

УДК 547.234 + 541.60 : 547.339.3

N-НИТРЕНЫ

Б. В. Иоффе и М. А. Кузнецов

В статье дается исчерпывающая сводка сведений о нестойких промежуточных частицах $RR'N-\ddot{N}$, содержащих атом азота с незавершенной электронной оболочкой, связанный с другим атомом азота. Эти частицы аналогичны аминокарбенам, они играют большую роль в химии органических производных гидразина. Систематизируются реакции, в которых постулировано образование N-нитренов, и рассмотрены пути их дальнейших превращений с отщеплением азота, изомеризацией или присоединением к другим реагентам.

В обзор включены работы, имеющие отношение к химии N-нитренов, вышедшие до середины 1971 г.

Библиография — 145 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	241
II. Получение N-нитренов	244
III. Реакции N-нитренов	251

I. ВВЕДЕНИЕ

Успехи химии карбенов за последние десятилетия способствовали повышению интереса к их аналогам, содержащим атомы с незавершенными секстетными электронными оболочками, в том числе к реакционноспособным промежуточным соединениям формально одновалентного азота $R-\ddot{N}$ — так называемым нитренам (см. обзоры¹⁻⁵ и недавно вышедшую монографию⁶).

Среди нитренов особое место занимают лабильные соединения, «секстетный» атом азота которых связан с другим атомом азота:



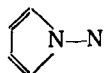
Соединения типа (I) называют N-нитренами или аминонитренами, в отличие от C-нитренов и O-нитренов, содержащих соответственно связи C—N и O—N. Для структур (I) в литературе предлагали также термины: диазены, азены, азалены, азамины¹. «Диазенами» называют теперь монозамещенные производные диимида $R-N=NH$, что может привести к недоразумениям. Остальные названия распространения не получили.

Мы будем пользоваться терминами «N-нитрены» и «аминонитрены» как равноценными, указывая в названии радикалы R и R' (I):

H_2N-N	аминонитрен
$(CH_3)_2N-N$	диметиламинонитрен
C_6H_5NH-N	фениламинонитрен и т. д.

В более сложных случаях, когда центральный атом азота аминонитрена включен в кольцо, целесообразно пользоваться названиями соответ-

ствующих гетероциклических радикалов, например:



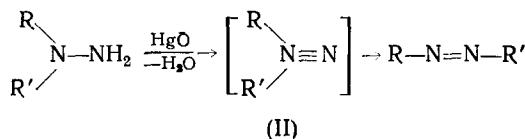
N-пиррилнитрен

Все возрастающее число фактов свидетельствует о том, что N-нитрены играют выдающуюся роль в химии органических производных гидразина. Хотя существование этих очень нестабильных промежуточных соединений во многих случаях допускается лишь предположительно, представления об аминонитренах позволяют понять многочисленные превращения гидразинов, применяемые в производстве синтетических материалов, лекарственных препаратов и в сельском хозяйстве. Предположение о промежуточном возникновении N-нитреноов дает возможность выявить общие закономерности реакций, казалось бы совершенно различных, открывает перспективы прогнозов, полезных аналогий и обобщений. Без систематизации представлений об N-нитренах становится невозможным изучение и дальнейшее развитие органической химии гидразина.

Содержащиеся в обзора по нитренам краткие сведения об N-нитренах¹⁻⁵, а также посвященные им разделы монографии⁷ недостаточны и неполны. Обстоятельная статья Лемала об аминонитренах в книге⁶, вышедшей уже по завершении этого обзора, охватывает литературу только до начала 1969 г.

* * *

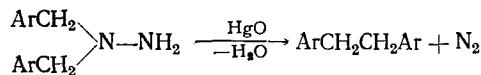
Первое предположение о существовании неустойчивых промежуточных соединений с атомом азота, связанным только с другим атомом азота, появились еще в конце XIX в. в связи с необходимостью объяснить аномальный ход реакций окисления некоторых гидразинов. Выделив при окислении 1-аллил-1-фенил- и 1-аллил-1-*p*-толилгидразина окисью ртути вместо обычно получавшихся в таких условиях тетразенов азосоединения, Михаэлис и Люксембург⁸ объяснили образование их перегруппировкой первичного продукта необычной структуры (II):



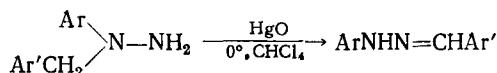
где $\text{R}=\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$, *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

Формула (II) с точки зрения современной электронной теории невозможна и в сущности изображает N-нитрен (I).

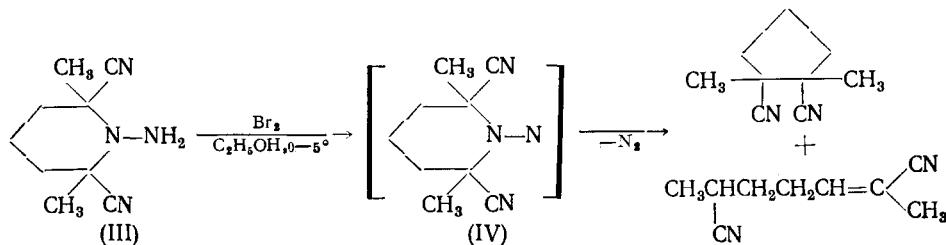
При окислении дибензилгидразинов окисью ртути были найдены совершенно иные аномальные продукты; при этом выделялся азот и получались углеводороды:



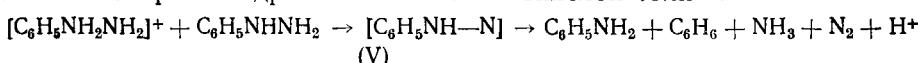
Эта реакция идет столь гладко, что в дальнейшем ее использовали для синтеза производных дибензила (реакция Буша — Вайсса)¹⁰⁻¹². Замена одного из бензильных радикалов на арильный приводит, однако, к образованию арилгидразонов (или смесей их с тетразенами)¹³:



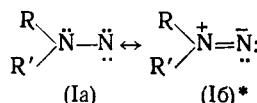
Позднее установлено, что реакция Буша — Вайсса идет не только с бензилгидразинами: при окислении циклического гидразина (III) бромом выделяется азот и получается смесь динитрилов, которые, по мнению авторов¹⁴⁻¹⁷, являются продуктами разложения промежуточно образующегося N-нитрена (IV):



Гипотетическое соединение с «секстетным» атомом азота (V) рассматривали в качестве промежуточного и в схеме термического разложения смеси фенилгидразина и его солянокислой соли¹⁸:



С 1950-х годов предположения о существовании подобных промежуточных частиц все чаще стали появляться в работах по химии гидразинов. Считали, что из-за наличия в этих соединениях неподеленной электронной пары на центральном атоме азота возможна мезомерия (Ia—Ib):



Высказывалось мнение, что мезомерия может повлечь за собой стабилизацию и увеличение времени жизни N-нитренов по сравнению с С-нитренами или с карбенами (см.⁷, стр. 106). Однако до последнего времени не было никаких данных об электронной структуре N-нитренов и об относительной роли структур (Ia) и (Ib). Лишь в 1970 г. выполнены расчеты строения ряда простейших N-нитренов и их аналогов¹⁹ методом MO ЛКАО при полном пренебрежении дифференциальным перекрыванием с учетом всех валентных электронов (метод CNDO/2²⁰⁻²²). Расчеты эти показали, что сам аминонитрен $\text{H}_2\text{N}-\text{N}$ должен иметь плоскую конфигурацию с длиной связи N—N 1,25 Å, т. е. меньшей, чем длина связи N—N в гидразине (1,46 Å), но большей, чем длина связи N=N в димииде (1,2 Å) **. «Секстетный» атом азота аминонитрена несет довольно значительный отрицательный заряд (−0,217). У ближайших гомологов аминонитрена отрицательный заряд на концевом атоме азота немного увеличен вследствие положительного индуктивного эффекта алкильных заместителей.

Н-Нитрены, в которых неподеленная электронная пара центрального атома азота участвует в сопряжении с заместителями, обнаруживаются

* Этую мезомерную форму можно признать современным изображением предлагавшейся еще Михазисом⁸ структуры (II), в то время как (Ia) есть уточненное общее выражение структур типа (V).

** Интересно, что при электронографическом изучении соединения N_2F_2 , полученного при разложении FN_3 , найдено²³, что кривые интенсивности могут соответствовать плоской молекуле вида

обратный эффект — некоторое, хотя и малое, уменьшение отрицательного заряда на концевом атоме азота — 0,216 для N-пиррilonитрена и — 0,204 для фениламинонитрена.

Заселенности π -АО концевого атома азота в аминонитрене и в его ближайших гомологах составляют 0,47—0,49, а порядки π -связей между атомами азота — 0,81—0,84.

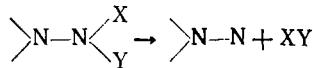
Эти данные получены в предположении, что основное состояние аминонитренов синглетное. Такое предположение согласуется с данными о стереохимии присоединения некоторых аминонитренов по двойной связи.

Сравнительно большой вклад полярной структуры (Iб), достигающий десятков процентов, является существенной особенностью электронной структуры N-нитренов, отличающей их от C-нитренов и от типичных карбенов. Электрофильные свойства, характерные для карбенов и связанные с наличием незавершенной электронной оболочки, у N-нитренов могут быть слабо выражены и даже маскированы отчетливыми проявлениями нуклеофильности отрицательно заряженного концевого атома азота с высокой заселенностью π -АО. В этом отношении ближайшими аналогами N-нитренов надо, по-видимому, считать не C-нитрены, а так называемые «нуклеофильные карбены», в частности малоизученные аминокарбены.

Другой структурной особенностью N-нитренов, накладывающей специфический отпечаток на их реакции, является наличие связи азот — азот. Малая энергия этой связи в сочетании с типичной для многих производных гидразина тенденцией к распаду с образованием исключительно прочной молекулы азота приводит к тому, что в химии N-нитренов весьма важную роль играют реакции разложения, не свойственные карбенам.

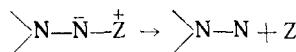
II. ПОЛУЧЕНИЕ N-НИТРЕНОВ

Довольно многочисленные реакции, для которых постулировано образование N-нитренов на промежуточных стадиях, можно разделить на две группы. Одну из них составляют реакции образования и разложения несимметрично замещенных производных гидразина, включающие (по крайней мере формально) α -элиминирование по схеме:



Сюда относятся окисление 1,1-дизамещенных гидразинов бромом в кислотной среде ($\text{XY} = \text{HBr}$), щелочное расщепление гидразидов сульфокислот и термолиз их N-натриевых производных ($\text{XY} = \text{NaSO}_2\text{P}$), а также неполное восстановление N-нитрозаминов в щелочной среде ($\text{X} = \text{OH}$, $\text{Y} = \text{H}$), озонолиз гидразонов и взаимодействие вторичных аминов с дифторамином HNF_2 , когда источники нитренов — нестойкие производные гидразина — образуются на первых стадиях процессов.

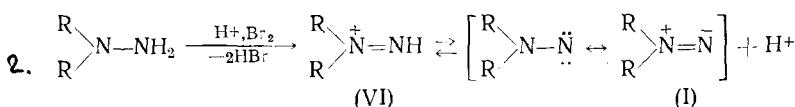
К другой, менее обширной группе способов получения N-нитренов следует отнести процессы распада некоторых производных гидразина, содержащих фрагмент $>\text{N}-\text{N}-\text{Z}^+$:



По этой схеме разлагаются N-азидосоединения ($\text{Z} = \text{N}_2$) и сульфоксимины ($\text{Z} = \text{R}_2\text{SO}$).

1. Образование N-нитренов в реакциях окисления

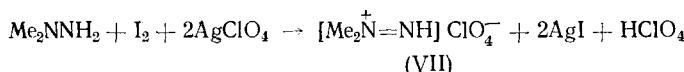
Первое доказательство образования N-нитренов в реакциях окисления получено Сак-Брайдом и Крузе²⁴. При окислении простейших 1,1-дигидразинов галогенами или галогенатами щелочных металлов в сильнокислой среде (рН 0) растворы обнаруживали характерное поглощение в близком ультрафиолете, которое могло быть истолковано как следствие образования кислоты (VI), сопряженной с (I):



Эта кислота, получившая название диазений-катиона, или иона диазения, довольно устойчива в сильнокислых растворах. При нейтрализации растворов образовывался соответствующий тетразен $\text{R}_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{NR}_2$.

Существование частиц типа (VI) доказано также следующим образом. Кислые растворы Me_2NNH_2 и Et_2NNH_2 раздельно окисляли, а затемсливали вместе и нейтрализовали. Образовывалась смесь, содержащая все три возможных тетразена: два симметричных и несимметричный.

Перхлорат диметилдиазения (VII) выделен при реакции диметилгидразина с иодом и перхлоратом серебра:



В работах по электрохимическому окислению 1,1-диметилгидразина²⁵ и 1,1-дифенилгидразина^{26, 27} в кислых растворах также доказывается образование относительно стабильных продуктов двухэлектронного окисления, наличие которых подтверждено кулонометрически и хронопотенциометрически²⁵, а также с помощью УФ-спектроскопии. Отмечено, что эти вещества способны восстанавливаться в исходные гидразины с выходом до 95%, но при стоянии растворов они медленно разлагаются.

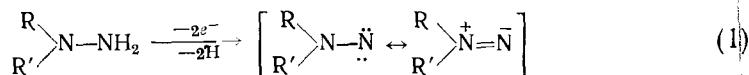
Другим доказательством образования N-нитренов в реакциях окисления является возможность улавливания их в виде стабильных продуктов присоединения к кратным связям²⁸⁻³⁴, продуктов циклоприсоединения солей диазения по кратным связям^{27, 35-39}, а также реакции N-нитренов с диметилсульфоксидом^{28, 31}.

Окислению 1,1-дизамещенных гидразинов бромом в сильнокислых водных растворах посвящены работы^{14, 15, 17, 24, 35, 36, 40-43}. В качестве окислителя иногда брали иодат⁴⁴ и бромат калия^{24, 43, 45}, но чаще всего — желтую окись ртути^{8-13, 44, 46-61}. Реакцию с окисью ртути обычно проводят в водном или абсолютном спирте, реже в CH_2Cl_2 ^{50, 53, 55, 59}, CHCl_3 ^{10, 11}, CCl_4 ^{12, 56}, эфире⁶¹, бутиловом спирте и диметилсульфоксида⁵⁷. Использовалась также активированная двуокись марганца^{32, 53, 56, 59, 60, 62, 63} и двуокись никеля^{60, 64} в CH_2Cl_2 , перманганат калия в ацетоне^{16, 55}, N-бромсукцинимид^{55, 60}, двуокись селена и иодбензолдиацетат⁶⁰, трет.-бутилгипохлорит^{17, 65}, хлор⁶⁵ и надкислоты⁶⁶.

В последнее время для окисления 1,1-дизамещенных гидразинов стали употреблять тетраацетат свинца^{28-33, 36, 51, 60, 67-81}. Обычно реакцию ведут в бензole или в CH_2Cl_2 .

В качестве окислителя применяли 1-хлорбензотриазол⁸², а также диэтиловый эфир азодикарбоновой кислоты и ее фенилимид⁸³.

Во всех этих случаях предполагается промежуточное образование N-нитрена по общей схеме (1):



Направление превращений N-нитренов, образующихся на первой стадии реакции, и строение конечных продуктов определяются условиями окисления, а также природой радикалов R и R' в исходном гидразине. Если R и R' — алифатические или ароматические радикалы, то окисление в мягких условиях идет обычно до тетразенов, которые считаются «нормальными» продуктами окисления несимметричных вторичных гидразинов. Однако N-нитрены с гетероциклическими, бензильными и некоторыми другими радикалами более склонны к иным превращениям, так что окисление таких гидразинов может проходить «аномально» с образованием не тетразенов, а других азотистых соединений или углеводородов.

В реакцию окисления вводили 1,1-дibenзилгидразин и его производные^{9-13, 17, 47-49, 63, 79}, в том числе оптически-активные^{47, 48}, а также гетероциклические соединения, которые можно рассматривать как аналоги 1,1-дibenзилгидразина: 1-амино-2,6-дифенилпиперидин^{44, 46, 54}, 1-амино-2,5-дифенилпиролидин⁵⁸ и другие молекулы, содержащие конденсированные ароматические ядра^{53, 55, 56, 64, 84}. Изучали окисление 1-амино-2,5-дифенилпиррола и 1-амино-2,3,4,5-тетрафенилпиррола⁵⁶, 1-амино-1,3,4-триазола и его 2,5-диметил- и 2,5-дифенилпроизводных⁷⁸. Исследовано окисление 1,1-диалкилгидразинов^{24, 25, 34, 35, 40, 41, 45, 61, 83, 85}, 1-алкил-1-бензилгидразинов^{21, 32}, а также 1,1-диарилгидразинов^{26, 27, 63, 86} и 1-арил-1-бензилгидразинов¹³. Окисление 1,1-дизамещенных гидразинов с аллильными и арильными радикалами изучено несколько раньше^{8, 86}.

Овербергер с сотр. провел окисление 1-амино-2,6-дициано-2,6-диметилпиперидина^{14-17, 42}, а также 1-амино-2,6-дициано- и 1-амино-2,6-дикарбамидопиперидина⁵⁷. Окислению N-аминопиперидина и N-аминоморфолина посвящена работа⁶³, N-аминофталимида — работа⁸⁰.

Большое внимание уделялось окислению веществ ряда 1- и 2-амино-бензотриазола^{60, 68-72, 77, 82}, 1-аминонафто[1,8-*d,e*]триазина⁷³⁻⁷⁵ и 1-амино-4,5-дифенилтриазола⁸² в связи с промежуточным образованием дегидроароматических систем — дегидробензола и 1,8-дегидронафталина.

В реакцию окисления вводили 1-аминооксindол и его производные^{51, 65}, конечными продуктами были различные 3-циннолинолы.

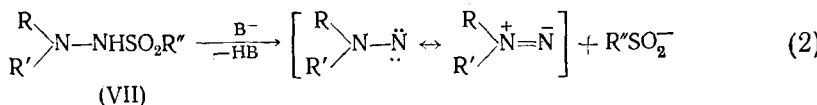
С целью присоединения образующегося промежуточно N-нитрена к кратной связи окисляли 3-аминобензоксазолин-2-он^{28, 29, 36}, N-аминоимиды различных двухосновных кислот²⁹⁻³² и некоторые другие N-аминогетероциклические соединения^{29, 32, 33, 67}.

Пытаясь получить бензоциклогепенон, проводили окисление 3-аминонобензо-1,2,3-триазин-4-она и его производных⁷⁶. В реакцию с надкислотами вводили также семикарбазид⁶⁶.

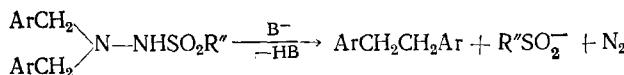
Надо подчеркнуть, что если раньше в работах по окислению 1,1-дизамещенных гидразинов представления о появлении N-нитрена на промежуточных стадиях использовали лишь для объяснения аномального хода реакций, то теперь предполагается их образование и при «нормальном» окислении.

2. Разложение гидразидов сульфокислот и их N-натриевых производных

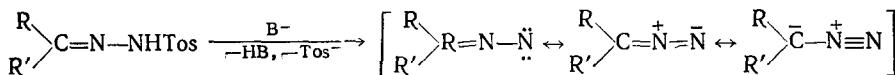
При действии щелочей на 1,1-дизамещенные гидразиды сульфокислот (VII) происходит не омыление их, а разложение на соли сульфиновых кислот и N-нитрены, претерпевающие дальнейшие превращения (2):



Эту реакцию открыл Карпино^{87, 88}, и она носит его имя. При разложении дубензилсульфонилгидразинов Карпино получил ряд углеводородов:



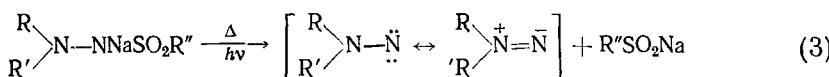
Образование N-нитренов из гидразидов сульфокислот можно считать аналогичным получению диазосоединений из тозилгидразонов:



В обоих случаях имеет место внутримолекулярный окислительно-восстановительный процесс, при котором остаток гидразина подвергается двухэлектронному окислению, а сульфокислотный — восстанавливается в сульфинат-ион. В этом смысле реакция Карпино близка к реакции межмолекулярного окисления 1,1-дизамещенных гидразинов по Бушу — Вайссу, конечные продукты указанных реакций также сходны между собой.

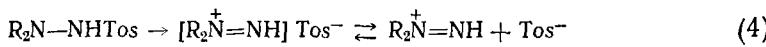
В работах Лемаля^{89, 90} отмечено замедление гидролиза 1,1-дизамещенных гидразидов сульфокислот в сильнощелочных растворах. Высказано предположение, что условием реакции является наличие щелочи и свободного сульфонилгидразида.

С реакциями щелочного разложения 1,1-дизамещенных гидразидов сульфокислот тесно связан термолиз^{75, 90–93} или фотолиз⁷⁵ их N-натриевых производных (схема 3):



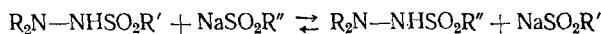
Это тоже внутримолекулярный окислительно-восстановительный процесс, включающий окисление гидразинного остатка до аминонитрена и восстановление сульфокислотного до натриевой соли сульфиновой кислоты. Конечные продукты этой реакции аналогичны продуктам действия щелочей на соответствующие гидразиды.

В кислой среде также имеет место окислительно-восстановительное превращение гидразидов сульфокислот в соли диазения и в соли сульфиновых кислот, диссоциирующие на катионы диазения и на сульфинат-ионы⁹⁴ (4):



Превращение (4) происходит на первой стадии кислотного гидролиза 1-алкил- и 1,1-диалкил-2-тозилгидразинов, причем образующийся ион диазения претерпевает ряд дальнейших превращений.

Диссоциация по схеме (4), по-видимому, является также первой стадией легко идущего обмена сульфокислотных остатков между гидразидами сульфокислот и солями сульфиновых кислот^{89, 94}:



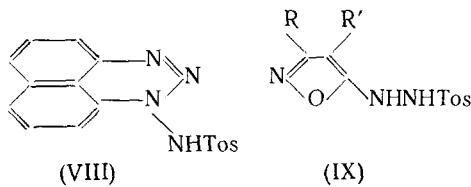
Реакцию обмена изучали в щелочной и нейтральной средах. Методом ЯМР показано наличие равновесия при этом обмене, изучена его кинетика. Установлено, что реакция имеет первый порядок по исходному гидразиду и нулевой — по соли (при концентрации соли выше эквивалентной).

Действие щелочей на 1,1-дизамещенные гидразиды сульфокислот и разложение их N-натриевых производных чаще всего изучали на доступных и легко очищаемых тозилгидразидах^{55, 56, 59, 62, 75, 87, 88, 91–93, 95–101} и бензолсульфогидразидах^{87, 88, 91, 96, 101, 102}. Гидразиды алкилсульфокислот изучены в меньшей степени^{87, 88, 101}.

Очень широко варьировались заместители при третичном атоме азота. Исследовались дibenзилгидразиды^{87, 88, 95, 96}, их производные^{87, 88} и аналоги^{55, 62, 92, 97, 98}. Щелочное расщепление 1-арил-1-бензилгидразидов сульфокислот было проведено в работах^{101, 102}. Изучались также реакции гидразидов с алкильными^{90, 91, 96, 102} и аллильными⁹³ заместителями.

В реакцию Карпино вводили тозилаты 1-аминопиррола⁹¹, 1-амино-2,5-дифенил- и 1-амино-2,3,4,5-тетрафенилпиррола⁵⁶, а также 9-бензо-сульфонимидокарбазол⁹¹.

Гофман с сотр. использовали щелочной гидролиз для получения 1,8-дегидронафталина из соединения (VIII)⁷⁵:

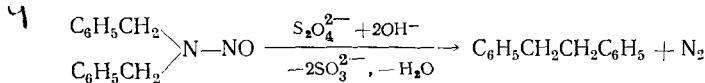


Щелочное расщепление монозамещенных гидразидов использовалось в синтетических целях для элиминирования гидразинной группы в соединении (IX)^{99, 100}.

Наибольшее количество исследований по щелочному разложению гидразидов сульфокислот проводили в водных или спирто-водных растворах NaOH или KOH^{55, 56, 59, 62, 87, 88, 91, 92, 97, 98, 101, 102}. В качестве растворителя применяли также этиленгликоль⁵⁶ и диэтиленгликоль⁸⁸, реже — водный раствор K₂CO₃^{99, 100}, триэтиламин в диметилформамиде⁸⁷ и пиридин⁹².

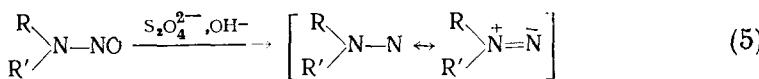
3. Образование N-нитренов при восстановлении N-нитрозаминов

В 1957 г. было обнаружено¹⁰³, что при восстановлении дibenзилнитрозамина, его производных и аналогов гидросульфитом натрия в щелочной среде вместо обычных продуктов восстановления — несимметричных вторичных гидразинов R₂NNH₂ — образуются углеводороды ряда дibenзила:

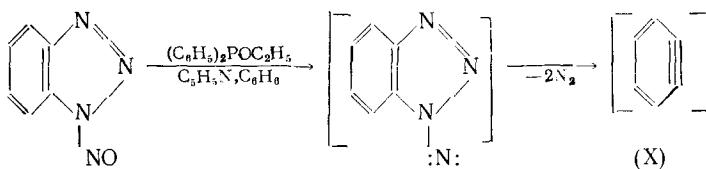


Аномальное восстановление нитрозаминов в углеводороды получило название реакции Овербергера — Ломбардино. Поскольку продукты ее оказались такими же, как и при окислении соответствующих гидразинов

можно было предположить образование в обоих случаях одинаковых промежуточных соединений — N-нитренов (5):



Реакции аномального восстановления нитрозаминов наблюдались при использовании гидросульфита в спиртовой щелочи^{47, 48, 58, 84, 103, 104}, лития в жидким аммиаке¹⁰⁴, а также бензольного раствора этилдифенилфосфинита $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POC}_2\text{H}_5]$ ¹⁰⁵. Кроме самого дibenзилнитрозамина^{103, 104}, аномальному восстановлению подвергаются N-нитрозопроизводные бензилфениламина, дифениламина и 2,6-диметилпиреридина¹⁰³, 2,6-дифенилпиреридина^{103, 104}, 2,5-дифенилпирролидина⁵⁸ и оптически-активного α, α' -диметилдibenзиламина^{47, 48}. При восстановлении 1-нитрозобензотриазола¹⁰⁵ отмечено образование дегидробензола (X):

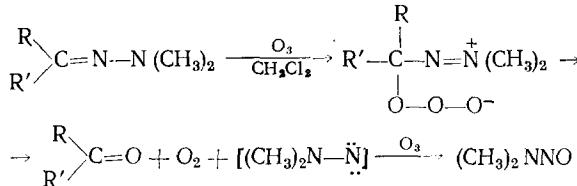


Оценить возможность образования N-нитренов в реакциях восстановления N-нитрозаминов, идущих «нормально», пока трудно из-за отсутствия необходимых экспериментальных данных.

4. Озонирование соединений с группировкой $\text{C}=\text{N}-\text{N}$

Давно известно, что при озонировании соединений, содержащих группировку $\text{C}=\text{N}-\text{N}$, образуются альдегиды или кетоны^{106–108}; состав остальных продуктов реакции и ее механизм до последнего времени не были изучены. В 1961 г. появились публикации по озонированию двойной связи в азинах¹⁰⁹ и по действию озона на пиразол и некоторые его гомологи¹¹⁰, авторы которых принимают образование N-нитренов в качестве промежуточных продуктов.

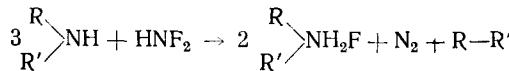
На основании кинетических данных¹¹¹ предполагается следующий механизм озонирования C=N-связи в диметилгидразонах:



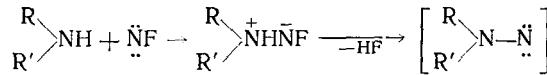
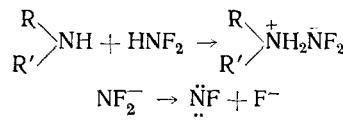
Образующийся N-нитрен может прореагировать с растворителем или окислиться до N-нитрозосоединения¹¹¹.

5. Реакция дифторамина с аминами и фенилгидразонами

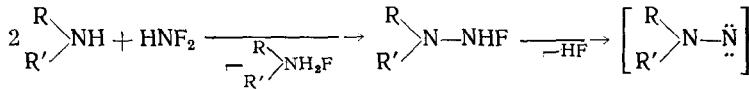
Бумгарднер, Мартин и Фримен изучали взаимодействие первичных и вторичных аминов с дифторамином при избытке амина⁹⁵:



При дезаминировании дibenзиламина дифторамином, при восстановлении N-нитрозодibenзиламина гидросульфитом натрия и при щелочном расщеплении тозилата 1,1-дibenзилгидразина с близкими выходами получается дibenзил. На этом основании сделан вывод об образовании на промежуточной стадии реакции дезаминирования N-нитренов. Авторы предлагают следующий механизм^{95, 112}:

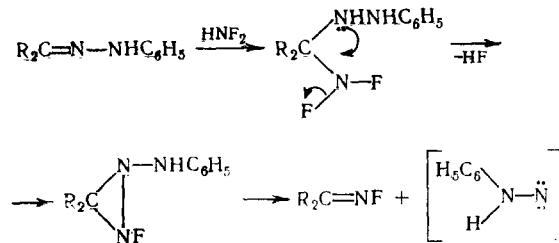


На наш взгляд, более вероятен механизм, включающий первичное образование фторгидразина:



Обычно реакцию с дифторамином осуществляли при комнатной температуре. В реакцию вводили различные первичные амины — предельные⁹⁵ и непредельные³⁷, 3,5,5-триметилпиразолин⁹⁵, N-метиланилин¹¹³, а также соединения с малыми циклами — азетидин⁹⁵ и азиридины^{95, 114}.

Образование N-нитренов предполагается также при реакции дифторамина с фенилгидразонами ацетона и формальдегида¹¹³:

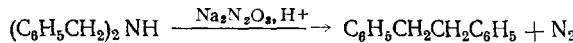


Следует сказать, что все приведенные выше механизмы реакций нуждаются в более прочном обосновании.

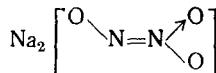
6. Образование N-нитренов при реакции соли Анжели со вторичными аминами

В работах Лемала^{96, 115} описаны реакции ряда вторичных аминов с солью Анжели $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$ *. Использованы дibenзиламин, пирролидин, пи-перидин, морфолин⁹⁶, а также пирролин и его *цис*- и *транс*-2,5-диметил-производные¹¹⁵.

Из дibenзиламина получен дibenзил:



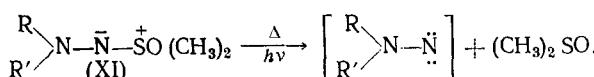
* Соль Анжели имеет структуру α -оксигипонитрита натрия¹¹⁶:



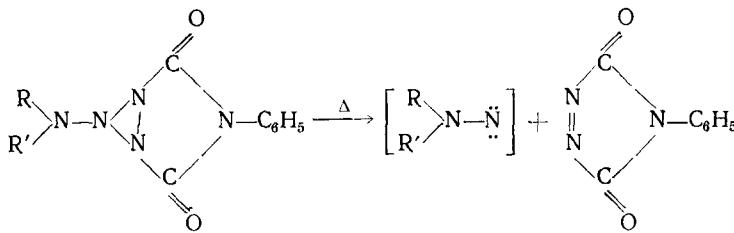
Другие аминосоединения также давали продукты, совпадающие с продуктами превращений соответствующих N-нитренов, поэтому Лемал, не выдвигая механизма реакции, сделал вывод о возможности образования N-нитренов на промежуточной стадии взаимодействия аминов с солью Анжели.

7. Образование N-нитренов при разложении их аддуктов и N-азидов

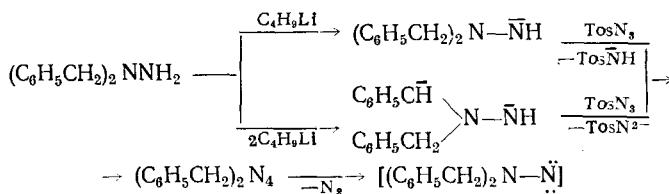
Сульфоксимины (XI), получающиеся присоединением N-нитренов к диметилсульфоксиду, в результате фотолиза²⁹ или термолиза^{31, 67} вновь дают N-нитрены:



В работе⁸³ предполагается образование N-нитренов при разложении N-аминотиазиридинов, полученных присоединением N-нитренов по N=N-связи:



Недавно появилось сообщение¹¹⁷ о реакции разложения N-азидов, приводящей к N-нитренам и к продуктам их распада. Для получения N-азидов использовалась реакция обмена гидразид-анионов с TosN_3 , промежуточный N-азид выделен не был. Таким способом получали дибензиламино-N-азид и соответствующий N-нитрен:



III. РЕАКЦИИ N-НИТРЕНОВ

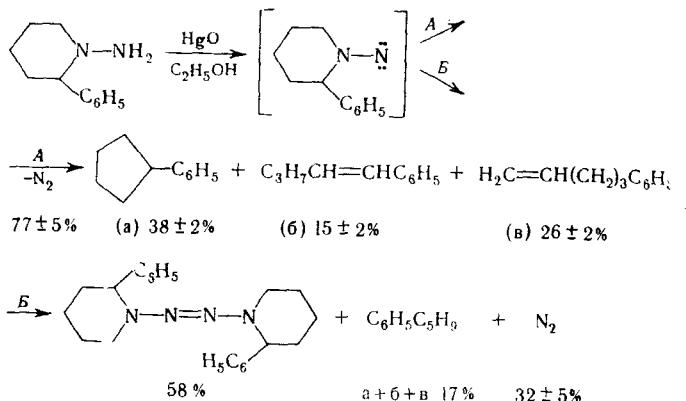
В предыдущей главе кратко рассмотрены реакции, в которых предполагается промежуточное образование N-нитренов. Продукты таких реакций являются результатом дальнейших превращений N-нитренов. Следуя традиционной классификации химических реакций по числу реагирующих и получающихся веществ, все известные превращения N-нитренов можно разделить на три типа: 1) разложение (распад) N-нитренов; 2) изомерные превращения; 3) реакции присоединения N-нитренов.

Примерами процессов первого типа могут служить реакции Буша — Вайсса, Карпино, Овербергера — Ломбардино, идущие с распадом N-нитренов на углеводороды и азот. Перегруппировка N-нитренов в изомерные им гидразоны относится ко второму из перечисленных типов реакций, а

третий тип представлен довольно широко: сюда относятся характерная именно для N-нитренов реакция образования тетразенов, а также присоединение некоторых аминонитренов по двойным связям.

Направление реакции зависит от многих факторов, которые можно разделить на внутренние, определяемые природой N-нитрена (его строением), и внешние, контролируемые условиями проведения процесса. Роль среды изучена мало и плохо поддается учету. Одни и те же N-нитрены в различных условиях реагируют по-разному, и даже такая неустойчивая частица, как дифениламинонитрен, может быть восстановлена до 1,1-дифенилгидразина без распада, в то время как сравнительно устойчивые ароматические имидонитрены в условиях пиролиза сульфоксиминов при 400—450°¹¹⁸ распадаются с выделением азота.

Время жизни одного и того же N-нитрена, а следовательно, и пути его превращения могут меняться в широких пределах, особенно в условиях гетерогенной реакции. Если вероятность встречи и взаимодействия N-нитрена с другой молекулой значительная, то наблюдаются межмолекулярные реакции, если же эта вероятность мала, то N-нитрен распадается прежде, чем успевает прореагировать с другой молекулой. Это очевидное положение хорошо иллюстрируют данные по окислению 1-амино-2-фенилпиперидина (XII) желтой окисью ртути⁵².



При быстром добавлении XII к суспензии окиси ртути в спирте образующийся N-нитрен успевает до своего распада встретить молекулу исходного гидразина и прореагировать с ней, давая преимущественно продукт бимолекулярной реакции — тетразен, а продуктов распада (углеводородов) получается при этом лишь 17% (путь B). При медленном прикапывании вероятность такой встречи мала и N-нитрен почти нацело распадается (путь A).

Таким образом, для предсказания направления реакции надо принять во внимание многие факторы, действие которых часто противоположно и не поддается пока количественной оценке. Кроме того, картина обычно осложняется разнообразными вторичными процессами.

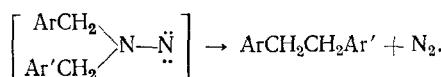
Учитывая все сказанное, рассмотрим ниже основные реакции N-нитренов и приведем пока еще не многочисленные сведения об их механизмах.

1. Разложение N-нитренов

Одной из наиболее интересных и общих особенностей N-нитренов является их способность к разложению с выделением азота и образованием углеводородов. Эта реакция наблюдалась для N-нитренов, получен-

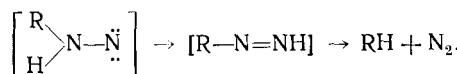
ных самыми разнообразными способами. Кратко суммируя имеющиеся данные, можно сказать, что механизм распада N-нитренов зависит от природы заместителей и может меняться от полностью согласованного до бирадикального.

Наиболее изучен распад аминонитренов с разрывом двух связей, например разложение дibenзиламинонитрена и его производных на дibenзил и азот:



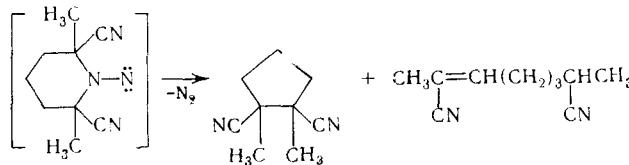
Эта реакция, открытая Бушем и Вайссом в 1900 г., в течение последующих десятилетий привлекала внимание многих исследователей. Дibenзилы получали в реакциях окисления 1,1-дизамещенных гидразинов^{9-12, 47-49, 88, 104}, при аномальном восстановлении нитрозаминов^{47, 48, 84, 104}, в реакции Карпино^{55, 62, 87, 88, 97, 101} и в процессе дезаминирования дibenзиламина дифторамином⁹⁵ или $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$ ⁹⁶, а также при разложении дibenзиламино-N-азида¹¹⁷.

Распад до соответствующих углеводородов претерпевают и монозамещенные N-нитрены, возможно, после перегруппировки их в азосоединение^{18, 37, 95, 99, 100, 113, 114}:



Вопросы существования и устойчивости соединений типа $\text{R}-\text{N}=\text{NH}$ рассмотрены в работе¹¹⁹.

При разложении N-нитренов наряду с сочетанием остатков R и R' может иметь место и диспропорционирование с образованием непредельных соединений. Впервые подобные реакции наблюдались при окислении бромом 1-амино-2,6-дициано-2,6-диметиллипидина¹⁴⁻¹⁷, когда, кроме *цик*- и *транс*-1,2-дициано-1,2-диметилцикlopентанов, был получен также 2,6-дицианогептен-2:

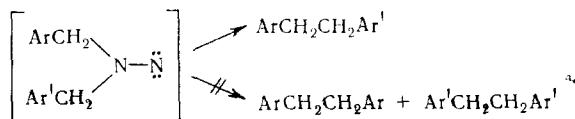


Многочисленные примеры подобных реакций изучены в последующих работах^{42, 44, 46-48, 52, 54, 57, 58}.

Вопрос о механизме распада N-нитренов впервые поставлен в 1955 г.¹⁷. В этой работе предполагался радикальный механизм распада 2,6-дициано-2,6-диметиллипидил-N-нитрена. В работе⁴⁴ принято, однако, что распад подобных аминонитренов, а также аминонитренов с заместителями бензильного типа является трехцентровым согласованным. Данные этого этапа исследований суммированы в статье¹²⁰. Позднее предполагали E2-механизм⁴², но затем его отвергли из-за неспособности объяснить новые экспериментальные факты^{52, 54, 57}.

Критерием правильности механизма распада аминонитренов с радикалами бензильного типа должно быть согласие со следующими экспериментальными фактами:

1. При распаде аминонитренов с различными радикалами не удалось выделить смешанных кросс-продуктов сочетания^{49, 84, 93, 104}:

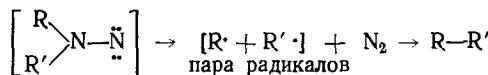


2. Распад с сочетанием радикалов проходит лишь в том случае, если оба^{49, 50, 52, 93} или по крайней мере один⁵² заместитель в N-нитрене способен стабилизировать промежуточное состояние. Такими заместителями являются бензильные, аллильные, нитрильные радикалы, карбамидная и фурфурильная группы. Известно также, что для хорошего выхода продуктов реакции сочетания заместители должны иметь малый объем, в противном случае преимущественно образуются олефины⁵⁷.

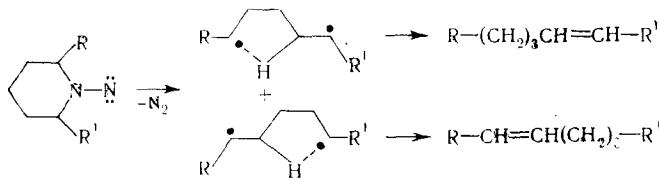
3. Для N-нитренов с радикалами R и R' бензильного типа нельзя сделать никакого определенного вывода о влиянии индуктивного или мезомерного эффекта заместителя в ядре на скорость распада и выход углеводородов^{87, 88, 101}. Отсутствие такой связи характерно для радикальных реакций.

4. Стереоспецифичность распада аминонитренов, заместители которых образуют циклическую систему, весьма высока^{44, 46, 57, 58, 103, 104}. Для случая оптически-активного α, α' -диметилдibenзиламинонитрена стереоспецифичность разложения резко падает^{47, 48, 84}.

Практически все эти данные укладываются в предложенный Овербергером радикальный механизм распада с сильным клеточным эффектом, препятствующим образованию кросс-продуктов и повышающим стереоспецифичность реакции⁵⁸:

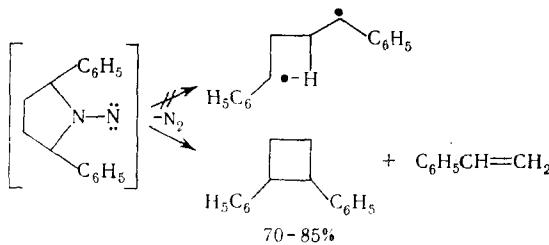


Образование олефинов при распаде шестичленных циклов, по мнению Овербергера, идет через пятичленное переходное состояние:



Относительные количества продуктов сочетания и олефинов будут в этом случае зависеть от стерических факторов.

При разложении N-(2,5-дифенилпирролидино)нитрена не образуется 1,4-дифенилбутенов⁵⁸, что объясняется, по-видимому, большой напряженностью соответствующего переходного состояния (оно должно быть четырехчленным):

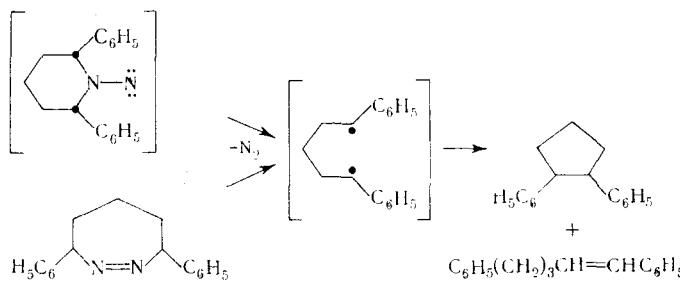


Процесс проходит глубже и частично приводит к образованию стирола.

Распад N-нитренов можно сравнить с реакцией разложения соответствующих азосоединений, радикальный механизм которой был установлен методом ЭПР¹²¹.

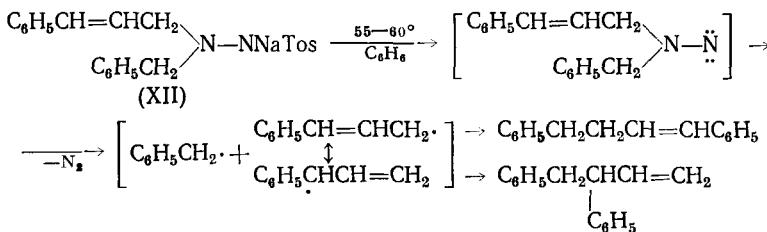
Вначале указывали на нестереоспецифичность термического разложения азосоединений^{122, 123}. Однако затем появился ряд работ^{121, 124–129}, в которых показано, что в условиях, благоприятствующих сильному клеточному эффекту, процесс разложения азосоединений идет весьма стереоспецифично. Модельными соединениями в этих работах служили *цикло* и *транс*-2,5-дизамещенные- Δ^1 -пиразолины^{121, 124–128}, а также 3,6-дициано-3,6-диметил-3,4,5,6-тетрагидропиридазин¹²⁹.

О том, что механизмы рассматриваемых реакций одинаковы, говорит сходство изомерного состава продуктов, полученных при разложении N-(*цикло*-2,6-дифенилпиперидил)нитрена^{44, 46, 103, 104} и при разложении *цикло*-3,7-дифенил-1,2-диазациклогептена-1¹²⁴:



Сходны также продукты распада N-(*цикло*-2,5-дифенилпирролидино)нитрена⁵⁸ и термолиза *цикло*-3,6-дифенил-3,4,5,6-тетрагидропиридазина¹³⁰.

Предложенный радикальный механизм очень хорошо подтверждается результатами разложения натриевых производных тозилгидразинов с различными аллильными и бензильными радикалами⁹³. Так, при разложении соединения (XII) был получен не только 1,4-дифенилбутен-1, но и 3,4-дифенилбутен-1, в соотношении 3:1 с общим выходом ~100%.

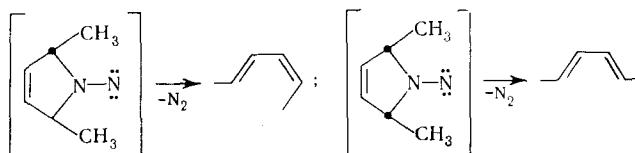


Этот результат свидетельствует о промежуточном образовании свободных аллильных и бензильных радикалов. Отсутствие же кросс-продуктов — дибензила и дифенилгексадиенов — говорит о сильном клеточном эффекте.

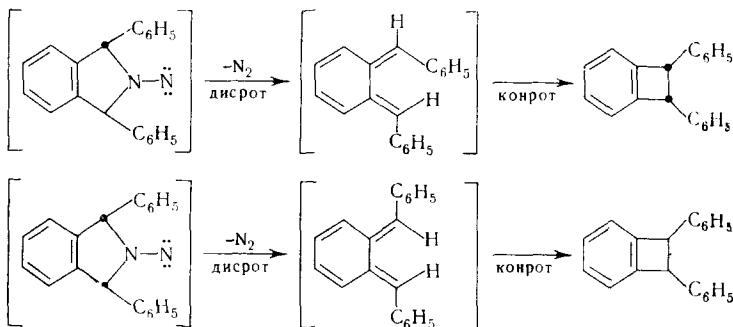
Бирадикальный распад аминонитренов следует, однако, рассматривать лишь как одну из возможных крайностей. Другая полярная возможность — это согласованный механизм их распада.

Разложение ряда аминонитренов подчиняется правилам Вудварда — Гофмана¹³¹ для согласованных процессов. Эти правила определяют стереохимию распада и соблюдаются в тех случаях, когда подобные процессы являются для аминонитрена разрешенными и энергетически более выгодными, чем радикальные. Общей чертой согласованных процессов распада аминонитренов является образование системы с большей ненасыщенностью, чем исходная. Получающийся полиен может реаги-

ровать дальше, причем его последующие превращения также определяются правилами Вудварда — Гофмана. Примерами таких процессов являются разложение различных N-(3-пирролино)нитренов^{115, 132} и N-(1,3-дигидроизоиндолино)нитренов^{53, 55, 59, 64, 92, 98}. Методом корреляционных диаграмм Лемал установил, что процесс распада N-(3-пирролино)нитрена должен идти дисротаторно, и подтвердил это экспериментально¹¹⁵. Модельными соединениями служили N-(*цис*- и *транс*-2,5-диметилпирролино)нитрены:

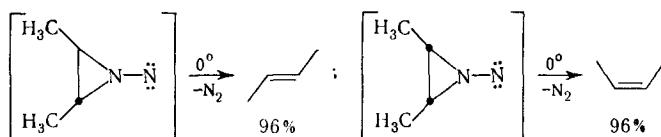


Разложение N-(1,3-дигидроизоиндолино)нитренов привлекало большое внимание, так как в результате ожидали получить различные бензоциклобутины. Процесс этот двухстадийный, и на примере N-(*цис*- и *транс*-1,3-дигидро-1,3-дифенилиндолино)нитренов было показано^{53, 59, 92, 98}, что стереохимия обеих стадий также подчиняется правилам Вудварда — Гофмана. При этом выход и состав продуктов сильно зависят от условий реакции⁵⁹.

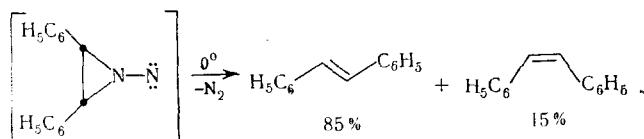


Изучали также распад незамещенного N-(1,3-дигидроизоиндолино)нитрена^{53, 55, 92, 98}, а кроме того, три- и тетрафенилпроизводных с заместителями в положениях 1,3⁶⁴. В этих работах отмечена склонность промежуточных продуктов к другим согласованным реакциям, также возможным в этих системах, с образованием иных полициклических соединений.

Разложение N-азиридинонитренов приводит к образованию олефинов. Данные о стереохимии реакций распада трехчленных циклов с образованием олефинов противоречивы, и пока трудно говорить о какой-то общей точке зрения на их механизм. До последнего времени считалось, что реакция распада N-азиридинонитренов полностью стереоспецифична, и это было показано на примере дезаминирования *цис*- и *транс*-2,3-диметилазиридинов дифторамином¹¹⁴ (см. также¹³³):

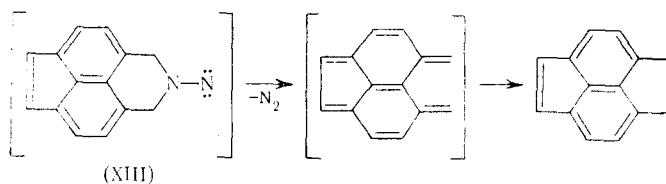


Однако разложение N-(*цис*-2,3-дифенилазиридино) нитрена идет нестереоспецифично³²:



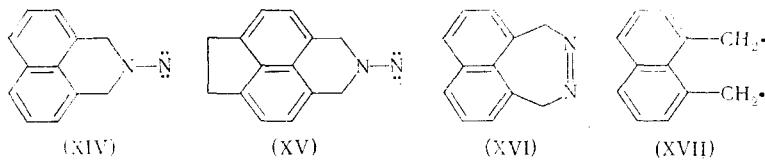
Показано, что в условиях реакции изомеризация *цис*-стильбена в *транс*-изомер не происходит. Здесь, правда, можно предположить, что механизм распада является промежуточным между бирадикальным и чисто согласованным, но и это не объясняет всех полученных результатов.

Распад аминонитреноов с большими циклами до сих пор мало изучен и с позиций принципа сохранения орбитальной симметрии не рассматривался. Пока единственным примером является разложение аминонитрена (XIII), в результате которого с выходом 8—15% получается дигидропирилен⁶²:



Можно предположить, что эта реакция идет в две стадии: сначала происходит линейный хелетропный¹³¹ распад аминонитрена, а затем — электроциклическое замыкание кольца с 12 π-электронами.

Надо отметить, что аминонитрены сходного строения (XIV) и (XV) не подвергаются распаду на азот и углеводороды^{55, 62, 97}.

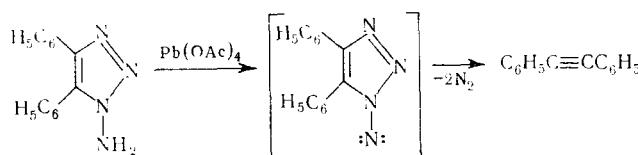


Согласованный процесс разложения в этих системах невозможен, но неясно, почему не идет бирадикальный распад. Разложение аминонитрена (XIV) и соответствующего азосоединения (XVI) должно проходить по одному и тому же механизму с образованием на первой стадии бирадикала (XVII) и молекулы азота. Однако термолиз соединения (XVI) дает, как и следовало ожидать, аценафтен с выходом 59%⁵⁵, а аминонитрен (XIV) на азот и углеводороды вообще не разлагается. Объяснения этому пока не предложено.

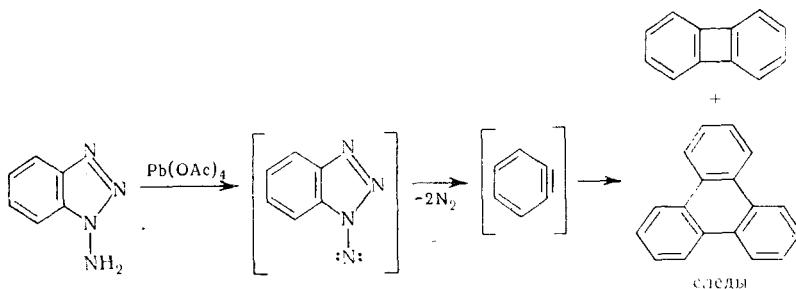
Рассмотрим теперь такие процессы распада аминонитреноов, при которых в исходной молекуле происходит разрыв более чем двух связей. К этой группе относится расщепление 1- и 2-(1,2,3-триазолил)нитреноов, а также некоторые другие реакции.

1-(1,2,3-Триазолил)нитрэн распадается с выделением двух молекул азота и образованием углеводородных продуктов. Таким путем из 1-

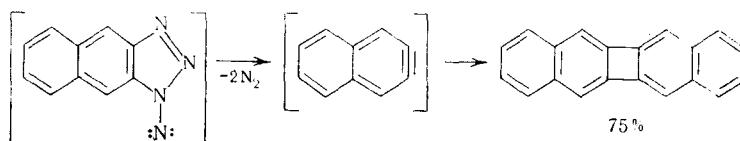
амино-4,5-дифенил-(1Н)-триазола был получен толан⁸²:



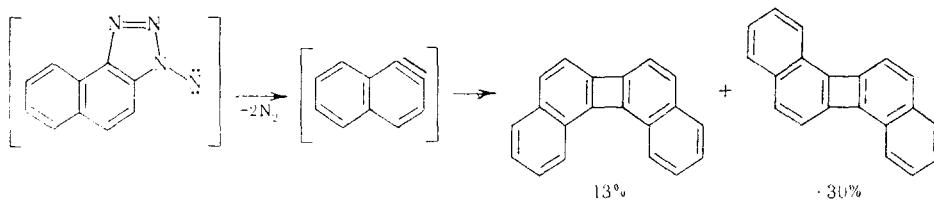
Углеводороды, приведенные на соответствующих схемах, получены из 1-аминобензотриазола^{60, 69–71, 82, 105}:



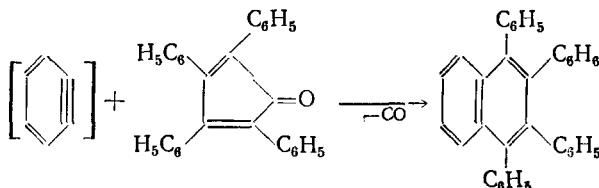
из 1-амино-[1H]-нафтоло[2,3-*d*]триазола⁷²:



из 1-амино[1H]нафтоло[1,2-*d*]триазола⁷²:

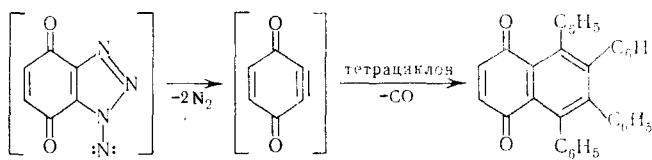


Все эти продукты являются димерами соответствующих дегидропроизводных. Получающиеся «арини» могут также быть уловлены «тетрациклоном» (2,3,4,5-тетрафенилцикlopентадиеноном)^{69, 82, 105}:

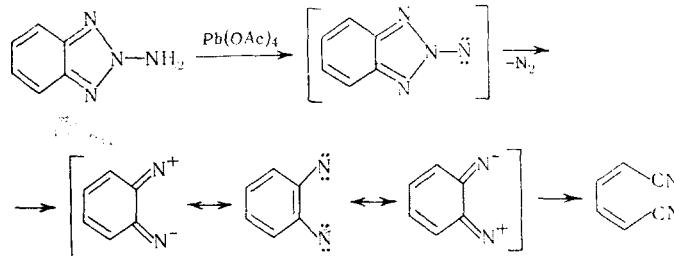


Выход тетрафенилнафталина почти количественный, что указывает на количественное образование в этой реакции дегидробензола.

Расщеплению подвергаются и 1-аминобензотриазолы с различными заместителями в бензольном ядре^{69, 71, 77}. Сходным образом был получен «бензинхинон» (дегидрохинон)^{68, 77}, который с тетрациклоном давал тетрафенилнафтохинон с выходом 40–60%:

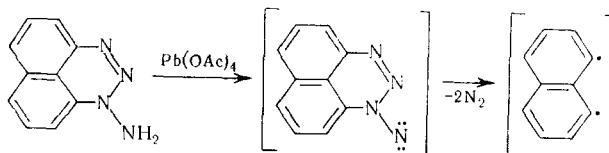


При окислении 2-аминобензотриазола получается динитрил *цис-цис*-муконовой кислоты^{70, 71, 82}:



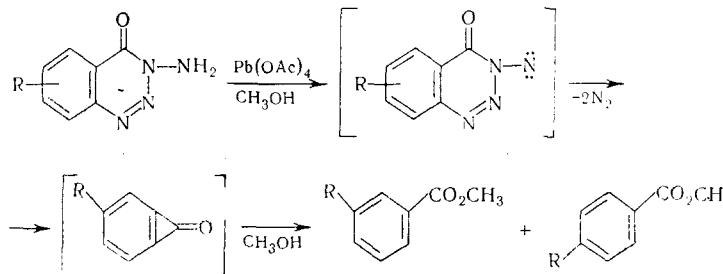
При окислении тетраацетатом свинца частично получается *цис-транс*-динитрил, по-видимому, вследствие изомеризации в условиях реакции в результате же более мягких воздействий — при окислении иодбензодиацетатом — получается лишь *цис-цис*-изомер⁷¹. Образование на промежуточной стадии реакции динитрена подтверждается тем, что динитрил муконовой кислоты был получен также при окислении тетраацетатом свинца *o*-фенилендиамина⁷¹ или при пиролизе *o*-фенилендиазида¹³⁴. Обе эти реакции идут через промежуточное образование динитрена. *Цис-цис*-2,5-диметоксимуконитрил был получен при окислении 1,4-диметокси-2,3-фенилендиамина⁷⁷.

При окислении 1-аминонафто[1,8-*d,e*]триазина образуется 1,8-дегидронафталин⁷³⁻⁷⁵:

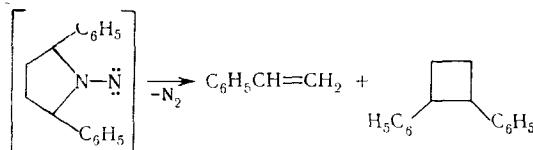


Следует отметить, что ни при термолизе, ни при фотолизе натриевого производного тозилата этого соединения не удалось получить 1,8-дегидронафталина. 1,8-Дегидронафталин является исключительно реакционноспособным соединением. Он вступает в реакцию с растворителями^{73, 74}, а также присоединяется по C=C⁷³⁻⁷⁵ и N=N⁷⁴ связям.

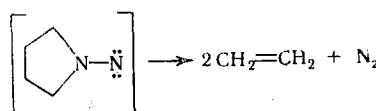
В 1969 г. была предпринята попытка синтеза бензоциклогепенона окислением 5- или 6-замещенных 1-аминобензотриазолин-8-онов, но при реакции в метиловом спирте были получены лишь метиловые эфиры соответствующих бензойных кислот⁷⁶:



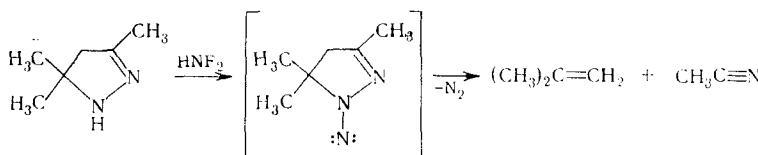
Большой интерес представляет распад аминонитренов, содержащих пятичленный цикл с различной степенью ненасыщенности. Это существенно для изучения систем, согласованный распад которых невозможен. Выше уже говорилось о том, что одним из продуктов распада N-(2,5-дифенилпирролидино) нитрена является стирол⁵⁸:



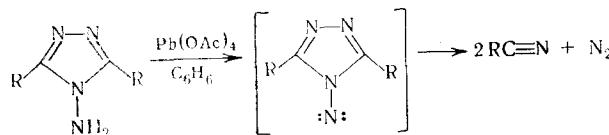
Для незамещенного N-(пирролидино)-нитрена диссоциация на три составные части является единственным направлением расщепления:



Такое расщепление с разрывом связей 1-2, 1-5 и 3-4 оказывается довольно типичным для нитренов с пятичленным циклом. Установлено, что при действии дифторамина на 3,5,5-триметил- Δ^2 -пиразолин образующийся N-нитрен распадается на азот, ацетонитрил и изобутилен⁹⁵:



При окислении 1-амино-1,3,4-триазолов с различными заместителями в положениях 2 и 5 наблюдали выделение от 55 до 90% азота и образование соответствующих нитрилов⁷⁸:

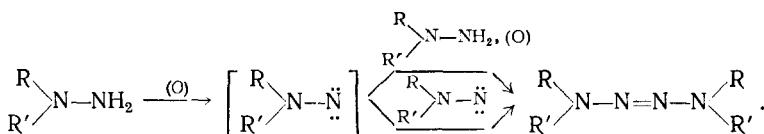


Однако 1-аминопиррольные производные такому распаду не подвергаются, а образуют тетразены и далее — производные пиррола^{56, 78, 91}. Поэтому было высказано предположение, что при прочих равных условиях направление реакции определяется легкостью распада связи 3-4⁷⁸. Распад производных триазола объясняется тем, что энергия N—N-связи здесь на 40 ккал/моль меньше, чем энергия 3-4 связи C—C в пирроле. Эта гипотеза, однако, не может объяснить распада аминонитренов в двух предыдущих случаях, где энергия связи 3-4 достаточно велика.

2. Образование тетразенов

Со времен Фишера¹³⁵ известно, что Δ^2 -тетразены являются основными продуктами при окислении 1,1-дизамещенных гидразинов самыми различными окислителями. Теперь эта «нормальная» реакция окисления также рассматривается как взаимодействие первоначально образую-

шихся N-нитренов с исходным гидразином или (что менее вероятно) как их димеризация^{7, 52}:

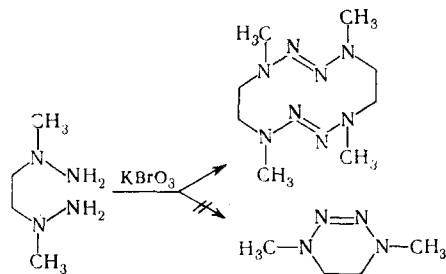


Тетразены образуются также и в других случаях при димеризации промежуточных N-нитренов, если последние достаточно стабильны в условиях реакции^{24, 55, 56, 66, 91}.

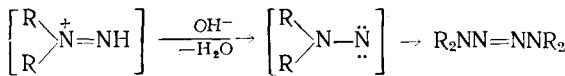
Довольно часто образующиеся тетразены неустойчивы в условиях реакции и подвергаются распаду с отщеплением молекулы азота и образованием вторичных аминов^{56, 78, 90, 91}.

Возможная стереоизомерия Δ^2 -тетразенов оставалась до последнего времени совершенно не изученной и лишь недавно появились сообщения о выделении *цикло*- и *транс*-3,3-азобис-(2-оксазолидиона)¹³⁶, а также *цикло*- и *транс*-изомеров тетразена, получающегося при окислении N-аминофталымида⁸⁰. Обычно при окислении образуется термодинамически более устойчивая *транс*-структура, но при гетерогенном окислении может получаться и *цикло*-форма^{80, 136}.

Попытка получения *цикло*-тетразена при окислении 2,5-диамино-2,5-диазагексана (это был бы 1,4-диметил-1,4,5,6-тетрагидро-1,2,3,4-тетразин) привела к образованию двенадцатичленного циклического *бис*-тетразена⁴⁵:

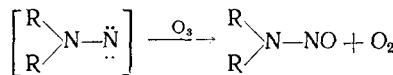


Мак-Брайд разработал способ получения тетраалкилтетразенов, состоящий в окислении 1,1-диалкилгидразинов бромом в кислом водном растворе с последующей нейтрализацией^{24, 34, 40, 44}. Образующийся на первой стадии ион диазения при нейтрализации дает N-нитрен, который затем димеризуется в тетразен:



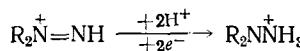
3. Окисление и восстановление N-нитренов

Эти реакции изучены пока еще недостаточно. Окисление N-нитренов в соответствующие нитрозамины наблюдалось в условиях озонирования^{110, 111}:



Предполагали, что при электрохимическом окислении 1,1-диметилгидразина в кислой среде одним из возможных путей превращения иона диазения является его окисление в нитрозамин²⁵.

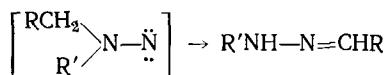
Восстановление N-нитренов, видимо, происходит в реакциях восстановления N-нитрозаминов до гидразинов. Известно, что ионы диазения в кислой среде могут быть восстановлены как химически (при помощи SnCl_2 или Zn в H_2SO_4), так и электрохимически^{25, 26}. При этом с выходом, близким к 100%, получаются соответствующие 1,1-дизамещенные гидразины:



4. Перегруппировки N-нитренов

Перегруппировки N-нитренов изучены довольно подробно, но до сих пор ни для одной из них не предложено удовлетворительного механизма.

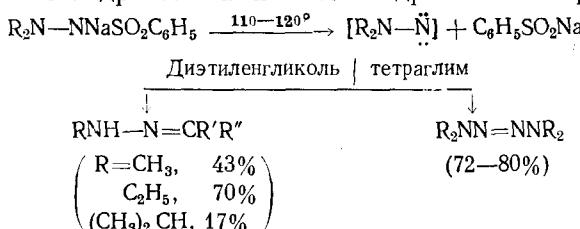
Наиболее распространено и относительно хорошо изучено изомерное превращение N-нитренов в монозамещенные гидразоны, которое предложено было называть «диазен-гидразонной перегруппировкой»⁹⁰:



Образование гидразонов при окислении 1-арил-1-бензилгидразинов окисью ртути обнаружено уже давно¹³. Позже изучены примеры подобной перегруппировки для арилбензиламинонитренов^{101, 102}, арилалкиламинонитренов^{101, 113}, а также для диалкиламинонитренов^{25, 85, 89, 90, 102}. Обычно перегруппировку проводили в щелочной среде; имеется лишь один пример этой перегруппировки в кислой среде²⁵.

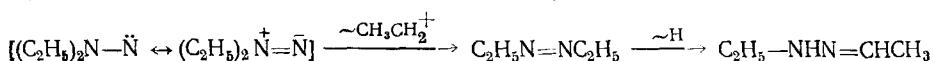
О внутримолекулярном течении перегруппировки свидетельствует отсутствие продуктов перекрестного взаимодействия при щелочном расщеплении смеси тозилатов 1-бензил-1-*p*-хлорфенилгидразина и 1-*p*-хлорбензил-1-фенилгидразина (выделены лишь *p*-хлорфенилгидразон бензальдегида и фенилгидразон *p*-хлорбензальдегида)¹⁰¹. При этом имеет место первый порядок по аниону гидразида, а стадией, определяющей скорость реакции, является отщепление сульфинат-иона.

Изучение механизма диазен-гидразонной перегруппировки явилось предметом специального исследования⁹⁰, в котором N-натриевые производные 1,1-диалкилгидразидов бензолсульфокислоты подвергались нагреванию до 110—120° в органических растворителях — тетраглиме и диэтиленгликоле. Оказалось, что состав продуктов разложения существенно изменяется в зависимости от природы растворителя: в аprotонном тетраглиме с хорошими выходами получались тетразены, а в диэтиленгликоле — только гидразоны или смесь гидразона с тетразеном:

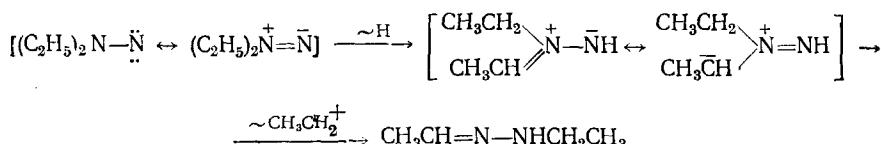


Рассматривались три возможных механизма перегруппировки аминонитренов в гидразоны⁹⁰:

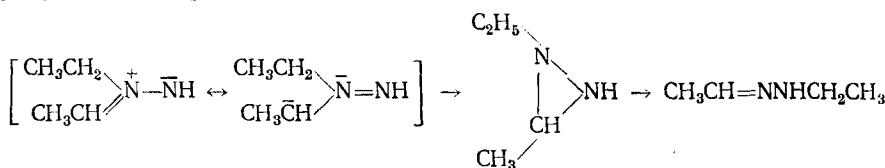
1. Миграция одного из заместителей центрального атома азота к соседнему атому, несущему отрицательный заряд, в виде карбкатиона; образующееся азосоединение далее изомеризуется в гидразон:



2. Механизм, отличающийся от предыдущего последовательностью миграций протона и карбкатиона и предполагающий промежуточное образование не азосоединения, а нестойкого илида:

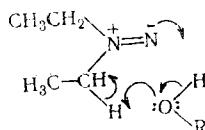


3. Возможен механизм, включающий валентную перегруппировку первоначально образующегося илида в диазиридин, который далее изомеризуется в гидразон:



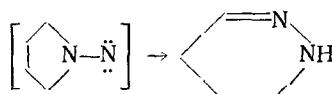
Ни азосоединения, ни диазиридины среди продуктов перегруппировки обнаружены не были. Поскольку уже специальные опыты показали, что в условиях перегруппировки⁹⁰ азоэтан изомеризуется лишь частично, а соответствующий диазиридин не изомеризуется вовсе, механизмы 1 и 3 были отвергнуты.

Роль гидроксилсодержащего растворителя усматривалась в облегчении миграции протона путем образования шестичленного циклического промежуточного комплекса с участием аминонитрена:



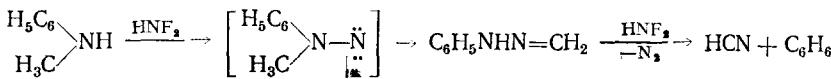
Однако и второй из предложенных механизмов не получил подтверждения в экспериментах с соединениями, меченными ¹⁵N¹⁰². Из схемы механизма с первичным образованием илида следует, что в случае нитрена с меченным концевым атомом азота образующийся гидразон должен содержать метку в аминогруппе, $RCH=N-N^*HCH_2R$. Между тем меченный оказался имидный азот гидразона, $RCH=N^*-NHCH_2R$, т. е. при перегруппировке как будто мигрировал не карбкатион RCH_2^+ , а алкилиденовый остаток $RCH<$. Требуется, таким образом, дальнейшее изучение механизма перегруппировки аминонитрено в гидразоны.

Некоторые гетероциклические аминонитрены могут подвергаться диазен-гидразонной перегруппировке с расширением кольца за счет включения в него второго атома азота. Так, из производных N-амино-пирролидина был получен Δ^2 -тетрагидропиридазин⁹⁶:



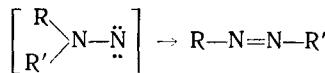
Выход составлял от 55 до 70 %, в зависимости от способа генерации нитрена. Эта реакция указывает на новые пути синтеза труднодоступных азотистых гетероциклов.

Диазен-гидразонная перегруппировка предположена в реакции дифторамина с N-метиланилином¹¹³:

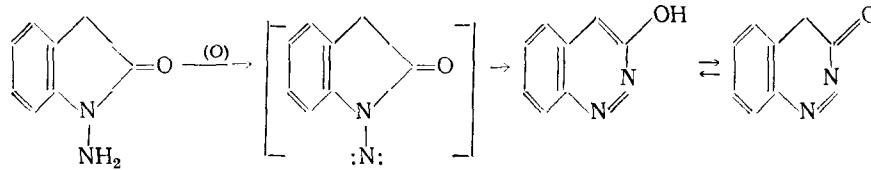


Следует, однако, отметить, что при щелочном расщеплении тозилата 1-фенил-1-метилгидразина фенилгидразон формальдегида получен не был¹⁰¹.

Другой вид перегруппировки N-нитренов — их превращение в азосоединения:

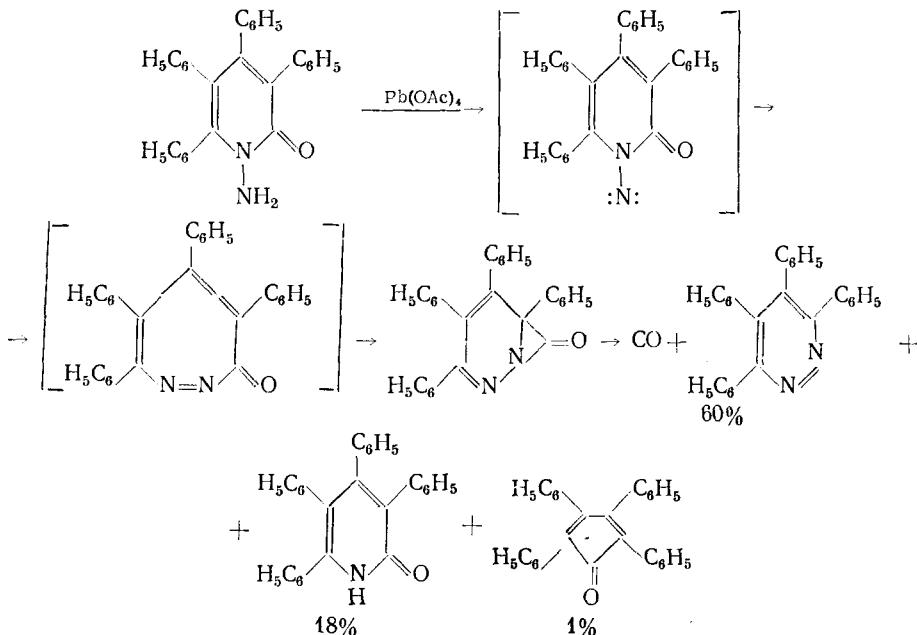


Исторически первым примером такой реакции можно считать образование азосоединений из 1-аллил-1-арилгидразинов при окислении их окисью ртути^{8, 86}. После этого не было описано ни одного нового примера синтеза азосоединений из 1,1-дизамещенных гидразинов, хотя аналогичные превращения гетероциклов были открыты Баумгартеном^{51, 65} и Рисом⁶⁷. Баумгартен при окислении 1-аминооксиндола и его производных тетраacetатом свинца⁵¹, трет.-бутилгипохлоритом и хлором⁶⁵ наблюдал перегруппировку в 3-циниолинол:



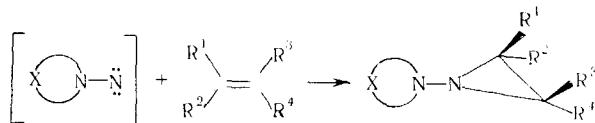
Интересно, что наибольший выход продукта (до 93%) был получен при окислении хлором.

Рис и Иелланд⁶⁷ обнаружили похожую перегруппировку при окислении N-амино-2,3,4,5-тетрафенилпиридона:



5. Присоединение N-нитренов по кратным связям

Первое сообщение о присоединении N-нитренов по C=C-связи олефинов и сопряженных диенов появилось лишь в 1967 г.²⁸, но уже накоплен достаточно большой материал^{28, 29, 31-34, 137}, позволяющий говорить о важных синтетических и теоретических аспектах этих реакций.



Появились также предварительные сообщения о присоединении аминонитренов к связи N=N³³ и к связи C≡C³⁰. Все эти реакции относятся к реакциям (1+2)-циклоприсоединения.

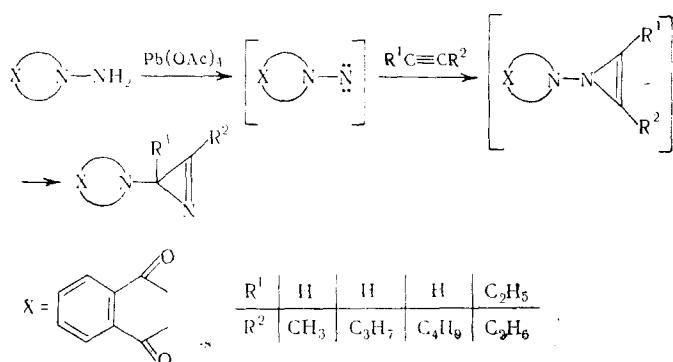
Специфические черты присоединения N-нитренов к кратным связям в значительной степени определяются отрицательным зарядом на сектетном атоме азота и высокой заселенностью его π -орбитали¹⁹, вследствие чего простейшие аминонитрены проявляют нуклеофильные, а не электрофильные свойства, как карбены. В реакциях присоединения используют аминонитрены с электроноакцепторными заместителями, увеличивающими электрофильность — чаще всего N-амидо- и N-имидонитрены²⁸ и им подобные соединения^{28-34, 137}. Присоединение по кратным связям аминонитренов других типов пока не наблюдалось. Однако аминонитрены очень схожего строения нередко ведут себя совершенно различно, и предсказать направление реакции заранее трудно.

В реакции присоединения вводили как нуклеофильные^{28-29, 32-34, 97}, так и электрофильные^{23, 31, 33-34, 137} олефины и диены^{28, 29, 34}. В последнее время для увеличения выхода продуктов стараются использовать олефины с электроноакцепторными заместителями, однако однозначной зависимости между выходом продуктов и электрофильностью используемого олефина пока не установлено³⁴. Интересно, что транс-1,2-дихлорэтилен и трихлорэтилен дают азиридины с выходом 60—90%, а 1,1-дихлорэтилен и цис-1,2-дихлорэтилен аддуктов не дают совсем³⁴. Следует учитывать, что выход азиридинов, видимо, характеризует не столько их образование непосредственно в реакции присоединения, сколько устойчивость получающихся весьма непрочных^{33, 34, 137} азиридинов в условиях реакции, при их выделении и очистке.

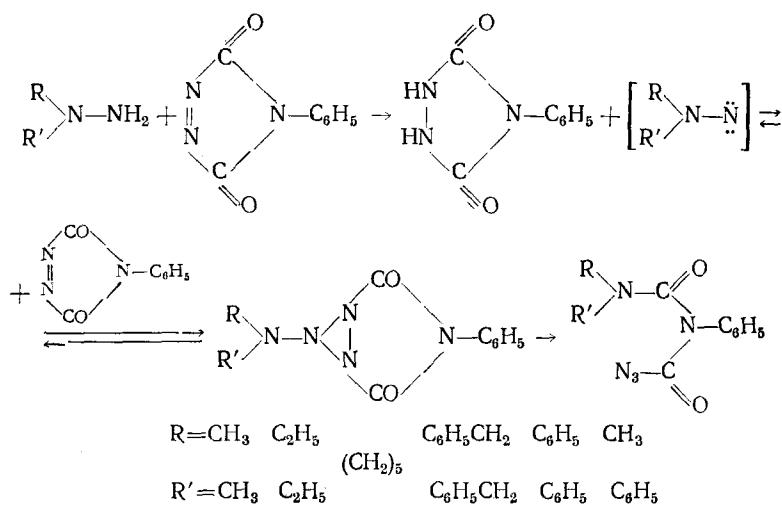
При взаимодействии аминонитренов и диенов с выходами от 35 до 71% были получены соответствующие винилазиридины. Ни аддуктов по обеим двойным связям, ни продуктов 1,4-присоединения при этом не образуется^{28, 29, 34}.

Замечательной особенностью является полная стереоспецифичность присоединения аминонитренов к связи C=C^{28, 29, 31-34, 137}. Если постулаты Скелла^{138, 139} о стереохимии присоединения карбенов по кратным связям распространяются и на аминонитрены, то можно считать, что аминонитрены реагируют с двойной связью исключительно в синглетном состоянии^{29, 34}.

В реакциях присоединения аминонитренов по связи C≡C с относительно малыми выходами (5—15%), получаются 2Н-азирины³⁰. Эти реакции интересны тем, что образующийся на первой стадии 1Н-азирин является антиароматичным и поэтому сразу же перегруппировывается в 2Н-азирин, который и является конечным продуктом реакции:

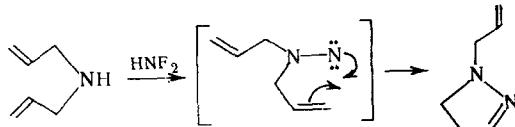


Утверждают⁸³, что продуктами присоединения аминонитренов по связи N=N являются триазиридины. Акцепторами аминонитренов служили диэтиловый эфир азодикарбоновой кислоты и ее фенилимид. В последнем случае реакция изображается так:



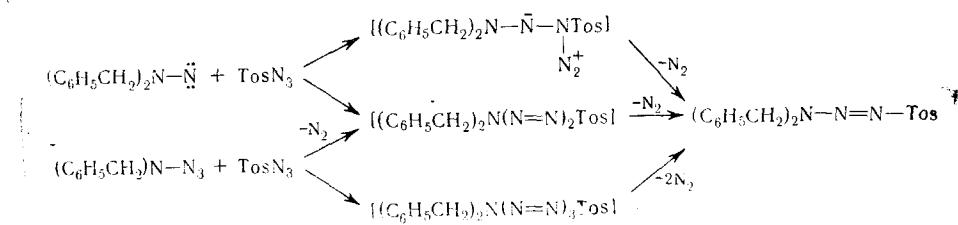
Триазиридины были выделены и охарактеризованы УФ-спектрами и температурами плавления.

В случае диаллиламинонитрена наблюдалась внутримолекулярная реакция N-нитрена с кратной связью, механизм которой не обсуждался³⁷:

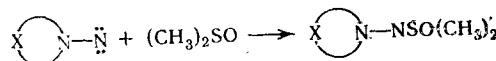


6. Реакции N-нитренов с тозилазидом и с диметилсульфоксидом

При реакции дibenзиламинонитрена, образующегося из дibenзиламино-N-азида, или, возможно, самого азида с тозилазидом при 0° одним из продуктов реакции является 3,3-дibenзил-1-тозилтриазен (выход 13—28%)¹¹⁷:

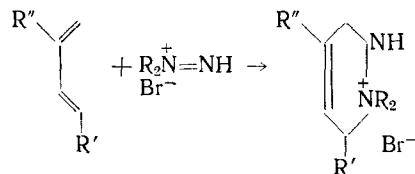


В реакцию с диметилсульфоксидом вводили те аминонитрены, которые могут присоединяться к кратным связям^{29, 31, 67}. При этом были получены соединения, называемые сульфоксиминами^{29, 67} или иминоокси-сульфуранными³¹:

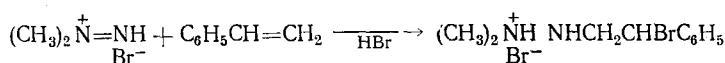


7. Реакции солей диазения

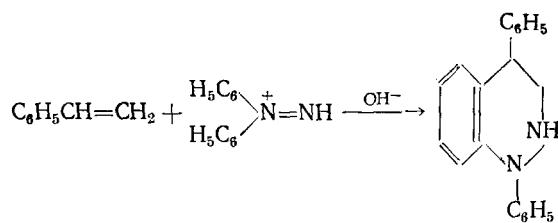
Образующиеся при протонировании N-нитренов катионы диазения оказались очень активными диенофилами, что было использовано для синтеза четвертичных Δ^4 -тетрагидропиридазиниевых солей^{35, 36, 38, 39}:



Способность 1,1-диметилдиазенийбромида вступать в реакцию Дильса — Альдера с изопреном и с дивинилом в мягких условиях была обнаружена Мак-Брайдом и Урри³⁵, а затем подробно исследована Зелениным и Бежан^{38, 39, 140} на примере многих 1,1-диалкилдиазенийбромидов, изопрена, хлоропрена и пиперилена. Даже циклогексадиен-1,3, вступающий в реакцию только с очень активными азосоединениями, с 1,1-диметилдиазенийбромидом дает аддукт с выходом 80 %. Структурная направленность этих реакций обычна для диенового синтеза: из 1-замещенных диенов (пиперилен) образуются орто-изомеры, из 2-замещенных диенов (изопрен и хлоропрен) — пара-изомеры. Продукт окисления 1,1-диизопропилгидразина в кислой среде не удалось, однако, ввести в диеновый синтез. По-видимому, разветвленность скелета диазениевых катионов имеет существенное значение^{39, 140}. При взаимодействии диметилдиазенийбромида с изопреноом отмечалось образование небольших количеств (12 %) диметилгидразона тиглинового альдегида³⁵. Реакция 1,1-диметилдиазения со стиролом и инденом приводит к образованию гидразиниевых солей³⁶:



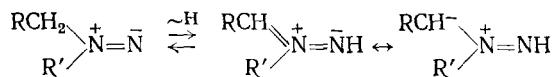
При нейтрализации раствора эти соли могут превращаться в соли диазетидиния, а также подвергаться более глубокому разложению. Однако взаимодействие стирола с 1,1-дифенилдиазенийперхлоратом в ацетонитриле приводит после нейтрализации к образованию 1,4-дифенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина²⁷:



* * *

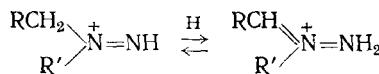
В 1971 г. появился ряд работ, дополняющих и углубляющих наши знания об аминонитренах.

Новые данные о превращении диалкиламинонитрено в диалкилгидразоны¹⁴¹ позволяют считать эту реакцию общей для аминонитрено, генерируемых в различных условиях, и могут рассматриваться как указания на важную роль таутомерных равновесий:



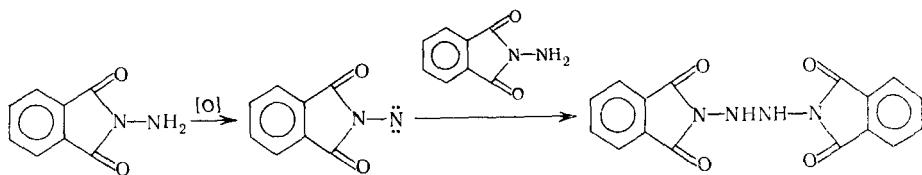
в дальнейших реакциях аминонитренов.

Аналогичная тautомерия протонированных форм аминонитренов — diazieniевые катионов:



по-видимому, является первой стадией реакций расщепления катионов диазения по связи $C=N^+$ с образованием карбонильных соединений при кипячении растворов солей диазения и соответствующих 2,4-динитрофенилгидразонов — при взаимодействии с 2,4-динитрофенилгидразином¹⁴².

При окислении некоторых N-аминолактамов тетраацетатом свинца и иодозобензолдиацетатом были выделены соответствующие тетразамы¹⁴³.

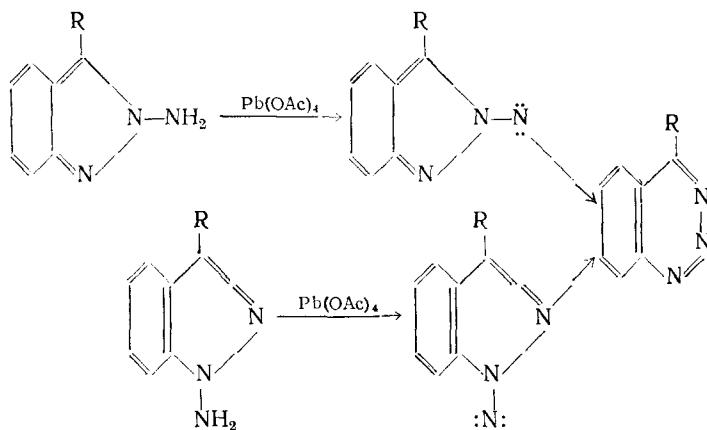


способные далее окисляться до Δ^2 -тетразенов, что свидетельствует в пользу предложенного ранее механизма окисления 1,1-дизамещенных гидразинов в Δ^2 -тетразены через тетразаны, получающиеся при реакции промежуточных N-нитренов с исходными гидразинами^{7, 52} (см. также раздел III, 2 настоящего обзора).

Образование эфиров бензойных кислот при окислении 5- и 6-замещенных 1-аминобензотриазолин-8-онов тетраацетатом свинца в CH_2Cl_2 ¹⁴⁴ может идти не только через разложение промежуточных аминонитреноов на циклопропеноны и две молекулы азота⁷⁶, но и через образование индазолонов, которые удалось выделить в виде аддуктов с тетрациклоном.

При окислении 3-замещенных 1- и 2-аминоиндазолов вместо отщепления азота, ожидавшегося по аналогии с поведением соответствующих

аминобензтриазолов⁶⁹⁻⁷², были получены 1,2,3-бензотриазины¹⁴⁵ с почти количественными выходами:



Такая перегруппировка промежуточных аминонитренов весьма сходна с другими случаями расширения цикла в аминонитренах^{51, 65, 67}.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. Abramovitch, B. A. Davis, Chem. rev., **64**, 149 (1964).
2. W. Lwowsky, Angew. Chem. Int. Ed., **6**, 897 (1967).
3. H. Suschitzky, Chem. a. Ind., **1970**, 1032.
4. R. K. Smally, H. Suschitzky, Там же, **1970**, 1338.
5. K. Takemoto, R. Fujita, Kagaku (Kyoto), **21**, 1096 (1966); C. A., **70**, 10964b (1969).
6. W. Lwowsky, Nitrenes. J. Wiley, N. Y., 1970.
7. Ч. Дж. Овербергер, Ж.-П. Аиселм, Дж. Г. Ломбардино, Органические соединения со связями азот — азот, «Химия», Л., 1970.
8. A. Michaelis, K. Lichemtburg, Ber., **26**, 2174 (1893).
9. M. Busch, B. Weiss, Там же, **33**, 2701 (1900).
10. M. H. Duval, Bull. soc. chim. France, [6], **7**, 727 (1910).
11. J. Kepner, J. Wilson, J. Chem. Soc., **1927**, 1108.
12. F. G. Mann, I. T. Miller, B. B. Smith, Там же, **1953**, 1130.
13. M. Busch, K. L. Lang, J. Prakt. Chem., **144**, 291 (1936).
14. C. G. Overberger, T. B. Hibbs, Jr. S. Chibnik, P. Huang, J.-J. Monagle, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3290 (1952).
15. C. G. Overberger, P. Huang, T. B. Hibbs, Там же, **75**, 2082 (1953).
16. C. G. Overberger, B. S. Marks, Там же, **77**, 4097 (1955).
17. C. G. Overberger, B. S. Marks, Там же, **77**, 4104 (1955).
18. J. Kepner, E. C. Knight, Ber., **69**, 341 (1936).
19. В. Я. Беспалов, Л. А. Карпова, В. И. Барановский, Б. В. Иоффе, ДАН, **200**, 99 (1971).
20. J. A. Pople, D. R. Santry, G. A. Segal, J. Chem. Phys., **43**, S 129 (1965).
21. J. A. Pople, G. A. Segal, Там же, **43**, S 136 (1965).
22. J. A. Pople, G. A. Segal, Там же, **44**, 3289 (1966).
23. S. H. Bauer, J. Am. Chem. Soc., **69**, 3104 (1947).
24. W. R. Mc Bride, H. W. Kruse, Там же, **79**, 572 (1957).
25. D. M. King, A. J. Bard, Там же, **87**, 419 (1965); см. также U. Eistnes, N. Lommer, J. Electroanal., **30**, 433 (1971).
26. Cauquis, M. Genies, Tetrahedron Letters, **1970**, 2903.
27. G. Cauquis, M. Genies, Там же, **1970**, 3403.
28. R. S. Atkinson, C. W. Rees, Chem. Comm., **1967**, 1230.
29. D. J. Anderson, T. L. Gilchrist, D. C. Horwell, C. W. Rees, Там же, **1969**, 146.
30. D. J. Anderson, T. L. Gilchrist, C. W. Rees, Там же, **1969**, 147.
31. M. Baudru, A. Foucaud, C. r. (C), **270**, 104 (1970).
32. L. A. Carpino, R. K. Kirkly, J. Am. Chem. Soc., **92**, 1784 (1970).
33. D. J. Anderson, T. L. Gilchrist, D. C. Horwell, C. W. Rees, J. Chem. Soc. (C), **1970**, 576.

34. R. S. Atkinson, C. W. Rees, Там же, **1969**, 772.
35. W. H. Urry, H. W. Kruse, W. R. McBride, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6568 (1957).
36. W. H. Urry, P. Szecsi, C. Ikoky, D. W. Moore, Там же, **86**, 2224 (1964).
37. C. L. Bumgardner, J. P. Freeman, Там же, **86**, 2233 (1964).
38. K. Н. Зеленин, И. П. Бежан, ХГС, **1970**, 93.
39. K. Н. Зеленин, И. П. Бежан, ЖОРХ, **6**, 2206 (1970).
40. W. R. McBride, E. M. Bens, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5546 (1959).
41. E. M. Bens, W. R. McBride, Anal. Chem., **31**, 1379 (1959).
42. C. G. Overberger, G. Kesslin, P. Huang, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3779 (1959).
43. W. R. McBride, H. W. Kruse, Am. Pat. 3135800 (1964); C. A., **61**, 4215e (1964).
44. C. G. Overberger, J. G. Lombardino, R. G. Hiskey, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6430 (1957).
45. M. Iwamura, R. J. Hintz, S. F. Nielsen, Там же, **92**, 3495 (1970).
46. C. G. Overberger, J. G. Lombardino, R. G. Hiskey, Там же, **79**, 1510 (1957).
47. C. G. Overberger, N. P. Marullo, R. G. Hiskey, Там же, **81**, 1517 (1959).
48. C. G. Overberger, N. P. Marullo, R. G. Hiskey, Там же, **83**, 1374 (1961).
49. R. L. Hinman, K. L. Hamm, Там же, **81**, 3294 (1959).
50. L. A. Carpino, A. A. Santily, R. W. Murray, Там же, **82**, 2728 (1960).
51. H. E. Baumgarten, P. L. Creger, R. L. Zey, Там же, **82**, 3977 (1960).
52. C. G. Overberger, L. P. Herin, J. Org. Chem., **27**, 417 (1962).
53. L. A. Carpino, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2196 (1962).
54. C. G. Overberger, L. P. Herin, J. Org. Chem., **27**, 2423 (1962).
55. L. A. Carpino, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2144 (1963).
56. L. A. Carpino, J. Org. Chem., **30**, 736 (1965).
57. C. G. Overberger, S. Altscher, Там же, **31**, 1728 (1966).
58. C. G. Overberger, M. Valentine, J.-P. Anselme, J. Am. Chem. Soc., **91**, 687 (1969).
59. L. A. Carpino, Chem. Comm., **1966**, 494.
60. C. D. Campbell, C. W. Rees, J. Chem. Soc. (C), **1969**, 752.
61. F. Effenberger, P. Fisher, Tetrahedron, **26**, 3029 (1970).
62. L. A. Carpino, J. Ferrari, S. Göwecke, S. Herliczek, J. Org. Chem., **34**, 2009 (1969).
63. I. Bhatnagar, M. V. George, Там же, **33**, 2407 (1968).
64. L. A. Carpino, Там же, **34**, 461 (1969).
65. H. E. Baumgarten, W. F. Wittman, G. J. Lehmann, J. Heteroc. Chem., **6**, 333 (1969).
66. L. Horner, H. Fernekess, Ber., **94**, 712 (1961).
67. C. W. Rees, M. Yelland, Chem. Comm., **1969**, 377.
68. C. W. Rees, D. E. West, Там же, **1969**, 647.
69. C. D. Campbell, C. W. Rees, Proc. Chem. Soc., **1964**, 296.
70. C. D. Campbell, C. W. Rees, Chem. Comm., **1965**, 192.
71. C. D. Campbell, C. W. Rees, J. Chem. Soc. (C), **1969**, 742.
72. J. W. Barton, S. A. Jones, Там же, (C), **1967**, 1276.
73. C. W. Rees, R. C. Storr, Chem. Comm., **1965**, 193.
74. C. W. Rees, R. C. Storr, J. Chem. Soc. (C), **1969**, 760.
75. R. W. Hoffmann, G. Gush, M. Preiss, B. Dittrich, J. Chem. Soc., (C), **1969**, 769.
76. J. Adamson, D. L. Foster, T. L. Gilchrist, C. W. Rees, Chem. Comm., **1969**, 221.
77. C. W. Rees, D. E. West, J. Chem. Soc. (C), **1970**, 583.
78. K. Sakai, J.-P. Anselme, Tetrahedron Letters, **1970**, 3851.
79. G. Koga, J.-P. Anselme, J. Am. Chem. Soc., **91**, 4323 (1969).
80. D. W. Jones, Chem. Comm., **1970**, 1084.
81. T. L. Gilchrist, F. J. Grawelling, C. W. Rees, J. Chem. Soc., C, **1971**, 977.
82. C. W. Rees, R. C. Storr, Chem. Comm., **1968**, 1305.
83. K.-H. Koch, E. Fahr, Angew. Chem., **82**, 636 (1970).
84. C. G. Overberger, N. P. Marullo, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1378 (1961).
85. W. H. Urry, A. L. Olsen, E. M. Bens, H. W. Kruse, C. Ikoky, U. S. Govt. Res. Develop. Rept. **40** (23), 107 (1965); C. A., **64**, 14 078e (1966).
86. A. Michaelis, C. Claeissen, Ber., **22**, 2233 (1889).
87. L. A. Carpino, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4427 (1957).
88. L. A. Carpino, Chem. a. Ind., **1957**, 172.
89. D. M. Lemal, C. D. Underbrink, T. W. Rave, Tetrahedron Letters, **1964**, 1955.
90. D. M. Lemal, F. Menger, E. Coats, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2395 (1964).
91. D. M. Lemal, T. W. Rave, S. McGregor, Там же, **85**, 1944 (1963).
92. W. Baker, J. F. W. McComie, D. R. Preston, Chem. a. Ind., **1960**, 1305.

93. W. D. Ollis, I. O. Sutherland, Y. Thebtaranonth, *Chem. Comm.*, **1970**, 1199.
94. S. Wawzonek, W. McKillip, *J. Org. Chem.*, **27**, 3496 (1962).
95. C. L. Bumgardner, K. J. Martin, J. P. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 97 (1963).
96. D. M. Lemal, T. W. Rave, *Там же*, **87**, 393 (1965).
97. L. A. Carpino, S. Göwecke, *J. Org. Chem.*, **29**, 2824 (1964).
98. W. Baker, J. F. W. McOmie, D. R. Preston, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 2971.
99. G. Adembri, F. Ponticelli, P. Tedeschi, *J. Heteroc. Chem.*, **6**, 783 (1969).
100. G. Adembri, P. Tedeschi, *Chim. e Ind.*, **49**, 880 (1967).
101. P. Carter, T. S. Stevens, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1743.
102. R. L. Lichter, *Diss. Abstr. (B)*, **28**, 841 (1967).
103. C. G. Overberger, J. G. Lombardino, R. G. Hiskey, *J. Org. Chem.*, **22**, 858 (1957).
104. C. G. Overberger, J. G. Lombardino, R. G. Hiskey, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3009 (1958).
105. J. I. G. Cadogan, J. B. Tomson, *Chem. Comm.*, **1969**, 770.
106. M. Milone, *Gazz. Chim. Ital.*, **63**, 329 (1933).
107. G. A. Fleisher, E. C. Kendall, *J. Org. Chem.*, **16**, 556 (1951).
108. P. S. Bailey, *Chem. Rev.*, **58**, 925 (1958).
109. R. E. Miller, *J. Org. Chem.*, **26**, 2327 (1961).
110. J. P. Wibaut, J. W. Boon, *Helv. chim. Acta*, **44**, 1171 (1961).
111. R. E. Erickson, P. J. Andrulis, J. C. Collins, M. L. Lunge, C. D. Mercer, *J. Org. Chem.*, **34**, 2961 (1969).
112. J. P. Freeman, *Advances in fluorine chemistry*, v. 6, p. 334, Butterworth and Co. London, 1970.
113. C. L. Bumgardner, J. P. Freeman, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 5547.
114. J. P. Freeman, W. H. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1761 (1967).
115. D. M. Lemal, S. D. McGregor, *Там же*, **88**, 1335 (1966).
116. H. R. Hunt, J. R. Cox, J. D. Ray, *Inorg. Chem.*, **1**, 938 (1962).
117. G. Koga, J.-P. Anselme, *J. Org. Chem.*, **35**, 960 (1970).
118. T. L. Gilchrist, C. W. Rees, E. Stanton, *Chem. Comm.*, **1971**, 801.
119. T. Tsuji, E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1429 (1970).
120. C. G. Overberger, *Record Chem. Progr.*, **21**, 21 (1960).
121. C. G. Overberger, J.-P. Anselme, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 658 (1964).
122. C. G. Overberger, J. G. Lombardino, I. Tashlick, R. G. Hiskey, *Там же*, **79**, 2662 (1957).
123. C. G. Overberger, J. G. Lombardino, *Там же*, **80**, 2317 (1958).
124. C. G. Overberger, C. Yaroslavsky, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 4395.
125. C. G. Overberger, J.-P. Anselme, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 869 (1962).
126. C. G. Overberger, N. Weinshenker, J.-P. Anselme, *Там же*, **86**, 5364 (1964).
127. C. G. Overberger, R. E. Zangare, J.-P. Anselme, *J. Org. Chem.*, **31**, 2046 (1966).
128. J. C. Bourmann, J. P. Deleux, G. Leroy, J. Weiler, *Bull. soc. chim. Belges*, **79**, 543 (1970).
129. C. G. Overberger, G. Kesslin, N. R. Byrd, *J. Org. Chem.*, **27**, 1568 (1962).
130. K. R. Kopecky, S. Evani, *Canad. J. Chem.*, **47**, 4041 (1969).
131. R. B. Woodward, R. C. Hoffman, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie, Academic Press Inc., 1970.
132. S. D. McGregor, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2858 (1966).
133. R. D. Clark, G. K. Helmckamp, *J. Org. Chem.*, **29**, 1316 (1964).
134. J. H. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1147 (1965).
135. E. Fisher, *Ann.*, **190**, 67 (1878).
136. P. S. Forggione, G. S. Sprague, H. J. Troffkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1079 (1966).
137. A. Foucaud, M. Baudru, *C. r. (C)*, **271**, 1613 (1970).
138. P. S. Skell, R. C. Woodworth, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4496 (1956).
139. В. Кирмсе, *Химия карбенов*, «Мир», 1966, гл. 12, разд. Б.
140. И. П. Бежани, Кандид. диссерт., Ленингр. университет, 1970.
141. Б. В. Иоффе, Л. А. Карцова, *ЖОрХ*, **8**, 220 (1972).
142. Б. В. Иоффе, М. А. Кузнецов, *ЖОрХ*, **7**, 2625 (1971).
143. D. J. Anderson, T. L. Gilchrist, C. W. Rees, *J. Chem. Soc., C*, **1971**, 800.
144. J. Adamson, D. L. Forster, T. L. Gilchrist, C. W. Rees, *Там же*, **1971**, 981.
145. D. J. C. Adams, S. Bradbury, D. C. Horwell, M. Keating, C. W. Rees, R. C. Storr, *Chem. Comm.*, **1971**, 828.