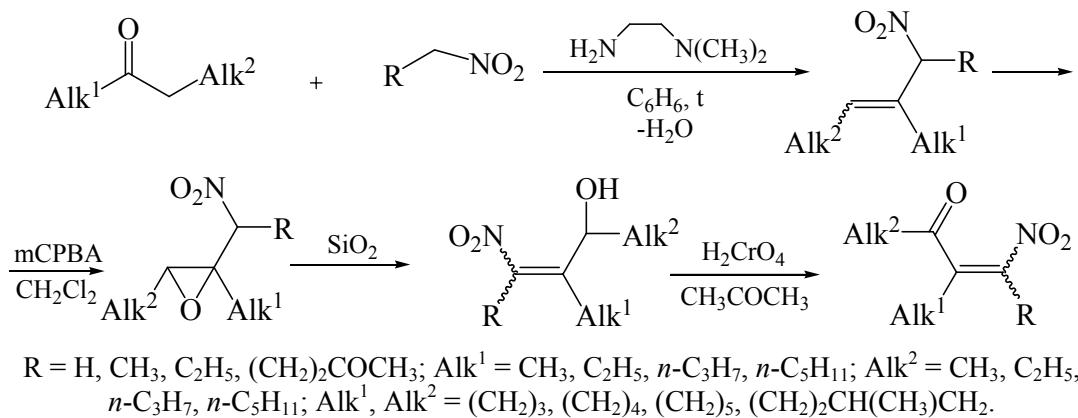
По аналогии с исследованиями Corey E. J. [13] и Vankar Y. D. [14] группа французских ученых [15] осуществила синтез нескольких представителей *ациклических 3-нитроалкенонов*.



В этой работе не приводятся ни описание эксперимента, ни данные о выходах полученных соединений. Представлена лишь общая схема синтеза и не указано, какие конкретные соединения были синтезированы. Однако авторы отмечают, что данная методика накладывает ограничения на некоторые субстраты (например, пентен-2 и гексен-2). Более того, довольно продолжительная стадия нитромеркурирования приводила к образованию многочисленных побочных трудноудаляемых продуктов, а гидролиз оксима было невозможно осуществить количественно.

Методика, предложенная B. Loubinoux и сотрудниками, позволяет получить *ациклические 3-нитроалкеноны* [15, 16] и *2-нитрометиленциклоалканоны* [17].

Она включает четыре стадии: 1) синтез аллильного нитроолефина путем конденсации кетона с нитроалканом; 2) окисление аллильного нитроолефина до нитроэпоксида; 3) раскрытие эпоксидного цикла на силикагеле, изопропилате алюминия, либо оксиде алюминия, приводящее к гидроксинитроалкену; 4) окисление гидроксинитроалкена под действием хлорохромата пиридина или хромовой кислоты.

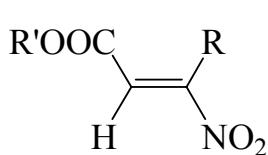


Получающиеся нитроалкеноны выделяются в виде смесей Е- и Z-изомеров, которые могут быть разделены методом колоночной хроматографии. Вместе с тем сочетание в молекулах этих веществ вицинально расположенных нитро- и карбонильной групп делает исключительно заманчивым изучение их химического поведения как активных объектов с конкурирующими реакционными центрами. Поэтому, несмотря на сложность методик получения, химия 3-нитроалкенонов продолжает развиваться.

Резюмируя сказанное, необходимо отметить, что количество работ по синтезу и свойствам 3-нитроалкенонов невелико. Отсутствуют и данные о повторении разработанных синтезов другими научными группами. Каждая из предложенных методик многостадийна, обладает определенными трудностями и ограничениями. Например, схемы, разработанные американскими [13] и индийскими [14] авторами, предполагают использование 90% H_2O_2 и HgCl_2 соответственно. Методика B. Loubinoux [15–17] требует использования дорогостоящих реагентов, а полученные вещества представляют собой масла, и их очистка осуществляется только с помощью колоночной хроматографии. Сравнительная оценка описанных в литературе способов синтеза указывает на то, что наиболее предпочтительной является предложенная А. Н. Несмияновым [11, 12] методика, так как она позволяет использовать относительно доступные исходные вещества и получать целевые продукты в кристаллическом виде.

Методы синтеза 3-нитроакриловой кислоты и её производных

Среди нитроалкенов, содержащих в вицинальном положении карбоксильную или алcoxикарбонильную группы, наиболее изучены 3-нитроакриловая кислота, её эфиры, а также этил-3-нитроакрилаты с алкильным или фенильным заместителем в *гем*-положении по отношению к нитрогруппе.

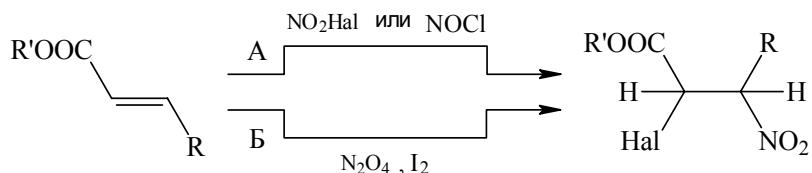


R' = H: R = H
R' = Me: R = H
R' = Et: R = H, Me, Et, *i*-Pr, Ph
R' = *t*-Bu: R = H
R' = PhCH₂; R = H

Получению этих соединений, в отличие от синтеза 3-нитроалкеноовых структур, посвящено значительно большее количество публикаций. Пути синтеза 3-нитроакриловой кислоты и её производных можно условно разделить на два варианта: 1) через 2-галоген-3-нитроалканоаты и их дегидрогалогенирование; 2) через 2-гидрокси-3-нитроалканоаты, их ацилирование и дезацилирование. Своебразной модификацией этих способов является получение 3-нитроалкеноатов однореакторным синтезом без выделения промежуточных продуктов.

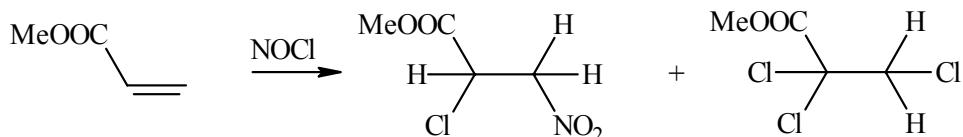
Получение 2-галоген-3-нитроалканоатов и их дегидрогалогенирование

В настоящее время для получения 2-галоген-3-нитроалканоатов и 2-галоген-3-нитроакриловой кислоты используются реакции нитрогалогенирования соответствующих производных непредельных кислот хлористым нитрозилом или хлористым нитрилом (путь А), а также путем взаимодействия тетраоксида диазота и молекулярного йода с непредельными эфирами (путь Б).

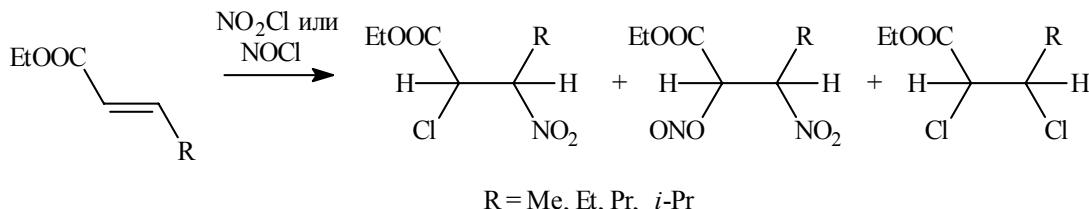


Осуществление взаимодействия акриловой кислоты или ее метилового эфира с нитрилхлоридом [18] при отсутствии растворителя позволило выделить соответствующие нитрохлорпроизводные с выходами 40 и 62%, а проведение этой реакции в среде хлороформа [19] незначительно повысило выходы до 65, 67%.

К. А. Оглоблин и В. П. Семёнов [20], изучая взаимодействие метилакрилата с хлористым нитрозилом, выделяли в качестве основных продуктов метиловый эфир 2-хлор-3-нитропропановой кислоты (выход 35%) и метиловый эфир 2,2,3-трихлорпропановой кислоты (выход 26%).



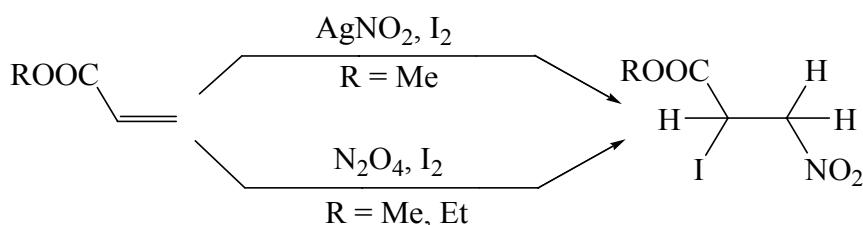
Японские авторы [21] при проведении реакции этил-2-алкеноатов с нитрилхлоридом или нитрозилхлоридом получали три типа продуктов: 2-хлор-3-нитробутаноат (выход 42%), 2-нитрито-3-нитробутаноат (выход авторы не указывают), 2,3-дихлорбутаноат (выход 18%).



В случае использования нитрозилхлорида выделены только два продукта: 2-хлор-3-нитробутаноат (выход 27%) и 2,3-дихлорбутаноат (выход 25%).

C. Shin с сотрудниками [22] осуществили взаимодействие этил-акрилата с двукратным избытком нитрозилхлорида. Выход этил-2-хлор-3-нитропропаноата составил 50%.

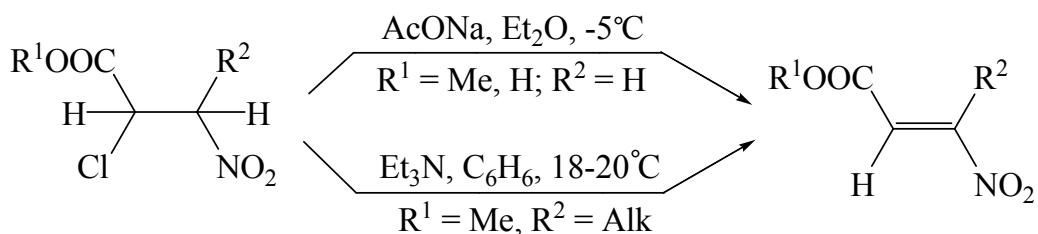
A. Hassner с сотрудниками [23] при изучении реакции метилового эфира акриловой кислоты с нитрилиодидом, который образовывался *in situ*, по реакции AgNO_2 и I_2 , получили маслообразный продукт коричневого цвета — предположительно метил-2-йод-3-нитропропаноат. Это масло было введено в дальнейшую реакцию дегидрогалогенирования без изучения его структуры.



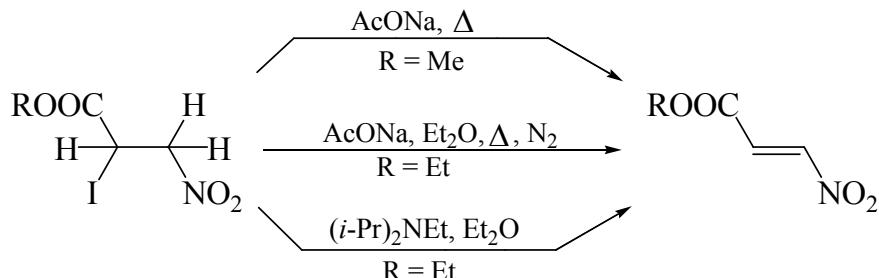
T. Stevens и W. Emmons [24] получили метил-2-йод-3-нитропропаноат действием тетраоксида диазота в атмосфере сухого азота на раствор йода и метил-3-нитроакрилата. Выход продукта составил 75%, причем при использовании избытка метил- и этил-акрилатов наблюдалось его увеличение до 98% [25, 26]. Авторами отмечается, что обработка реакционных растворов после завершения реакции должна проводиться при пониженных температурах для предотвращения разложения йоднитропроизводного с образованием молекулярного йода.

Для дегидрогалогенирования 2-галоген-3-нитроалканоатов в литературных источниках предлагается ряд реагентов основного характера: ацетат натрия, карбонат натрия, триэтиламин и др.

Так, H. Shechter с сотрудниками [18] получили 3-нитроакриловую кислоту и метил-3-нитроакрилат из соответствующих нитрохлорпроизводных, используя эквимольное количество ацетата натрия (выход 98% и 90% соответственно).



По данным работы [22], этилнитроакрилат получается с высоким выходом по аналогичной схеме при использовании двукратного избытка ацетата натрия. Применение для дегидрохлорирования вместо ацетата натрия пиридина, N,N-диэтиламилина снижает выход нитроакрилатов [18, 20–22].

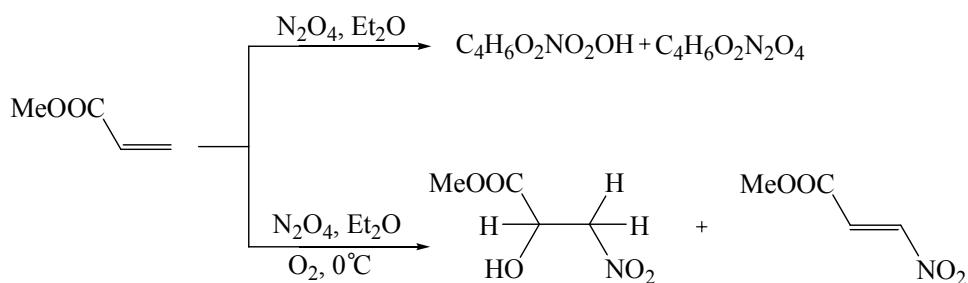


А. Хаснер с сотрудниками в работе [23] отмечают, что выход метил-3-нитроакрилата в реакции дегидройодирования метил-2-йод-3-нитропропионата увеличивается, если применять свежеплавленный ацетат натрия и кипятить смесь в течение 17 часов. Успешное протекание реакции дегидрогалогенирования при использовании не только ацетата натрия [23, 26], но и диизопропилэтиламина отмечается в работе М. Е. Bunnage с соавторами [27].

Получение 2-гидрокси-3-нитралканоатов, их ацилирование и дезацилирование

Для синтеза 2-гидрокси-3-нитралканоатов используются реакции нитрования непредельных эфиров, или конденсации нитроалканов с эфиром глиоксиловой кислоты с последующим декарбоксилированием дикарбоновых кислот.

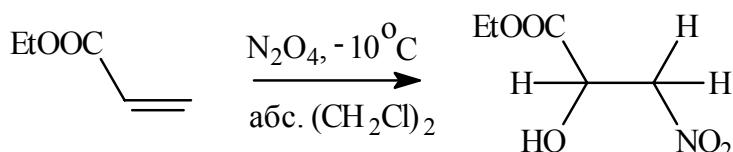
Еще в 1903 году И. В. Егоровым [28] была осуществлена реакция метилакрилата с тетраоксидом диазота, завершившаяся образованием смеси двух продуктов, для которых были определены брутто-формулы, соответствующие метил-2-гидрокси-3-нитропропаноату и метил-2,3-динитропропаноату.



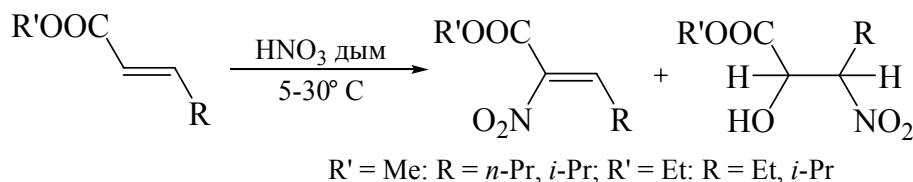
В 1953 году Н. Shechter с сотрудниками [29] в результате взаимодействия метил-акрилата с тетраоксидом диазота в присутствии кислорода в среде абсолютного эфира получили метил-2-гидрокси-3-нитропропаноат с выходом 27% и метил-3-нитроакрилат с выходом 13%. При этом авторы отмечают ряд факторов, способных снизить эффективность синтеза: 1) при использовании в качестве растворителя метанола или четыреххлористого углерода наблюдается значительное окисление реакционной смеси; 2) сильное разложение продуктов реакции происходит при замене мочевины, добавляемой для нейтрализации обра-

зующейся кислоты, на более сильные основания (бикарбонат натрия или пиридин); 3) если из эфирных экстрактов не удалять избыток тетраоксида диазота, то обнаруживается дигидрат щавелевой кислоты.

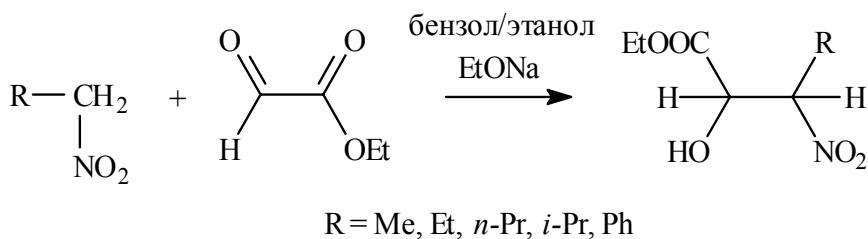
На основе литературных данных [29–31] сотрудниками кафедры органической химии РГПУ им. А. И. Герцена разработана методика получения этил-2-гидрокси-3-нитропропаноата путем нитрования этилового эфира акриловой кислоты тетраоксидом диазота в абсолютном дихлорэтане при охлаждении до -10°C , что привело к увеличению выхода нитроспирта с 27% [30] до 85% [32].



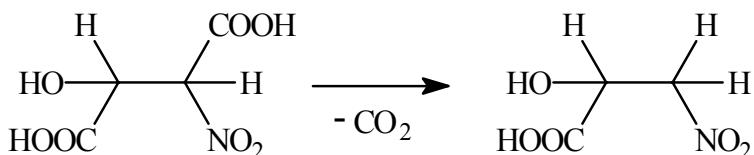
Взаимодействие эфиров α,β -ненасыщенных карбоновых кислот с дымящей азотной кислотой в отсутствии растворителя в течение нескольких часов в температурном интервале от 5 до 30°C приводит к образованию эфиров α -нитро- α,β -ненасыщенных кислот и эфиров α -гидрокси- β -нитроалканкарбоновых кислот с выходами от 18% до 39% [33]. При этом в случае взаимодействия дымящей азотной кислоты с метил-крутонатом образуется только метил- α -нитро-крутонат.



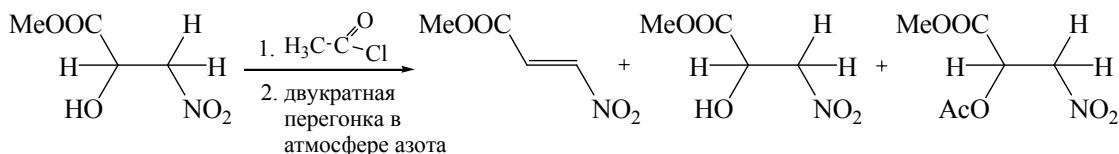
Группе японских авторов [21] удалось получить различные этил-3-алкил-2-гидрокси-3-нитропропаноаты с выходами 28–52%, а также этил-2-гидрокси-3-нитро-3-фенилпропаноат (выход 65%) путем конденсации соответствующих нитроалканов с этиловым эфиrom глиоксиловой кислоты.



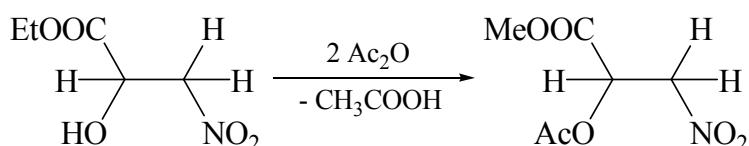
В 1904 году авторами работы [34] была получена 2-гидрокси-3-нитропропановая кислота в результате декарбоксилирования 2-гидрокси-3-нитро янтарной кислоты.



H. Shechter с сотрудниками [29], осуществляя ацилирование метил-2-гидрокси-3-нитропропаноата ацетилхлоридом при кипячении в течение 30 мин, выделили метил-3-нитроакрилат (выход 65%) и смесь 2-гидрокси-3-нитропропаноата с 2-ацетокси-3-нитропропаноатом.

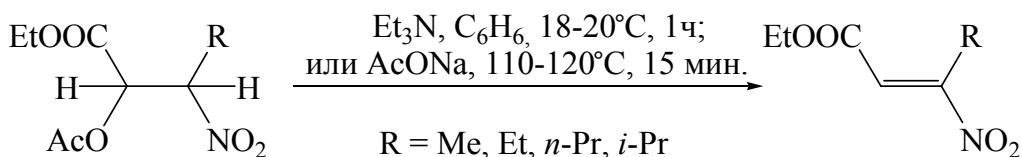


Японские авторы [21] получили этил-2-ацетокси-3-нитропропаноаты с выходами 75–92% путем кипячения этил-2-гидрокси-3-нитропропаноатов с двукратным избытком уксусного ангидрида в течение 1,5 часа.



Данные о реакции дезацилирования 2-ацетокси-3-нитропропаноатов под действием основных реагентов в литературе обнаружить не удалось; как было отмечено в работе H. Shechter [29], дезацилирование 2-ацетокси-3-нитропропаноата происходило уже при его перегонке.

Вместе с тем, имеются сведения о дезацилировании 2-ацетокси-3-алкил-3-нитропропаноатов, которое было проведено двумя способами: эквимолекулярным количеством триэтиламина в бензоле при комнатной температуре и выдержке 1 ч или катализитическим количеством ацетата натрия в отсутствии растворителя при 110–120 °С и выдержке 15 мин. В обоих случаях целевые продукты выделялись путем перегонки под вакуумом, однако если в первом случае выходы колебались в пределах 50–54%, то во втором — достигали 61–80% [21].



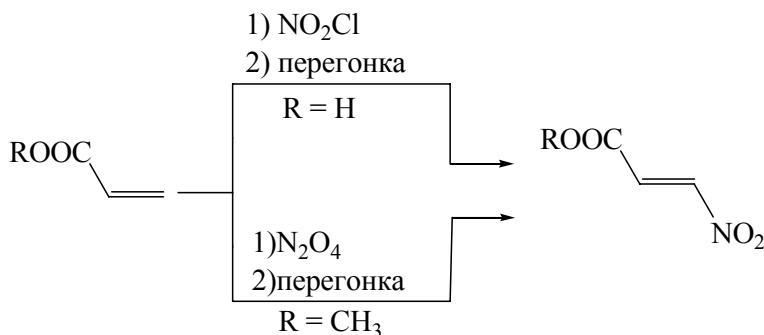
Исследование зависимости выхода 4-метил-3-нитропентеноата от природы используемого основания в реакции дезацилирования показало, что наиболее эффективным является гидрокарбонат натрия, применение которого позволяет получить целевой продукт с выходом 82% (см. табл.) [21].

Проведение реакции дезацилирования этил-2-ацетокси-3-нитропропаноата в присутствии катализитического количества карбоната натрия при нагревании на масляной бане в течение 15 мин позволило получить авторам работы [32] этил-3-нитропропеноат с выходом 65%.

Свообразной модификацией методов синтеза 3-нитроалкеноатов является их получение из соответствующих эфиров и непредельных кислот однореакторно без выделения промежуточных веществ.

Зависимость выхода 4-метил-3-нитропентеноата от природы катализатора при дезацилировании 2-ацетокси-4-метил-3-пентаноата

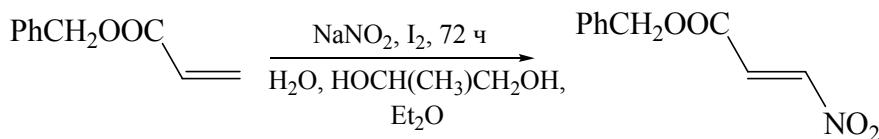
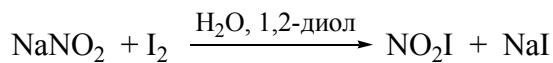
Условия реакции		Выход, %	Условия реакции		Выход, %
катализатор	температура, °C		катализатор	температура, °C	
—	110–120	0	Пиридин	110–120	50
Na ₂ CO ₃	110–120	49	Пиперидин	110–120	26
NaHCO ₃	110–120	82	C ₆ H ₅ NHCH ₃	110–120	8
CH ₃ COONa	110–120	71	C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	110–120	28
(C ₂ H ₅) ₃ N	80–90	71			



Так, в упоминавшейся выше работе [18] автор получил при взаимодействии нитрилхлорида с метилакрилатом сиропообразный продукт, который при вакуумной перегонке отщепляет хлороводород и превращается в 3-нитроакриловую кислоту с выходом 65–70%.

В более позднем исследовании [29] после обработки тетраоксидом диазота метилакрилата при перегонке продуктов нитрования, помимо 2-гидрокси-3-нитропропионата, был получен метил-3-нитроакрилат с выходом 13%.

Интересный метод получения сопряженных нитроалкенов, в том числе и бензил-3-нитроакрилата, без выделения промежуточных продуктов был предложен корейскими химиками [35]. Сущность метода состоит во взаимодействии нитрилиодида, образующегося *in situ* из нитрита натрия и йода, с бензилакрилатом. Реакция проводилась в смеси водного раствора пропиленгликоля с эфирным раствором акрилата при комнатной температуре в течение 72 ч в атмосфере азота. Выход бензил-3-нитроакрилата составил 82%.



Авторы предполагают, что высокие выходы нитроакрилатов связаны с применением диолов, так как 1,2-диолы способны образовывать гидраты в насыщенных водных растворах нитрита натрия и предотвращать образование йодноватистой кислоты, способствуя генерации нитрилиодида.

Приведенные примеры привлекательны одностадийностью. Однако этот сокращенный путь имеет и ряд недостатков. К ним относятся неустойчивость промежуточных нитрогалогенидов (нитройодидов) [26], значительное время проведения реакций [20, 22, 23, 28], необходимость предварительного получения нитрилхлорида или работа с газообразным нитрилхлоридом.

Путь синтеза через нитроспирт, его ацилирование и дезацилирование характеризуется многостадийностью и меньшими выходами продуктов, но эти недостатки в значительной мере компенсируются довольно высокой устойчивостью ацил-производных нитроспиртов, простотой аппаратурного оформления синтезов и сравнительно небольшим временем протекания реакций.

По сравнению с 3-нитроалкенонами, синтезу 3-нитропеноатов посвящено гораздо большее число публикаций. Разработанные методики неоднократно повторялись различными научными группами. Очевидно, что 3-нитропеноаты являются более доступными продуктами, что открывает возможности для систематических исследований химических свойств этих соединений, а также их использования в качестве синтонов для целенаправленного получения веществ с заданной структурой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Перекалин В. В., Сопова А. С., Липина Э. С. Непредельные нитросоединения. М.; Л., 1982.
2. Perekalin V. V., Lipina E. S., Berestovitskaya V. M., Efremov D. A. Nitroal-kenes. Conjugated Nitrocompounds. N.-Y.: J. Willey and Sons, 1994.
3. Barret G. M. Grabovski G. G. Conjugated Nitroalkenes: Versatile Intermediates in Organic Synthesis // Chem. Rev. 1986. Vol. 86. № 5. P. 751–762.
4. Barret G. M. Heterosubstituted Nitroalkenes in Synthesis // Chem. Soc. Rev. 1991. Vol. 20. P. 95–127.
5. Химия нитро- и нитрозогрупп / Под ред. Г. М. Фойера. М., 1972. Т. 1–2.
6. Новиков С. С., Швехгеймер В. А., Севастьянов В. В., Шляпочников В. А. // Химия алифатических и алициклических нитросоединений. М., 1974.
7. Ono N. The Nitro Group in organic synthesis. Organic Nitro Chem. Ser. New-York, 2001.
8. Машковский М. Д. Лекарственные средства: В 2 т. М., 14-е изд., 2002. Т. 1–2.
9. Солдатенков А. Т., Колядина Н. М., Шендрек И. В. Основы органической химии лекарственных веществ. М., 2003.
10. Smith L. I., Davis B. K. Cyclopropanes. XV. Action of Sodiomalonic Ester upon Two β -Nitro- α , β -unsaturated Ketones // J. Am. Chem. Soc. 1954. Vol. 76. № 5. P. 5376–5380.
11. Рыбинская М. И., Рыбин Л. В., Несмеянов А. Н. Синтез арил- β -нитровинилкетонов и реакции этих соединений с нуклеофильными реагентами // Изв. АН. СССР. Сер. хим. 1963. № 5. С. 899–906.
12. Несмеянов А. Н., Рыбинская М. И., Рыбин Л. В. О взаимодействии арил- β -нитровинилкетонов с анилином // Изв. АН. СССР. Сер. хим. 1965. № 8. С. 1382–1388.
13. Corey E. J., Estreicher H. 3-Nitrocycloalkenones, Synthesis and Use as Reverse Affinity Cycloalkynone Equivalents // Tetrahedron Letters. 1981. Vol. 22. P. 603–606.
14. Vankar Y. D., Bawa A. A Simple Synthesis of 3-Nitrocycloalkenones and Their Acetals // Synthetic Comm. 1985. Vol. 15. № 14. P. 1253–1256.
15. Schneider R., Gerardin Ph., Loubinoux B. Nouvelle voie d'accès aux β -nitroenones première préparation de β -nitroenones acycliques // Tetrahedron. 1993. Vol. 49. № 15. P. 3117–3124.

16. Schneider R., Gerardin Ph., Loubinoux B., Rihs Gr. Reactions of β -nitroenones with Thiophenol Synthesis of 5-Hydroxy-4-(Phenylthio)-2-Isoxazoline 2-Oxides // Tetrahedron. 1995. Vol. 51 № 17. P. 4997–5010.
17. Boelle J., Schneider R., Gerardin Ph., Loubinoux B. Synthesis of 2-(1-Nitroalkylidene)-cycloalkanones // Synth. Comm. 1993. Vol. 23. № 18. P. 2563–2570.
18. Shechter H., Conrad F., Daulton A. L., Kaplan R. B. Orientation in reactions of nitryl chloride and acrylic systems // J. Am. Chem. Soc. 1952. Vol. 74. № 12. P. 3052–3056.
19. Новиков С. С., Швехгеймер Г. А., Пятаков Н. Ф. Присоединение хлористого нитрила к акриловой и метакриловой кислотам и их производным // Изв. АН. СССР. Сер. хим. 1961. № 5. С. 914–915.
20. Оглоблин К. А., Семенов В. П. Взаимодействие хлористого нирозила с ненасыщенными соединениями. XXIV. Реакция с метиловым эфиром и нитрилом акриловой кислоты // ЖОрХ. 1965. Т. 1. Вып. 8. С. 361–364.
21. Shin C., Jonezawa J., Narukawa H., Nanjo K., Joshimura J. Studies on Nitro Carboxylic Acids. II Synthesis of α,β -Unsaturated β -Nitro Carboxylic Esters // Bull. Chem. Soc. Japan. 1972. Vol. 45. № 12. P. 3595–3598.
22. Shin C., Yamaura M., Inui E., Ishida Y., Yoshimura J. α,β -Unsaturated Carboxylic Acid Derivatives XVI Synthesis and Configuration of Diels-Alder Adducts from Ethyl 3-Nitro-2-alenoate and 1,3-Butadiene // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1978. Vol. 51. № 9. P. 2618–2621.
23. Hassner A., Kropp J. E., Kent G. J. Addition of nitryl Iodide to Olefins // J. Org. Chem. 1969. Vol. 34. № 9. P. 2628–2632.
24. Stevens T. E., Emmons W. D. The reaction of Dinitrogen teroxide and Iodine with Olefins and Acetylenes // J. Am. Chem. Soc. 1958. Vol. 20. № 2. P. 338–340.
25. McMurry J. E., Musser J. H. Ethyl (E)-3-Nitroacrylate // Org. Synth. 1977. Vol. 56. P. 65–68.
26. McMurry J. E., Musser J. H., Fleming I., Fortunak J., Nubling C. Methyl (E)-3-Nitroacrylate // Org. Synth. 1988. Coll. Vol. 6. P. 799.
27. Bunnage M. E., Ganesh T., Masesane I. B., Orton D., Steel P. G. Asymmetric Synthesis of the Putative Structure of (-)-Oryzoxymycin // Org. Lett. 2003. Vol. 5. № 3. P. 239–242.
28. Егоров И. В. Действие азотноватой окиси на непредельные кислоты ряда $C_nH_{2n-2}O_2$ // Журнал русского физико-химического общества. 1903. Т. 35. С. 358–375.
29. Shechter H., Conrad F. Orientation in reactions of Dinitrogen Tetroxide and Methyl Acrylate // J. Am. Chem. Soc. 1953. Vol. 75. № 15. P. 5610–5613.
30. Николаева А. Д., Камай Г. Х., Николаев В. С., Булидорова Т. И., Сидоров Н. Е., Воронова М. Г. Способ получения α -окси- β -нитропропионовой кислоты // Откр. изобрет. 1972. № 9. С. 223. А. С. № 228013.
31. Жидкова Л. А., Баранов Г. М., Мастрюкова Т. А., Перекалин В. В. Нитрование алкенилфосфонатов тетраокисью азота // Изв. АН СССР. 1977. Вып. 12. С. 2787–2788.
32. Саркисян З. М. Структурнооднотипные 2-нитроэтилфосфонат, 3-нитроакрилат и их бромпроизводные в реакциях с индолом и его замещенными: Дис. ... канд. хим. наук: 02.0003. СПб., 2004.
33. Shin C., Masaki M., Ohta M. The Synthesis and Reactions of α,β -Unsaturated α -Nitrocarboxylic Esters // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1970. Vol. 43. P. 3219–3223.
34. Hill H. B., Black O. F. On the Action of Potassic Nitrite on Mucobromic Esters // Am. Chem. J. 1904. Vol. 32. № 3. P. 231.
35. Jew S., Kim H., Cho Y., Cook C. A Practical Preparations of Conjugated Nitroalkenes // Chem. Lett. 1986. P. 1747–1748.