

---

# ХИМИЯ

---

*В. М. 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, алкоксикарбонильную 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  $\beta$ -аминокислот, для конструирования гетероциклических структур, обладающих потенциально биологически активными свойствами [8, 9].

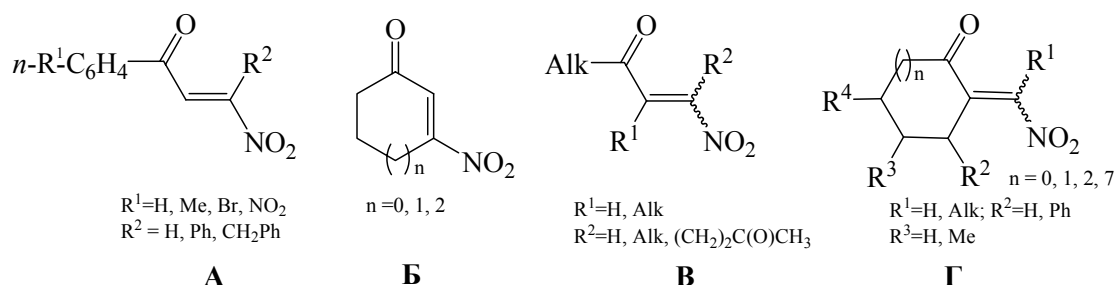
Настоящий обзор посвящен обобщению и систематизации литературных данных по методам синтеза представителей функционализированных нитроал-

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

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

### Методы синтеза 3-нитроалкенонов

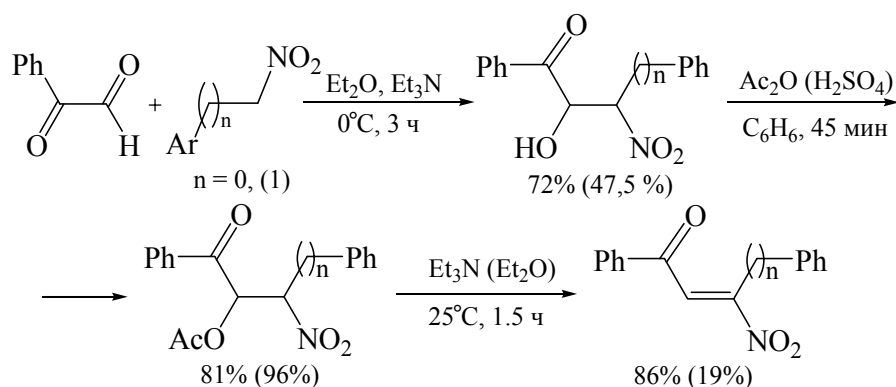
Представленные в литературе 3-нитроалкеноны можно условно разделить на четыре основные группы: **А)** 1-арил-3-нитропропеноны [10–12], **Б)** 3-нитроциклоалкеноны, обладающие жестко фиксированной *s-транс*-конфигурацией [13, 14], **В)** ациклические 3-нитроалкеноны [15, 16], **Г)** *s-цис*-фиксированные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



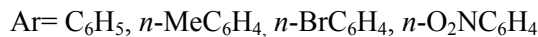
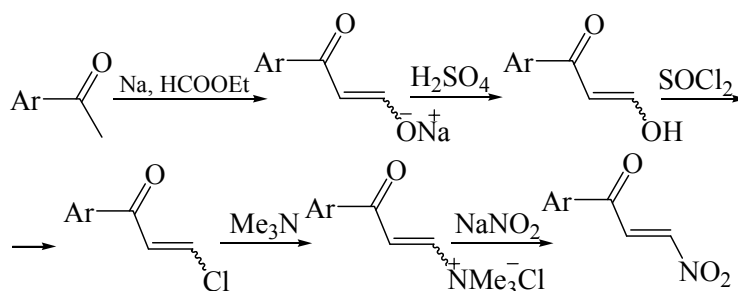
К настоящему времени в литературе описаны четыре методики синтеза 3-нитроалкеноновых структур, каждая из которых имеет свой диапазон синтетических возможностей и обладает определенными ограничениями.

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 В. К. 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 триэтиламинном 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. Несмеянова синтезирован ряд 1-арил-3-нитропропенонов, отличающихся заместителями в *para*-положении бензольного кольца (H, CH<sub>3</sub>, Br, NO<sub>2</sub>) [11, 12].

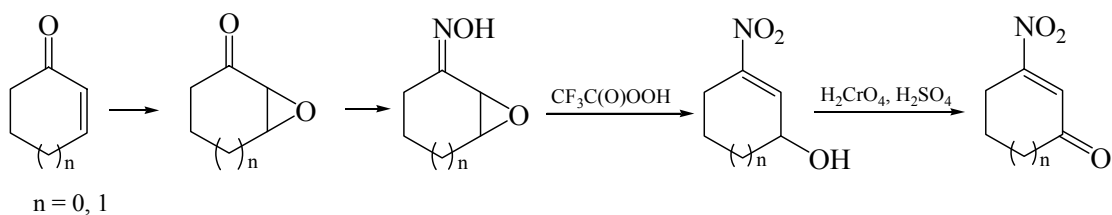


Разработанная методика включает несколько последовательных стадий:

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

Е. J. Corey и Н. Estreicher предложили схему синтеза *циклических 3-нитроалкенонов* [13]. Методика включает следующие стадии: 1) окисление 2-циклогексенона (пентенона) до соответствующего эпоксида; 2) синтез циклического эпоксида; 3) окисление эпоксиоксида трифторпероксиуксусной 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-циклопентенон с общими выходами (начиная от эпоксилов) 65% и 62% соответственно.

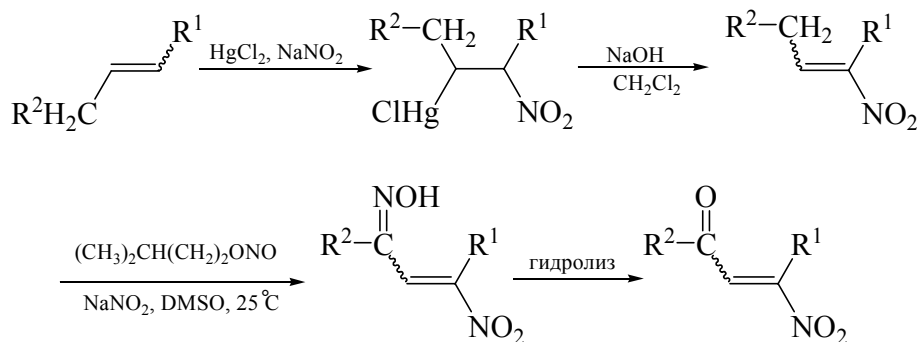
В приведенном методе синтеза очистку промежуточных и целевых продуктов удается осуществить только методом колоночной хроматографии на си-



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

Взаимодействием циклогексанона(гептанона) с этиленгликолем и бромом синтезируют соответствующие ацетали  $\alpha$ -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-циклопентенона с выходами 95% и 87% соответственно.

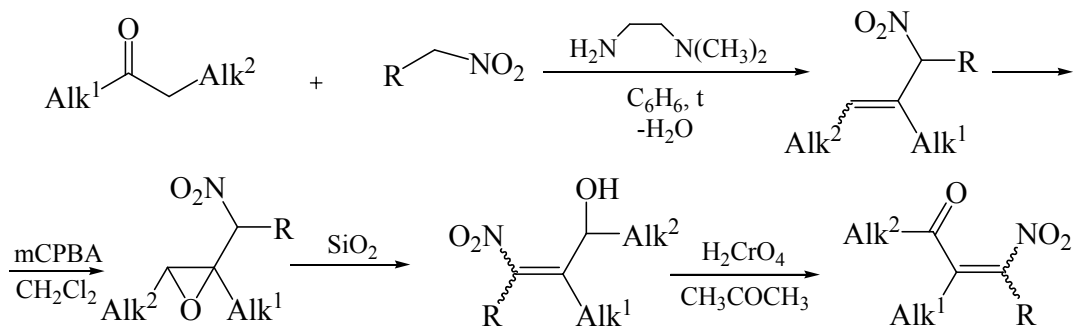
По аналогии с исследованиями Corey E. J. [13] и Vankar Y. D. [14] группа французских ученых [15] осуществила синтез нескольких представителей *ациклических 3-нитроалкенонов*.



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 В. Loubinoux и сотрудниками, позволяет получить *ациклические 3-нитроалкеноны* [15, 16] и *2-нитрометиленциклоалканы* [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, изопропила-те алюминия, либо оксиде алюминия, приводящее к гидроксинитроалкену; 4) окисление гидроксинитроалкена под действием хлорохромата пиридина или хромовой кислоты.



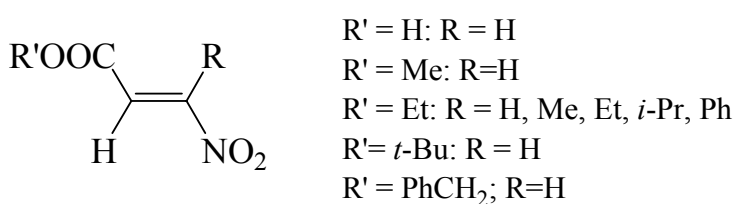
R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>; Alk<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>; Alk<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>; Alk<sup>1</sup>, Alk<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>.

Получающиеся нитроалкеноны выделяются в виде смесей E- и Z-изомеров, которые могут быть разделены методом колоночной хроматографии. Вместе с тем сочетание в молекулах этих веществ vicinally 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и HgCl<sub>2</sub> соответственно. Методика В. 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. Несмеяновым [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

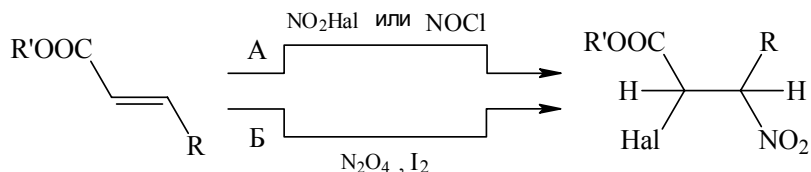
Среди нитроалкенов, содержащих в vicinally положении карбоксильную или алкоксикарбонильную группы, наиболее изучены 3-нитроакриловая кислота, её эфиры, а также этил-3-нитроакрилаты с алкильным или фенильным заместителем в *gem*-положении по отношению к нитрогруппе.



Получению этих соединений, в отличие от синтеза 3-нитроалкеноновых 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. Своеобразной модификацией этих способов является получение 3-нитроалкеноатов одnoreакторным синтезом без выделения промежуточных продуктов.

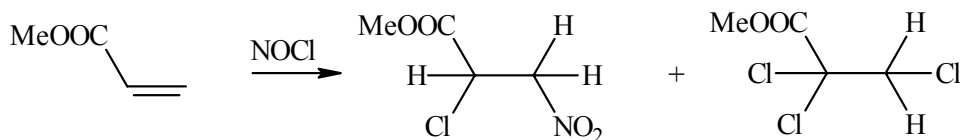
### Получение 2-галоген-3-нитроалканоатов и их дегидрогалогенирование

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

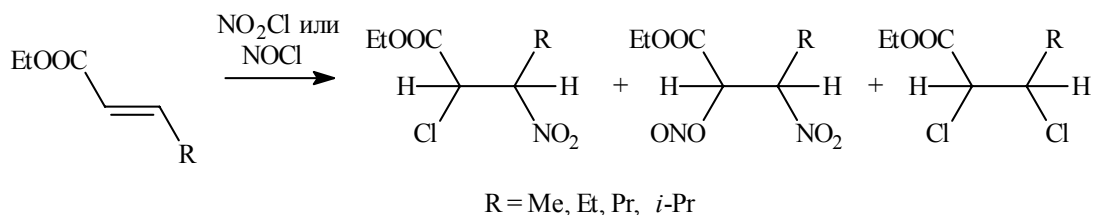


Осуществление взаимодействия акриловой кислоты или ее метилового эфира с нитрилхлоридом [18] при отсутствии растворителя позволило выделить соответствующие нитрохлорпроизводные с выходами 40 и 62%, а проведение этой реакции в среде хлороформа [19] незначительно повысило выходы до 65, 67%.

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



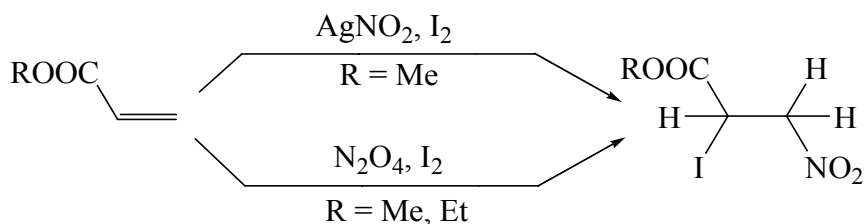
Японские авторы [21] при проведении реакции этил-2-алкеноатов с нитрилхлоридом или нитрозилхлоридом получали три типа продуктов: 2-хлор-3-нитробутаноат (выход 42%), 2-нитрито-3-нитробутаноат (выход авторы не указывают), 2,3-дихлорбутаноат (выход 18%).



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

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

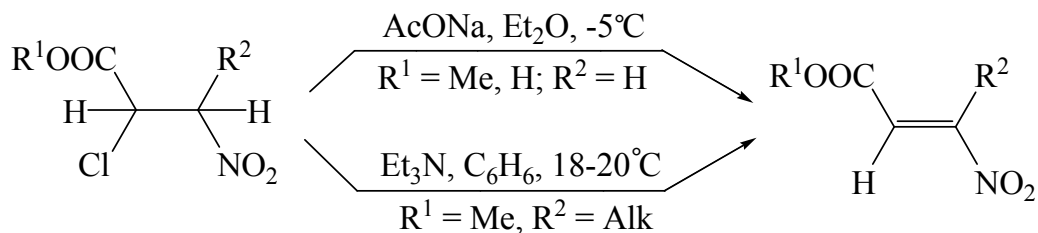
А. Hassner с сотрудниками [23] при изучении реакции метилового эфира акриловой кислоты с нитрилйодидом, который образовывался *in situ*, по реакции  $\text{AgNO}_2$  и  $\text{I}_2$ , получили маслообразный продукт коричневого цвета — предположительно метил-2-йод-3-нитропропаноат. Это масло было введено в дальнейшую реакцию дегидрогалогенирования без изучения его структуры.



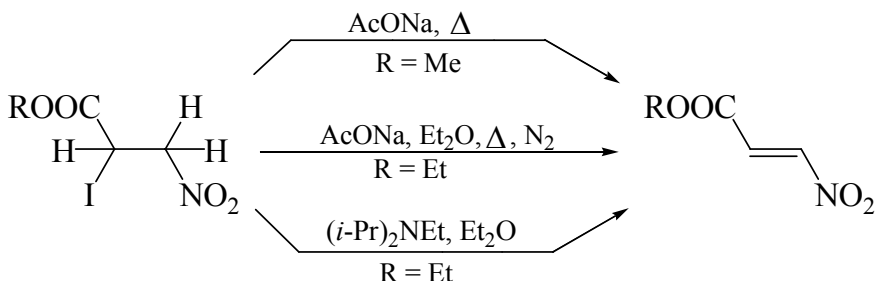
Т. Stevens и W. Emmons [24] получили метил-2-йод-3-нитропропаноат действием тетраоксида азота в атмосфере сухого азота на раствор йода и метил-3-нитроакрилата. Выход продукта составил 75%, причем при использовании избытка метил- и этил-акрилатов наблюдалось его увеличение до 98% [25, 26]. Авторами отмечается, 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, Н. 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-диэтиланилина, триэтиламина снижает выход нитроакрилатов [18, 20–22].

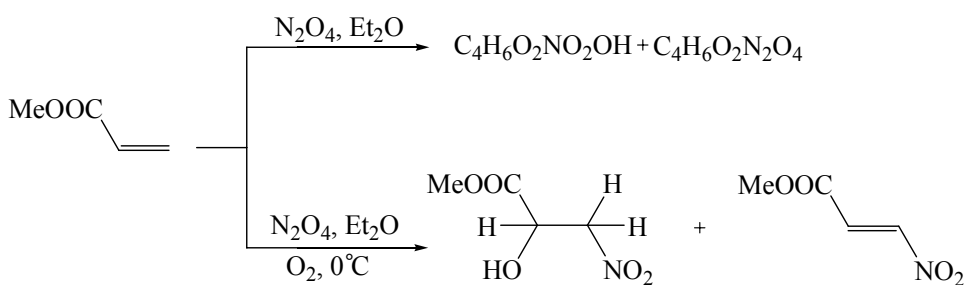


А. Хаснер с сотрудниками в работе [23] отмечают, что выход метил-3-нитроакрилата в реакции дегидрохлорирования метил-2-йод-3-нитропропионата увеличивается, если применять свежеплавленный ацетат натрия и кипятить смесь в течение 17 часов. Успешное протекание реакции дегидрогалогенирования при использовании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

**Получение 2-гидрокси-3-нитроалканоев,  
их ацилирование и деацилирование**

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

Еще в 1903 году И. В. Егоровым [28] была осуществлена реакция метил-акрилата 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.

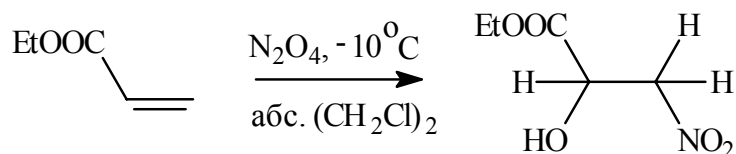


В 1953 году Н. Shechter с сотрудниками [29] в результате взаимодействия метил-акрилата с тетраоксидом диазота в присутствии кислорода в среде абсолютного эфира получили метил-2-гидрокси-3-нитропропаноат с выходом 27% и метил-3-нитроакрилат с выходом 13%. При этом авторы отмечают ряд факторов, способных 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-

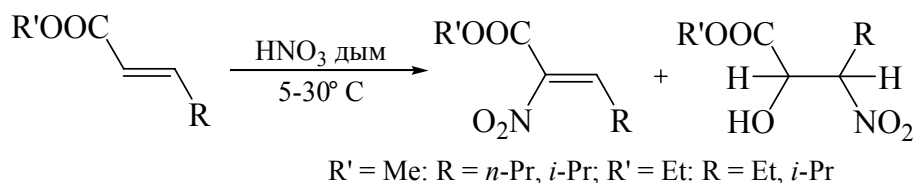


зующейся кислоты, на более сильные основания (бикарбонат натрия или пиридин); 3) если из эфирных экстрактов не удалять избыток тетраоксида азота, то обнаруживается дигидрат щавелевой кислоты.

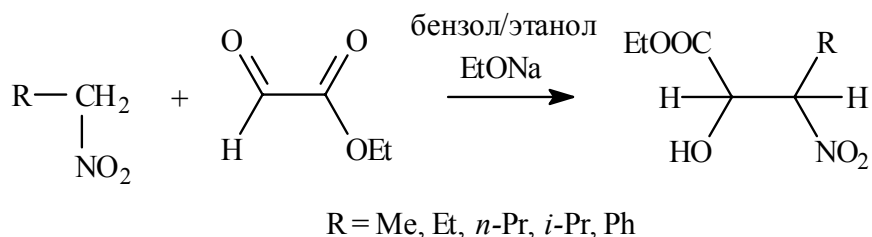
На основе литературных данных [29–31] сотрудниками кафедры органической химии РГПУ им. А. И. Герцена разработана методика получения этил-2-гидрокси-3-нитропропаноата путем нитрования этилового эфира акриловой кислоты тетраоксидом азота в абсолютном дихлорэтане при охлаждении до  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$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



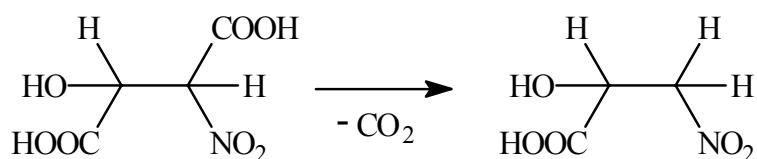
Взаимодействие эфиров  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбоновых кислот с дымящей азотной кислотой в отсутствие растворителя в течение нескольких часов в температурном интервале от  $5$  до  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к образованию эфиров  $\alpha$ -нитро- $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кислот и эфиров  $\alpha$ -гидрокси- $\beta$ -нитроалканкарбоновых кислот с выходами от 18% до 39% [33]. При этом в случае взаимодействия дымящей азотной кислоты с метил-кротонатом образуется только метил- $\alpha$ -нитро-кротонат.



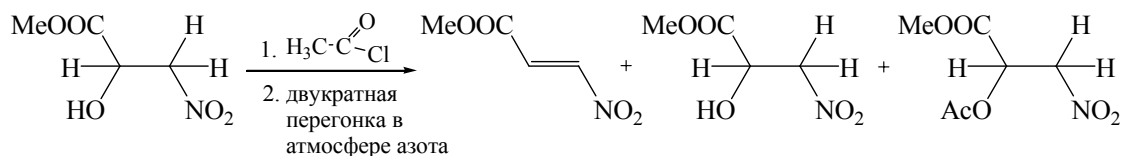
Группе японских авторов [21] удалось получить различные этил-3-алкил-2-гидрокси-3-нитропропаноаты с выходами 28-52%, а также этил-2-гидрокси-3-нитро-3-фенилпропаноат (выход 65%) путем конденсации соответствующих нитроалканов с этиловым эфиром глиоксильной кислоты.



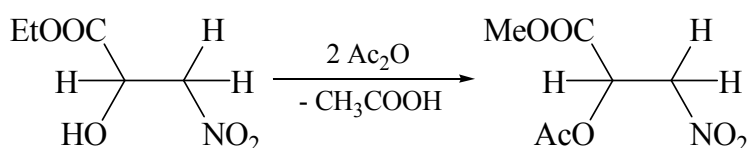
В 1904 году авторами работы [34] была получена 2-гидрокси-3-нитропропановая кислота в результате декарбоксилирования 2-гидрокси-3-нитроянтарной кислоты.



Н. 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.

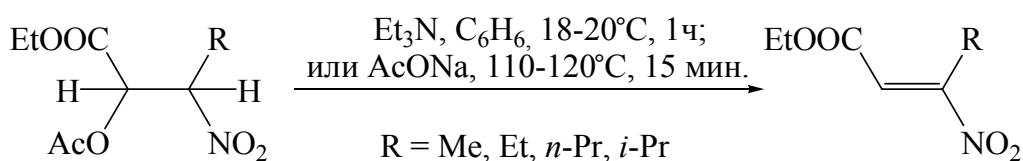


Японские авторы [21] получили этил-2-ацетокси-3-нитропропаноаты с выходами 75–92% путем кипячения этил-2-гидрокси-3-нитропропаноатов с двукратным избытком уксусного ангидрида в течение 1,5 часа.



Данные о реакции дезацилирования 2-ацетокси-3-нитропропаноатов под действием основных реагентов в литературе обнаружить не удалось; как было отмечено в работе Н. 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 каталитическим количеством ацетата натрия в отсутствие 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].



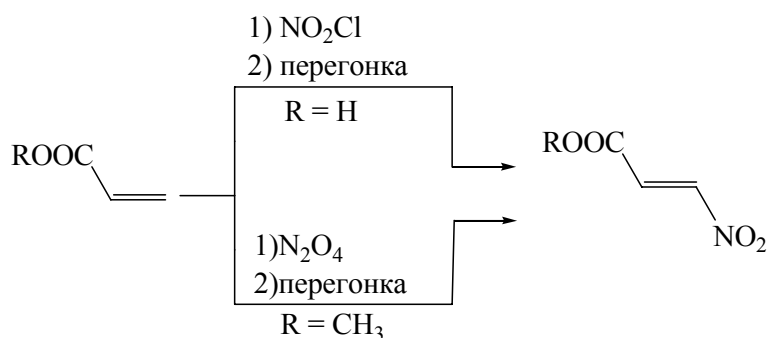
Исследование зависимости выхода 4-метил-3-нитропентеноата от природы используемого основания в реакции дезацилирования показало, что наиболее эффективным является гидрокарбонат натрия, применение которого позволяет получить целевой продукт с выходом 82% (см. табл.) [21].

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

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

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

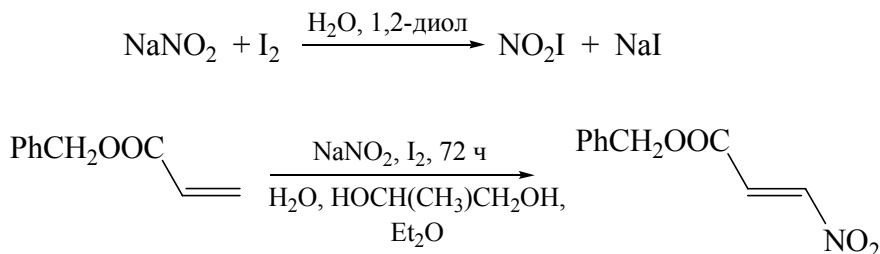
Условия реакции		Выход, %	Условия реакции		Выход, %
катализатор	температура, °C		катализатор	температура, °C	
—	110–120	0	Пиридин	110–120	50
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110–120	49	Пиперидин	110–120	26
NaHCO <sub>3</sub>	110–120	82	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHCH <sub>3</sub>	110–120	8
CH <sub>3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

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 аппаратного оформления синтезов и сравнительно небольшим временем протекания реакций.

По сравнению с 3-нитроалкенами, синтезу 3-нитропеноатов посвящено гораздо большее число публикаций. Разработанные методики неоднократно повторялись различными научными группами. Очевидно, что 3-нитропропеноаты 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. Nitroalkenes. 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., Шендрик И. В. Основы органической химии лекарственных веществ. М., 2003.
10. Smith L. I., Davis B. K. Cyclopropanes. XV. Action of Sodiomalonic Ester upon Two  $\beta$ -Nitro- $\alpha,\beta$ -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- $\beta$ -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- $\beta$ -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  $\beta$ -nitroenones première preparation de  $\beta$ -nitroenones acycliques // Tetrahedron. 1993. Vol. 49. № 15. P. 3117–3124.

16. *Schneider R., Gerardin Ph., Loubinoux B., Rihs Gr.* Reactions of  $\beta$ -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 нитрозила 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  $\alpha,\beta$ -Unsaturated  $\beta$ -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.*  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carboxylic Acid Derivatives XVI Synthesis and Configuration of Diels-Alder Adducts from Ethyl 3-Nitro-2-alkenoate 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 tetroxide and Iodine with Olefins and Acetylenes // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80. № 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 азотной 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  $\alpha$ -окси- $\beta$ -нитропропионовой кислоты // *Откр. изобрет.* 1972. № 9. С. 223. А. С. № 228013.
31. *Жидкова Л. А., Баранов Г. М., Мاستрюкова 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  $\alpha,\beta$ -Unsaturated  $\alpha$ -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.