

УДК 547.23 : 543.307

СПОСОБЫ РАСЩЕПЛЕНИЯ N—N-СВЯЗЕЙ
В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ*М. Ф. Маршалкин и Л. Н. Яхонтов*

В обзоре впервые предпринята попытка систематизировать имеющийся в литературе обширный материал по методам разрыва ординарных N—N-связей в органических соединениях. Рассмотрены восстановительное и кислотное расщепление, различные перегруппировки, взаимодействие с окислителями, термические и фотохимические процессы. Для объяснения особенностей разрыва N—N-связей привлечены данные об энергетических характеристиках N—N- и N≡N-групп.

Библиография — 274 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1593
II. Восстановительное расщепление N — N-связей	1594
III. Кислотное расщепление N-нитрозо- и N-нитропроизводных	1598
IV. Расщепление азенов	1600
V. Превращения арилгидразонов, аналогичные реакции Э. Фишера	1602
VI. Перегруппировки 1,2-диазгетероциклических систем	1605
VII. Нитрильная перегруппировка	1608
VIII. Секстетные перегруппировки типа реакций Курциуса и Шмидта	1610
IX. Термическая циклизация азидов	1613
X. Фотохимический разрыв N—N-связи	1615

I. ВВЕДЕНИЕ

Процессы, протекающие с разрывом N—N-связей как в циклических, так и в ациклических соединениях, занимают большое место в органической химии. К их числу относятся классические реакции Э. Фишера, Курциуса, Шмидта, бензидиновая перегруппировка и др., каждой из которых посвящены серьезные и обстоятельные обзоры. Однако обзорных статей, обобщающих различные методы разрыва N—N-связей, в литературе нет. Даже в известной монографии Вейганда-Хильгетага¹, представляющей достаточно полную энциклопедию методов синтеза, систематизированных по характеру изменений связей в соединениях, раздел, посвященный разрыву N—N-связей, совершенно отсутствует. Не восполняют этот пробел и монографии²⁻⁹, в которых рассматриваются общие вопросы химии органических соединений с N—N-связями, но не выделяются реакции, протекающие с разрывом таких связей.

Как известно, характерной особенностью ординарной связи между двумя атомами азота является минимальная энергия диссоциации (37 ккал/моль) по сравнению с другими, наиболее часто встречающимися в органических соединениях простыми связями (для C—C эта энергия, например, 80 ккал/моль, для C—N 66 ккал/моль, для S—S 64 ккал/моль)¹⁰. Напротив, характерная для молекулярного азота связь с наибольшей кратностью между атомами N≡N обладает максимальной энергией диссоциации (225 ккал/моль) по сравнению с аналогичными

$C\equiv C$ (198 ккал/моль) и $C\equiv N$ (209 ккал/моль)⁷. Между p -орбиталями азота в насыщенной системе существует отталкивание, которое делает $N-N$ -связь более длинной (1,40 Å)¹¹⁻¹³, чем сумма радиусов двух атомов азота ($0,53 \text{ Å} \cdot 2 = 1,06 \text{ Å}$), в то время как для $N\equiv N$ характерно взаимное перекрывание p -орбиталей, дополнительно стабилизирующее связь. Указанные характеристики обуславливают и особенности поведения веществ в химических реакциях. Разрыв насыщенной связи азот — азот осуществляется очень легко, значительно легче, чем $C-C$ или $C-N$, и при возможности конкурентных реакций предпочтительным является разрыв $N-N$ -связи, в результате которого обычно образуются либо соответствующие аминопроизводные, либо неустойчивые продукты с секстетом электронов у азота, типа нитренов. Последние способны стабилизироваться различными путями за счет реакций присоединения, перегруппировок и т. д. Отмеченная выше устойчивость молекулярного азота, энергетическая выгодность его образования и способность удаляться из сферы реакции в виде газообразного вещества также оказывают существенное влияние. В случае азидов, азенов и других соединений, где возможен разрыв $N-N$ -связей с выделением молекулы азота, такое направление процесса обычно оказывается предпочтительным.

Указанные общие закономерности расщепления $N-N$ -связей легко проследить на различного типа реакциях, обсуждаемых в настоящем обзоре.

Естественно, в рамках журнальной статьи невозможно описать все случаи органических реакций, протекающих с разрывом $N-N$ -связей. Поэтому нам представилось целесообразным возможно полнее отразить в обзоре различные типы процессов за счет сокращения числа примеров каждого типа.

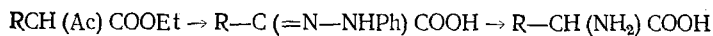
Наряду с пионерскими работами основное внимание при таком отборе уделено статьям, наиболее полно отражающим возможности метода, механизм реакций, их необычное течение. Общеизвестные классические реакции в обзоре не разбираются. Во всех случаях, где это возможно, даны ссылки на обзорные статьи, в которых цитируется вся остальная литература.

II. ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ $N-N$ -СВЯЗЕЙ

Гидрогенолиз $N-N$ -связей является одним из наиболее известных методов перехода от различных азидов, азидов, гидразидов и их производных к соответствующим аминам.

Способность цинка в кислой среде разрывать $N-N$ -связи, обнаруженная Курциусом на примере восстановления бензальдазина и его гомологов до моно- и дибензиламинов¹⁴, была в дальнейшем успешно использована для синтеза перфторароматических диаминов на основе гидразидов¹⁵, в ходе полного синтеза сфингозина¹⁶. Различные восстанавливающие агенты применяются для перехода от арилгидразидов и гидразидов к аминам при получении аминокислот¹⁷⁻²² и аминокислот^{23, 24}.

Восстановление арилгидразидов α -кетокислот лежит в основе разработанного Теофилактовым с сотр.²⁵⁻³¹ общего метода синтеза аминокислот по схеме

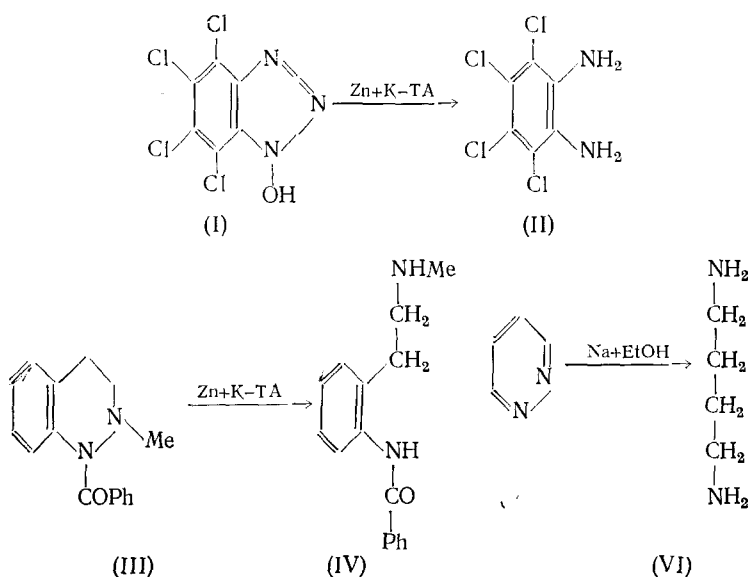


Широкое применение для разрыва $N-N$ -связей в азидах, гидразинах, гидразидах и гидразонах нашли каталитические методы³²⁻⁴⁶. Катали-

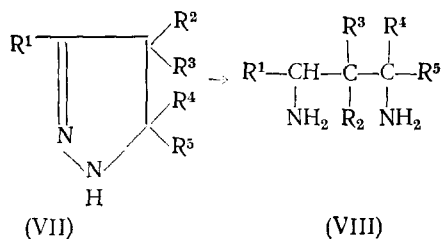
тическое восстановление было использовано и для превращения сульфогидразидов в сульфамиды ⁴⁷.

Более ранние работы по восстановительному разрыву N—N-связей гидразинов и их производных химическими и каталитическими методами рассмотрены в ^{48–50}, полярографическое восстановление арилгидразонов — в ^{51–52}.

Восстановительными методами удастся разрывать и N—N-связи, включенные в состав N—N-гетероциклических систем ^{34, 38, 53–55}, и осуществлять переход, например, от производного бензтриазола (I) к *o*-фенилендиамину (II) ⁵⁶, от тетрагидроциннолина (III) — к производному *o*-аминофениламина (IV) ⁵⁷, от пиридазина (V) — к 1,4-диаминбутану (VI) ⁵⁸ и т. д.



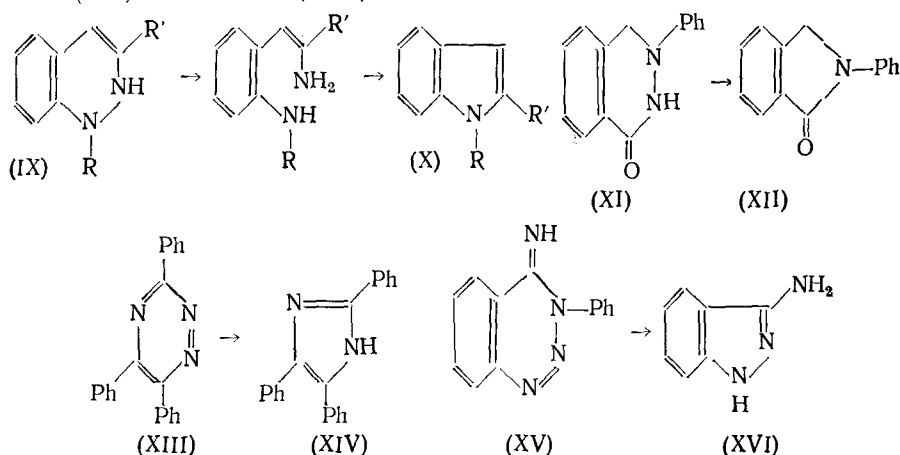
Гидрогенолиз пиразолинов (VII) над никелевым катализатором лег в основу разработанного Костом с сотр. препаративного метода синтеза 1,3-диаминов (VIII) ^{59, 60}:



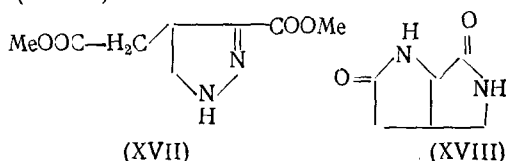
Гидрогенетическое расщепление циклических гидразидов — производных 3,5-диоксипиразолидинов — на никелевом катализаторе подробно исследовали Молдавер с сотр. ^{61–63}. Электрохимическое восстановление N—N-гетероциклических соединений описано в обзоре ⁶⁴.

В ряде случаев диамины, образующиеся при восстановлении циклических производных гидразина, способны вновь циклизироваться, превращаясь в ходе реакции в другие гетероциклы. Таким путем из циннолинов (IX) были получены индолы (X) ^{65–69}, из фталозолон (XI) — фтал-

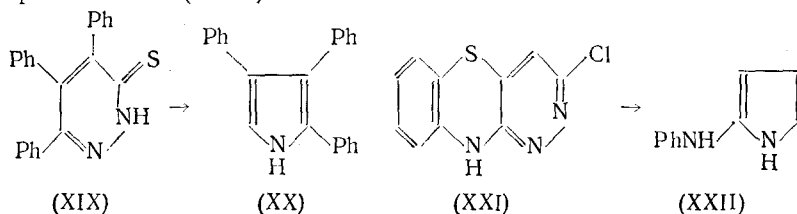
имидин (XII) ⁷⁰, из триазина (XIII) — имидазол (XIV) ⁷¹, из бензтриазина (XV) — имидазол (XVI) ⁷²:



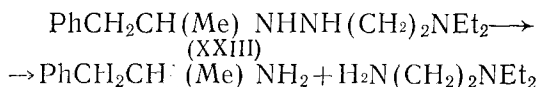
Интересная реакция наблюдается при каталитическом восстановлении метилового эфира 3-карбометоксипиразолин-4-уксусной кислоты (XVII), когда возникающий диамин в процессе гидрирования циклизуется в дилактам (XVIII) ⁷³:



Неожиданные результаты получены при нагревании с никелем Ренея 4,5,6-трифенил-3-меркаптопиридазина (XIX), когда в качестве продукта обессеривания был выделен 2,3,4-трифенилпиррол (XX) ⁷⁴, и при восстановлении с тем же катализатором 5-хлор-3,4-дизафенотиазина (XXI), когда наряду с обессериванием и дегалогенированием происходил разрыв N—N-связи, отщепление аммиака и замыкание пирролинового цикла с образованием (XXII) ⁷⁵:

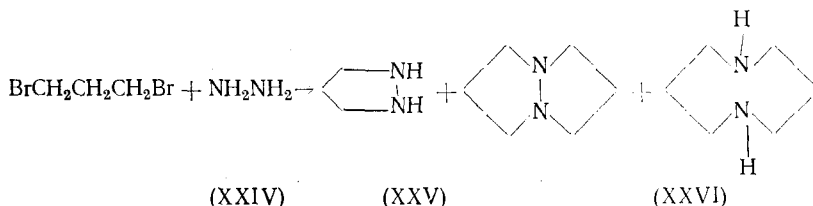


Расщепление N—N-связи в 1-(2'-диэтиламиноэтил)-2-фенилизопропилгидразине (XXIII) при кипячении с соляной кислотой без добавки восстановителей описали Элслэгер с сотр. ⁷⁶

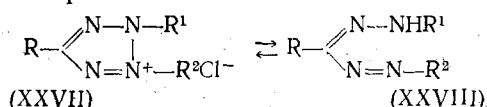


По-видимому, здесь в качестве восстановителя выступает молекула исходного XXIII, в пользу чего свидетельствует обнаруженный в продуктах реакции фенилацетон. Для расщепления тетраарилгидразинов под действием кислот до диаминов и устойчивого радикал-катиона ⁷⁷ предложен механизм через диарилнитрен-ион ⁷⁸, гомолитический раз-

рыв N—N-связей в тетраарилгидразинах рассмотрен в статьях^{79, 80}. Окислительно-восстановительный процесс за счет исходных соединений имеет, очевидно, место при взаимодействии гидразина и 1,3-дибромпропана, когда наряду с пиразолидином (XXIV) и бициклическим гидразином (XXV) образуется также *бис*-триметилендиимин (XXVI)⁸¹:

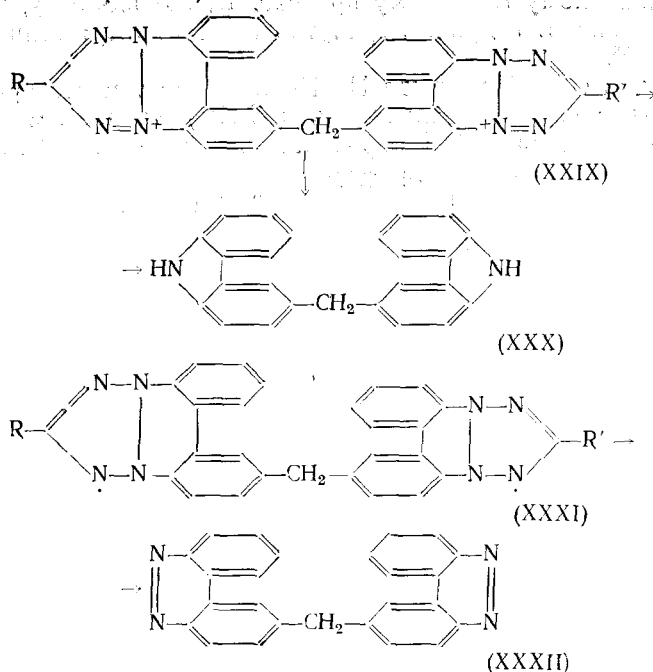


Восстановление четвертичных тетразолиевых солей (XXVII) с разрывом N—N-связи и образованием формаза (XXVIII) происходит под действием бактерий, дрожжей, прорастающих семян⁸², а также при обработке сернистым аммонием⁸³ или на катионообменной смоле, обработанной дитионитом натрия⁸⁴:

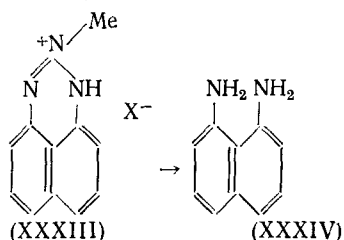


При окислении формазанов вновь легко получаются четвертичные соли тетразолия⁸⁵. Легкость взаимных превращений по аналогичной схеме замещенных триазолиевых солей и 1-фенилазо-2-фениламинонафталинов позволила использовать соединения такого типа как окислительно-восстановительные индикаторы на ионы кобальта⁸⁵.

Превращение четвертичных солей *бис*-(2,3-*о*-дифенилтетразолия) (XXIX) в соответствующий карбазол (XXX) описано под действием цинковой пыли, с дитионитом натрия или гидразином в щелочной среде образуются свободные N-радикалы (XXXI), которые восстанавливаются с никелем до феназона (XXXII)⁸⁶:



Склонность тетразиниевых четвертичных солей к гидрогенолизу по N—N-связям легла в основу получения из 2-метил-1H-нафто-[1,8-de]-триазиный галогенидов (XXXIII)—1,8-диаминонафталина (XXXIV)⁸⁷:

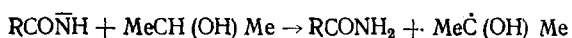
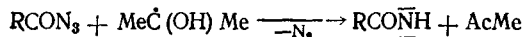


Восстановление азидов в соответствующие амины с расщеплением N—N-связей как химическими, так и каталитическими методами использовано в синтезах аминокислот^{88–91} и аминокислот⁹²; *p*-фенилуретилансульфазид восстанавливается цинком в уксусной кислоте до соответствующего сульфида⁹³.

При обработке аридазидов бромистым водородом наблюдается разрыв N—N-связей с одновременным бромированием в ядро; для объяснения этого процесса предложен следующий механизм⁹⁴:

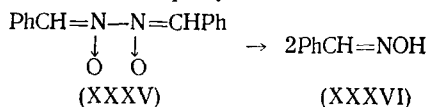


Восстановительное элиминирование азота с разрывом N—N-связи в азидах кислот под действием изопропанола в присутствии перекиси этилкарбоната Хорнер с сотр. рассматривают как радикальную реакцию, протекающую через образование радикалов изопропанола и последующее взаимодействие их с азидами по схеме⁹⁵:

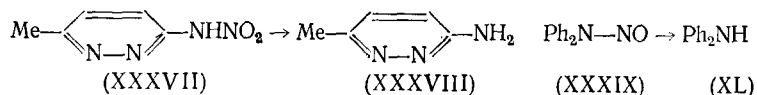


По радикальному механизму происходит, по-видимому, и восстановление азидов кислот гидридом трибутилолова в присутствии азодиизобутиронитрила⁹⁶.

Интересный случай разрыва N—N-связи имеет место при восстановлении N,N'-диоксида бензальдазина (XXXV) сернистым аммонием в спирте, когда с выходом 78% образуется бензальдоксим (XXXVI)⁹⁷:



Восстановительное расщепление N—N-связи известно также для N-нитро- и N-нитрозосоединений: 3-нитрамино-6-метилпиридазин (XXXVII) восстанавливается с палладием в 3-амино-6-метилпиридазин (XXXVIII)⁹⁸, а N-нитрозодифениламин (XXXIX) алюмогидридом лития — в дифениламин (XL)^{99, 100}:

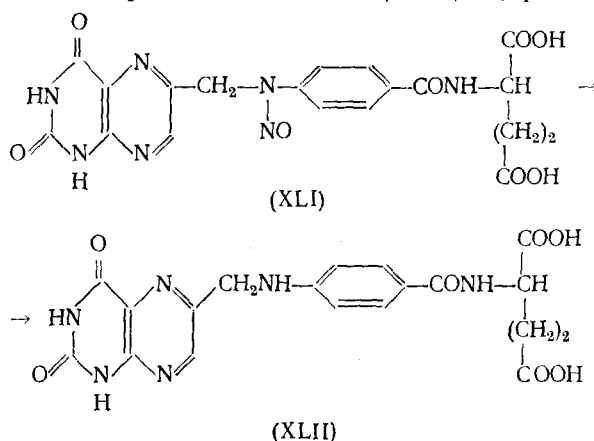


III. КИСЛОТНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ N-НИТРОЗО- И N-НИТРОПРОИЗВОДНЫХ

Наряду с восстановительным разрывом N—N-связей в N-нитро- и N-нитрозосоединениях описано расщепление этого типа веществ под дей-

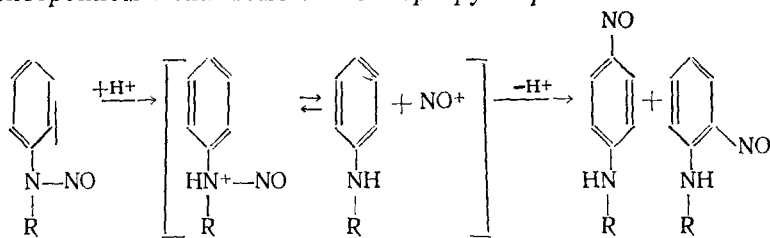
ствием минеральных и органических кислот часто в присутствии связывающих нитрогруппу, а также связывающих или окисляющих нитрозогруппу добавок^{101–105}.

В качестве примера можно привести денитрозирование N-нитрозо-N-[4-{{(2',4'-диокси-6'-птеридил)-метил}-амино}-бензоил]-глутаминовой кислоты (XLI) соляной кислотой в присутствии фенола в ходе синтеза дезаминооксаналога фолиевой кислоты (XLII)¹⁰⁵, расщепление N—N-

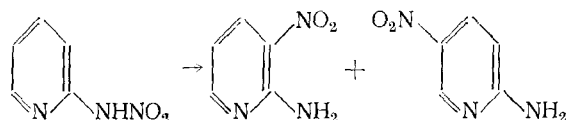


связи в N-нитросоединениях фтористоводородной кислотой в присутствии анизола¹⁰⁶ или серной кислотой с ацетанилидом¹⁰⁷.

В некоторых случаях разрыв N—N-связей сопровождается нитрованием или нитрозированием молекулы самого денитрозируемого (или денитруемого) соединения, а не специально добавляемых веществ с повышенной нуклеофильностью типа фенола, анизола и др. Такие перегруппировки впервые наблюдали Фишер и Гепп на примере превращения N-нитрозо-N-алкил (арил) анилинов в соответствующие *p*-нитрозопроизводные¹⁰⁸. В дальнейшем была установлена способность нитрозогруппы мигрировать не только в пара-, но и в орто-положение; высказано предположение о катионотропном механизме таких перегруппировок^{109–111}:

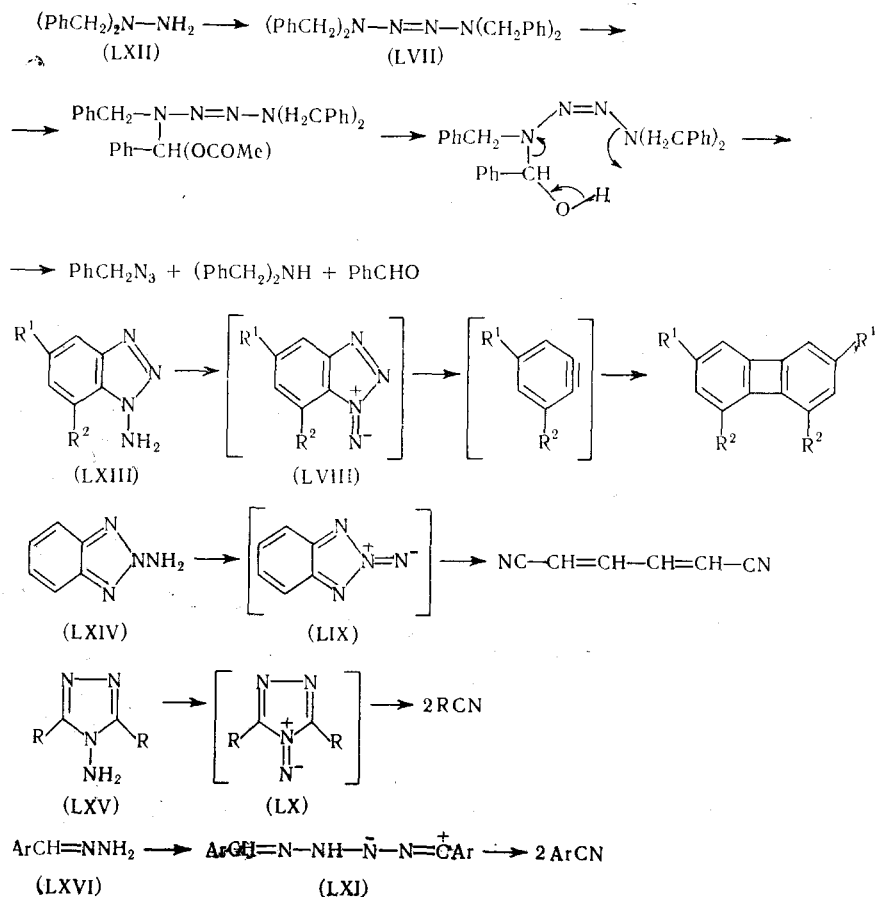


Аналогично, по-видимому, протекает изомеризация 2-нитроаминопиридина (XLIII) в 3-нитро- (XLIV) и 5-нитро- (XLV)-2-аминопиридины¹¹²,

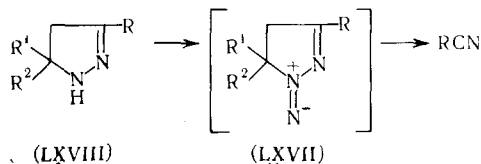


а также перегруппировки типа Фишера — Гепла в ряду других ароматических нитраминов^{113–117}. Иной тип расщепления N—N-связи наблюдается в ходе перегруппировки N-алкил-N-нитрозамидов (XLVI) в замещенные оксалилдиамиды под действием пятихлористого фосфора¹¹⁸. Механизм перегруппировки связан с образованием промежуточного иминокло-

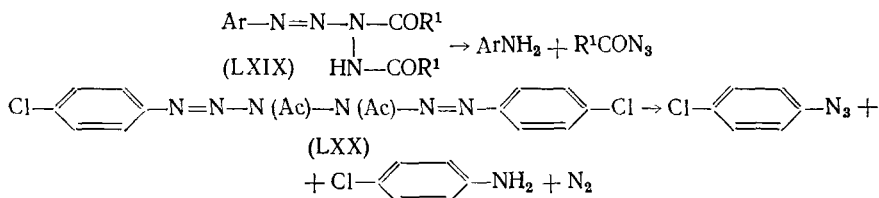
Другим, более часто применяемым для деаминарования N-аминогетероциклических соединений реагентом, является азотистая кислота^{123, 124}. Через соответствующие тетразены (LVII—LXI) происходит окисление тетраацетатом свинца 1,1-дизамещенных гидразинов типа (LXII)^{125, 126}, 1-(LXIII) и 2-(LXIV-аминобензтриазолов¹²⁷, 1-амино-1,3,4-триазолов (LXV)¹²⁸, а также арилгидразонов (LXVI)¹²⁹:



Триазен (LXVII) постулирован как промежуточный продукт нитрильного расщепления пиразолинов (LXVIII) под действием дифторамина¹³⁰:



Разложение азенов может происходить не только в кислой^{121—124}, но и в щелочной среде, как это наблюдалось при образовании ацилазидов и ароматических аминов¹³¹ из продуктов взаимодействия 1,2-диацилгидразинов и солей арилдiazония (LXIX) или при щелочном расщеплении гексазидиена (LXX)¹³²

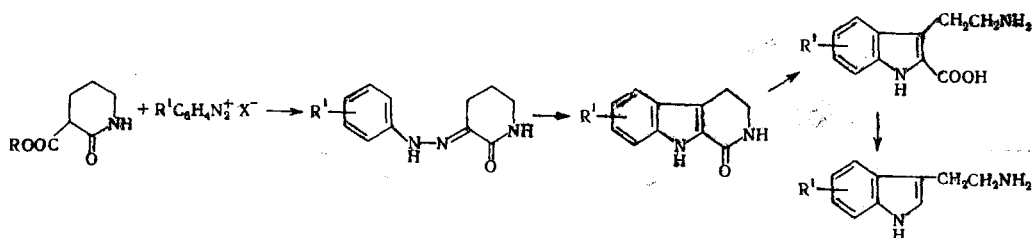


Описано также термическое разложение азенов с разрывом N—N-связей^{133–35}.

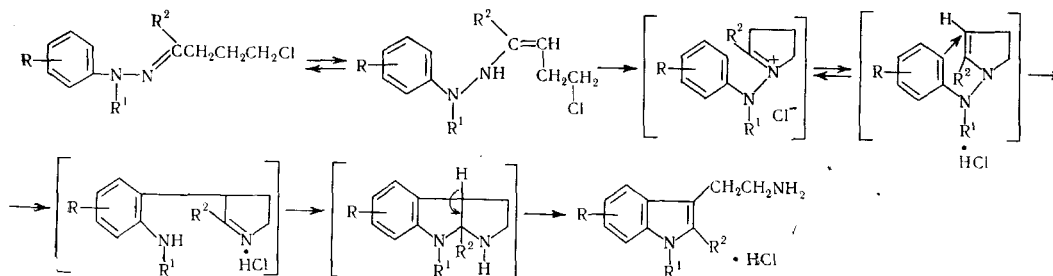
V. ПРЕВРАЩЕНИЯ АРИЛГИДРАЗОНОВ, АНАЛОГИЧНЫЕ РЕАКЦИИ Э. ФИШЕРА

Широко известная реакция получения индольных соединений по Э. Фишеру, протекающая с разрывом N—N-связей, достаточно подробно рассмотрена в ряде обзоров последних лет^{136–139}, что исключает необходимость анализа в настоящей статье обширной литературы, посвященной этому вопросу. Вместе с тем следует отметить, что большой интерес к реакции Э. Фишера, детальное исследование этого метода на различных объектах привели к разработке ряда других реакций, аналогичных циклизации по Э. Фишеру и также протекающих с разрывом N—N-связей.

Здесь в первую очередь необходимо отметить реакцию Абрамовича и Шапиро, нашедшую широкое применение в синтезе триптамина и заключающуюся во взаимодействии солей диазония и 3-карбалкоксипиперидонов-2 с последующей циклизацией, раскрытием пиперидинового кольца и декарбоксилированием¹⁴⁰.

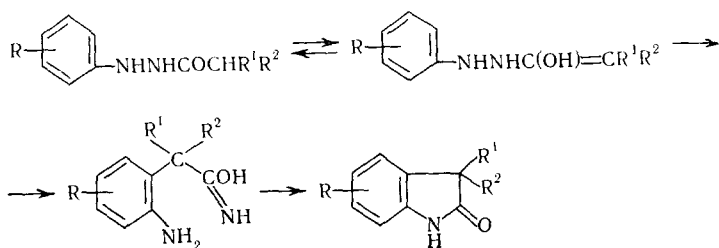


Оригинальный метод синтеза триптамина и гомотриптамина в одну стадию из арилгидразонов γ и δ -галогенкарбонильных соединений описал Грандберг с сотр.^{141–145}.

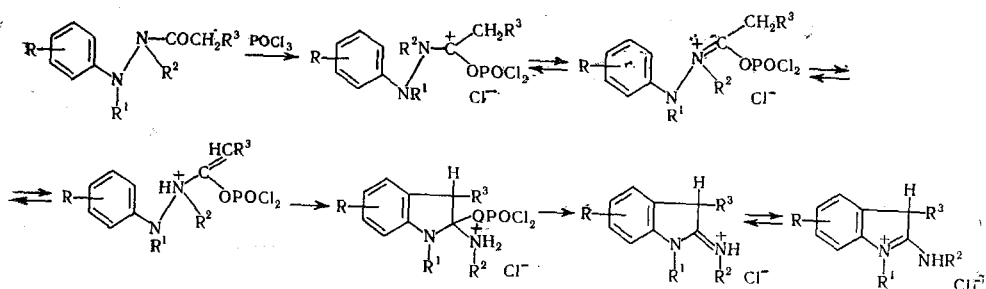


Вместо галогенкарбонильных соединений в реакцию с гидразинами могут вводиться циклические енамины¹⁴⁶, использование замещенных в α -положении γ -галогенкетон приводит к производным эзеролина^{147, 148}.

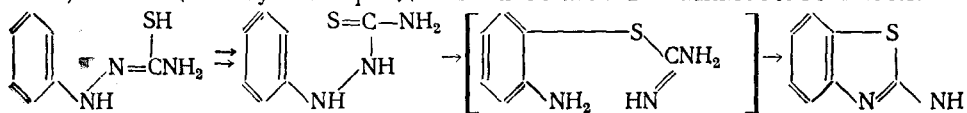
Синтез оксиндолов из арилгидразидов карбоновых кислот разработан Бруннером^{149–153}.



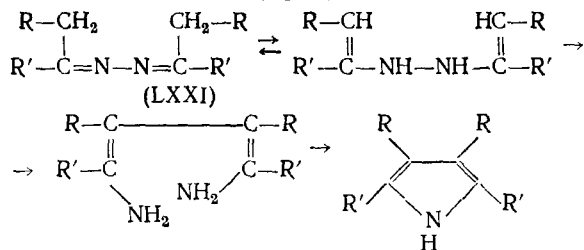
Кост с сотр. предложили метод синтеза 2-аминоиндолов, основанный на взаимодействии с хлорокисью фосфора арилгидразидов карбоновых кислот, содержащих метиленовое звено в α -положении кислотного остатка¹⁵⁴.



Еще ранее Фишер и Вестхорн¹⁵⁵, а затем и другие авторы¹⁵⁶ показали, что фенилтиосемикарбазид, образующийся из фенилгидразина и тиоцианата, легко циклизуется при действии кислот в 2-аминобензотиазол:

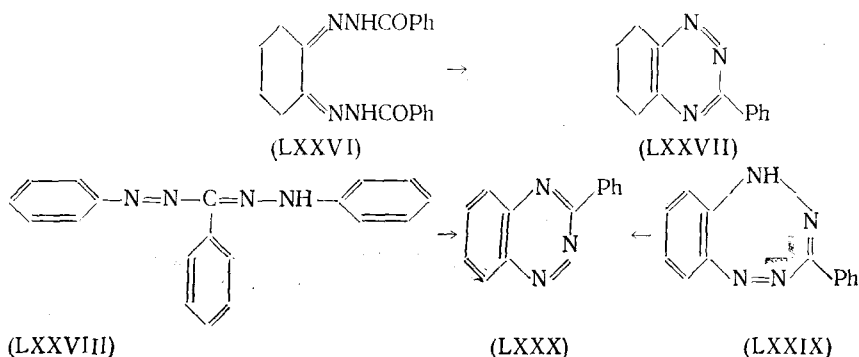
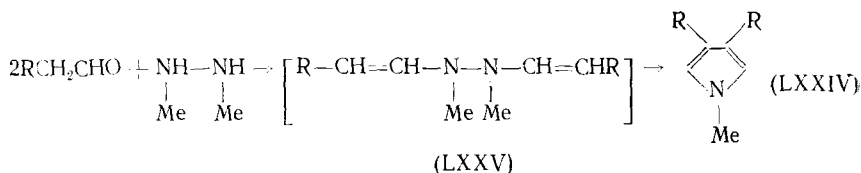
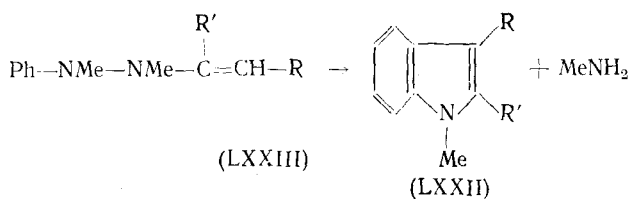


Синтез пиррольных соединений при действии кислых катализаторов на тетразамещенные азины (LXXI) разработал Пилоти¹⁵⁷:

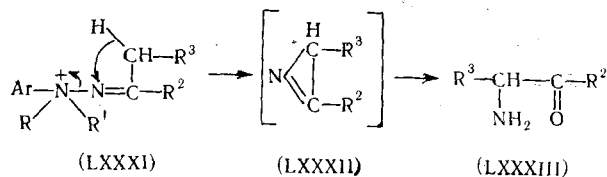


Аналогичная реакция была использована также для получения октагидрокарбазола из азина циклогексанона^{158, 159}.

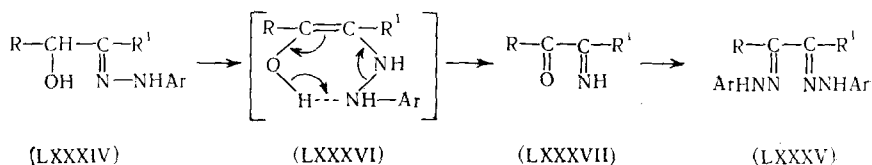
Близко к циклизации по Э. Фишеру примыкают и другие процессы, связанные с разрывом N—N-связей в N-замещенных гидразинах, гидразонах и их циклических аналогах: синтез индолов (LXXII) на основе N-фенил-N,N'-диметиленгидразинов (LXXIII)^{16c}, симметричных N-метилпирролов (LXXIV) из 1,2-диметилгидразинов (LXXV)¹⁶ⁱ, перегруппировки *бис*-бензоилгидразона циклогександиона-1,2 (LXXVI) в 3-фенил-5,6-циклогексен-1,2,4-триазин (LXXVII)¹⁶², 1,3,5-трифенилформазана (LXXXVIII) и N,N'-*о*-фенилен-С-фенилциклоформазана (LXXXIX) — в 3-фенил-5,6-бензо-1,2,4-триазин (LXXX)^{163, 164}:



Разрыв N—N-связи с перегруппировкой Небера описан для четвертичных производных арилгидразонов кетонов, имеющих α-водородный атом (LXXXI)^{165–167}, которые, в отличие от аналогичных производных альдегидов, неспособны к нитрильной перегруппировке. Показано, что процесс протекает стереоспецифично, по-видимому, через трехчленное циклическое переходное состояние (LXXXII)^{68–170} и приводит к образованию α-аминокетонов (LXXXIII):

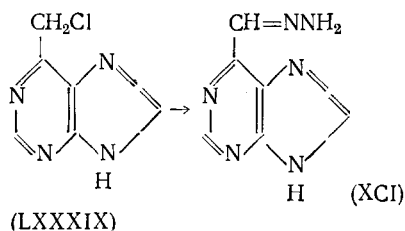
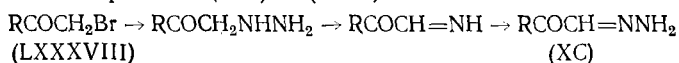


Большое число работ посвящено разрыву N—N-связи в арилгидразонах α-оксикарбонильных соединений (LXXXIV) с превращением их в озоны (LXXXV)^{171–175}. Механизм этой важной в химии сахаров реакции был изучен Шемякиным и сотр. с использованием меченого азота¹⁷⁴. Показано, что первоначально через шестичленное переходное состояние, для которого авторы предлагают строение (LXXXVI), отщепляется арил-амин и образуется моноимин α-дикетона (LXXXVII), который затем под действием арилгидразина превращается в LXXXV:

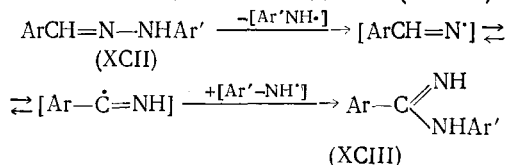


Моноимины α -дикетонов (LXXXVII) удается выделить в виде N-ацетильных производных при расщеплении LXXXIV в уксусной кислоте, добавка *o*-фенилендиамина приводит к образованию замещенных хиноксалинов^{176, 177}.

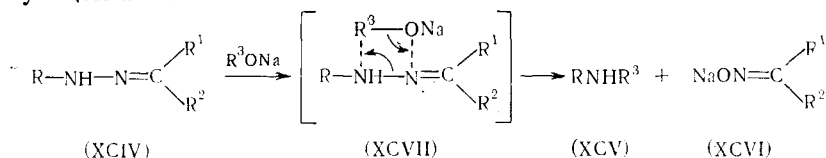
Через промежуточные аминопроизводные протекают, по-видимому, также реакции гидразина с фенацилгалогенидами (LXXXVIII)¹⁷⁸ и 6-хлорметилпурином (LXXXIX)¹⁷⁹, в результате которых образуются соответствующие гидразоны (XC) и (XCI):



Наряду с общеизвестными бензидиновыми перегруппировками^{180–186}, в настоящей главе уместно отметить и открытую Робевым амидинную перегруппировку^{187–190}, которая наблюдается при нагревании арилгидразонов альдегидов (XCII) с сильными основаниями, инициируется кислородом воздуха, имеет, по-видимому, радикальный механизм^{191, 192} и приводит к образованию N-замещенных амидинов (XCIII):



Новый тип расщепления N—N-связи в пиридил(арил)гидразонах (XCIV) под действием алкоголятов щелочных металлов описали Яхонтов и Маршалкин^{193–195}. Продуктами реакции являются N-моноалкилпиридил(или арил)амины (XCV) и натриевые производные син-оксимов карбонильной компоненты (XCVI). Особенно гладко реакция протекает с пиридил-4- и пиридил-3-гидразонами ароматических альдегидов. Соответствующие пиридилгидразины в этих условиях расщепляются только до аминопиридинов, продукты N-алкилирования в этом случае не образуются. Высказано предположение, что реакция алкоголятов с XCIV осуществляется через четырехчленное циклическое переходное состояние XCVII с одновременным разрывом N—N-связи в гидразоне и C—O-связи в атакующем алкогольате:

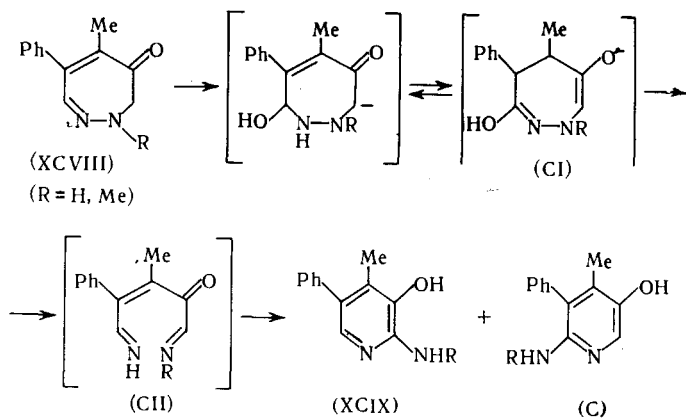


VI. ПЕРЕГРУППИРОВКИ 1,2-ДИАЗАГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

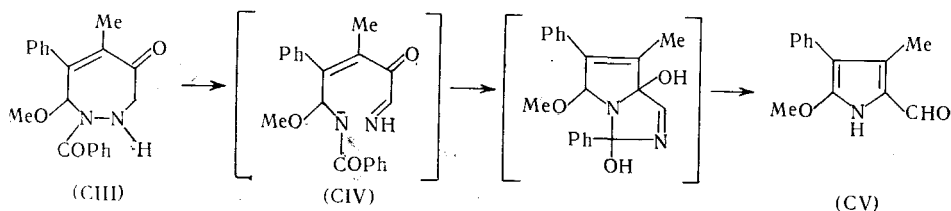
К описанным в предыдущей главе методам синтеза α -имино- и α -гидразинокетонов примыкают изучаемые в последние годы перегруппировки 1,2-диазагетероциклических систем.

Одним из примеров такого типа перегруппировок является превращение 5-метил-6-фенил-2,3-дигидро-1,2-дiazепинона-4 (XCVIII) под дей-

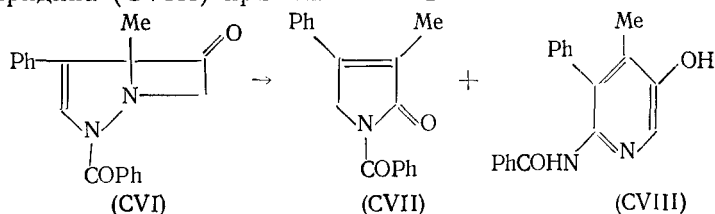
ствием щелочей в замещенные α -аминопиридины (XCIX) и (C), которое, по-видимому, происходит в результате нуклеофильной атаки XCVIII гидроксил-ионом по положению 3 и 7 с образованием енолята (CI); процесс β -элиминирования в последнем приводит к дииминокетону (CII), который способен циклизироваться в двух направлениях, превращаясь в изомерные XCIX и C^{176, 196}:



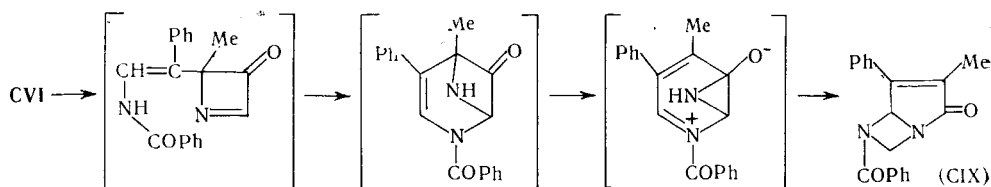
В случае 1-бензоил-5-метил-6-фенил-7-метокситетрагидродиазепинона-4 (CIII) β -элиминирование не происходит, так как образующийся после разрыва N—N-связи анион (CIV) стабилизируется за счет амидного карбонила, и имеет место ретро-Михаелевская конденсация с образованием производного пиррола (CV)¹⁹⁷:



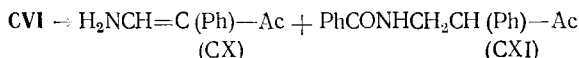
Предполагается, что через производное 2,3-дигидро-1,2-дiazепинона-4 осуществляется и перегруппировка замещенного 2-бензоил-1,2-дiazабикло [3,2,0]-гептен-3-она-6 (CVI) в производные пиррола (CVII) и α -аминопиридина (CVIII) при кипячении в метаноле^{198, 199}:



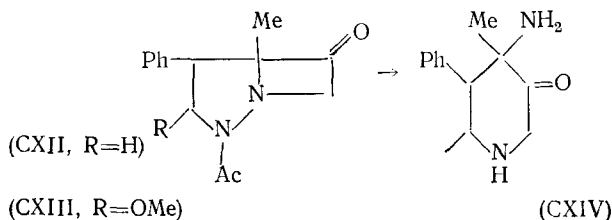
Более сложную перегруппировку претерпевает CVI в кипящем бензоле, когда по механизму, аналогичному расщеплению α -гидразинокарбонильных соединений, образуется 3-метил-4-фенил-6-бензоил-1,6-дiazабикло [3,2,0]-гептен-3-он-2 (CIX)¹⁹⁸:



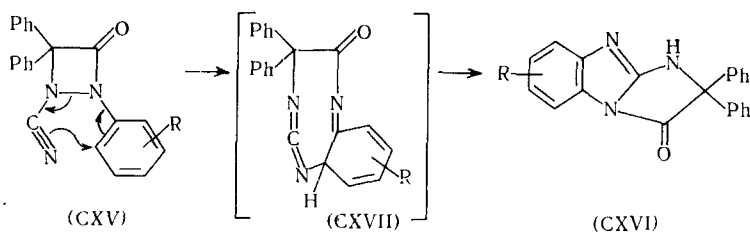
В щелочной среде **CVI** расщепляется с образованием нециклических енаминокетона (**CX**) и насыщенного бензоиламинокетона (**CXI**)^{198, 199}:



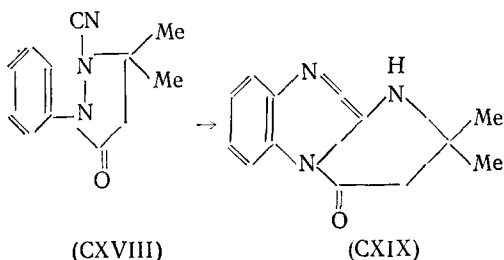
При действии щелочей на 2-ацетил-4-фенил-5-метил-1,2-дизабннкло-ло[3,2,0]-гептанон-6 (**CXII**) и его 3-метоксипроизводное (**CXIII**) наблюдается перегруппировка с разрывом N—N-связи и образованием замещенных 4-аминопиперидинов-3 (**CXIV**)^{176, 198}:

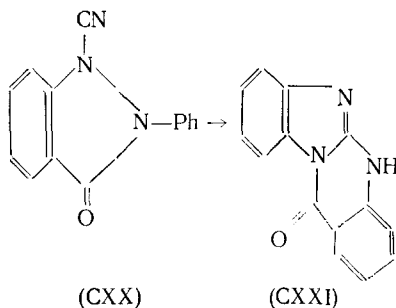


Интересная термическая перегруппировка имеет место в случае 1-арил-2-циан-3,3-дифенилдиазетидинов-4 (**CXV**), которые с высоким выходом превращаются в производные имидазо[1,2-а]бензимидазола (**CXVI**), по-видимому, путем расщепления N—N-связи с последующей трансаннулярной циклизацией промежуточного карбодимида (**CXVII**)²⁰⁰:

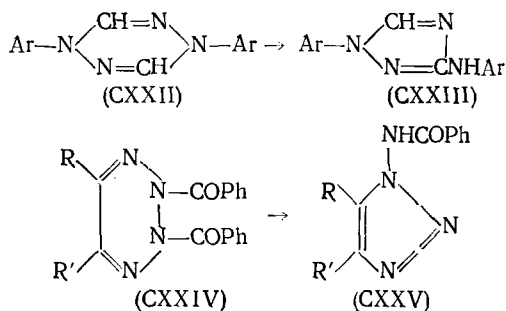


Вероятно, по аналогичному механизму 2-циан-3,3-диметил-1-фенилпирозолидон-5 (**CXVIII**) превращается в 2,2-диметил-4-оксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидо[1,2-а]-бензимидазол (**CXIX**), а 1-циан-2-фенилиндазолон-3 (**CXX**) — в бензимидазо[2,1-б]-хиназолон-12 (**CXXI**)²⁰¹:





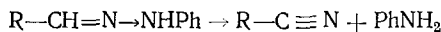
Другим типом превращений 1,2-дизагетероциклических систем являются тетразин-триазольные перегруппировки, протекающие также с разрывом N—N-связей. К их числу относятся превращения под действием этилата натрия 1,4-диарил-1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразинов (CXXII) в 3-ариламино-1,2,4-триазолы (CXXIII)²⁰² и замещенных по углеродным атомам 2,3-добензил-2,3-дигидро-1,2,3,4-тетразинов (CXXIV) в кислой или нейтральной среде — в бензоиламино-1,2,3-триазолы (CXXV)^{203–205}:



К перегруппировкам 1,2-дизагетероциклических систем по формальным признакам может быть отнесено также обнаруженное Симоновым, Марцохой и Пожарским превращение 1-аралкилиндазолов с амидом натрия в 2-арилхиназолон-4²⁰⁶. Однако эта реакция имеет механизм нитрильной перегруппировки и ее более целесообразно рассмотреть в следующей главе обзора.

VII. НИТРИЛЬНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

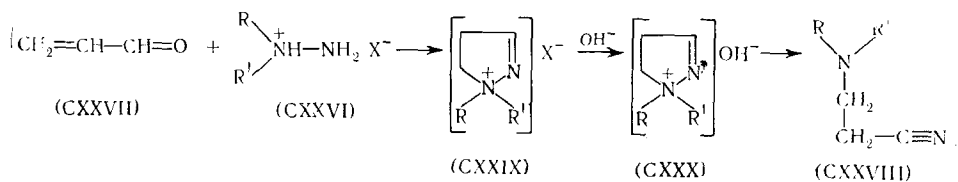
В 1910 г. А. Е. Арбузов обнаружил, что фенилгидразоны алифатических альдегидов при нагревании с кислотами Льюиса претерпевают перегруппировку с разрывом N—N-связи, отщеплением анилина и образованием нитрила²⁰⁷:



В дальнейшем Кост, Грандберг и сотр. показали, что эта реакция является общей для соединений типа $RCH=N-N(R^1)R^2$ и высказали предположение, что она протекает через образование комплекса гидразона с кислотой Льюиса с дальнейшим смещением электронной пары N—N-связи, возникновением δ^+ на соседнем углеродном атоме и последующей депротонизацией с разрывом N—N-связей^{208–211}. Аналогичная перегруппировка осуществляется и при нагревании гидрохлоридов пиразолиновых производных^{212, 213}.

Иоффе и Зеленин при конденсации несимметричных диалкилгидразинов (CXXVI) с акролеином (CXXVII) наблюдали перегруппировку с образованием β -диалкиламинопропионитрилов (CXXVIII), для которой

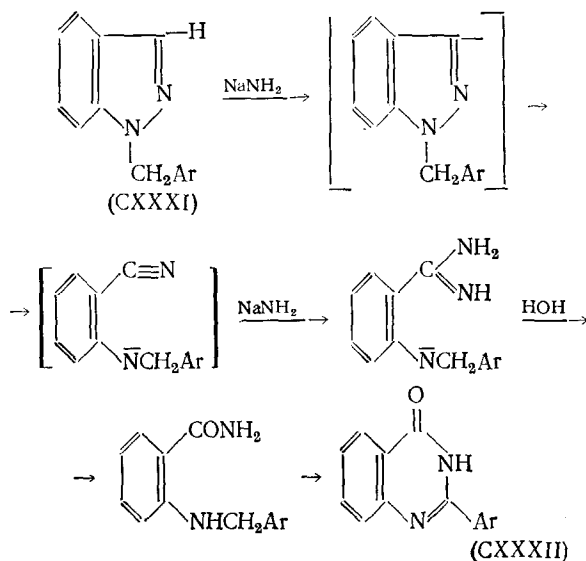
было установлено, что процесс идет через четвертичные пиразолиниевые производные **CXXIX** и **CXXX** по схеме ^{214–216}:



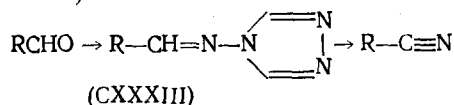
Аналогичное нитрильное расщепление четвертичных гидразиновых производных наблюдались и на других примерах ^{217–221}, причем Грандберг и Наумов показали, что N—N-связь в такого типа соединениях более лабильна, чем C—N-связь в четвертичных аммониевых основаниях ²¹⁷.

Нитрильная перегруппировка гидразонов может быть осуществлена не только под действием кислот Льюиса, но и с различными нуклеофильными агентами (амидом натрия, едкими щелочами и т. д.) ^{208, 209, 222–226}, когда она протекает, по-видимому, по типу β-элиминирования: нуклеофил атакует атом водорода при двойной связи C=N и в образующемся после депротонирования анионе сильно поляризованная N—N-связь легко разрывается при термическом воздействии ²⁰⁹.

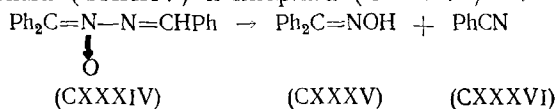
В ряде реакций процесс не останавливается на стадии нитрила, а наблюдается дальнейшее превращение его в амидин и амид, способные циклизироваться в производные хиналона-4, как это имеет место в упомянутом выше (см. стр. 1608) превращении 1-аралкилиндазолов (**CXXXI**) с амидом натрия в 2-арилхиназолон-4 (**CXXXII**) ^{206, 225}



Нитрильная перегруппировка является, по-видимому, конечной стадией описанных выше (см. стр. 1601) расщеплений азенов (**LXIV**, **LXV**, **LXVI**, **LXVII**) и др., лежит в основе предложенного Беккером и Тимпе метода превращения альдегидов в нитрилы через производные 1-амино-1,2,4-триазола (**CXXXIII**) ²²⁷:



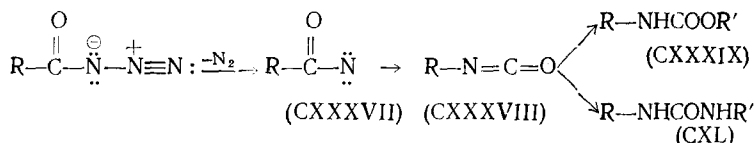
и перехода от альдегидов к нитрилам через гидразонные соли ^{220, 228, 229}. Поляризация N—N-связей при переходе от азинов и гидразонов к их моно-N-окисям также способствует расщеплению этих соединений по типу нитрильных перегруппировок ^{230, 231}, как это имеет место, например, при термическом разложении моно-N-окси азина (CXXXIV) до соответствующих оксима (CXXXV) и нитрила (CXXXVI) ²³⁰:



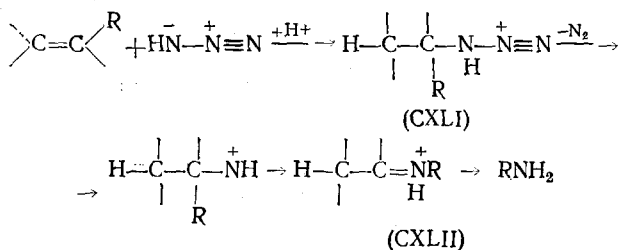
Термическое расщепление неокисленных азинов и гидразонов, в которых поляризация N—N-связей менее значительна, протекает труднее и продукты нитрильной перегруппировки получают с более низкими выходами ^{232–234}. Высказано предположение, что в этих случаях имеет место радикальный механизм реакций.

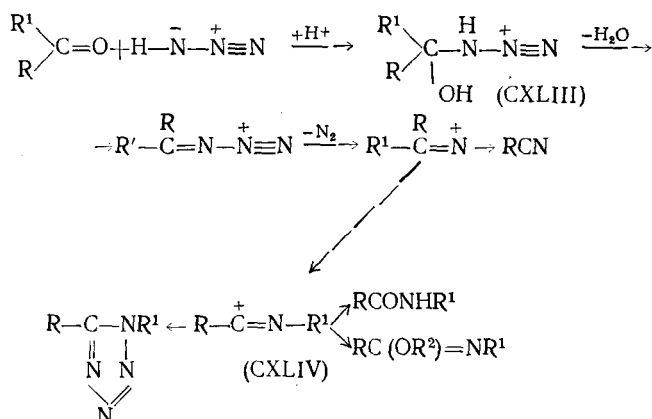
VIII. СЕКСТЕТНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ТИПА РЕАКЦИИ КУРЦИУСА И ШМИДА

Превращение азидов кислот в изоцианаты с расщеплением N—N-связи и выделением молекулы азота, называемое реакцией Курциуса, протекает через промежуточное образование продукта (CXXXVII) с секстетом электронов, перегруппировка которого осуществляется благодаря тенденции азота получить недостающие электроны от соседнего атома углерода. В результате миграции алкильного или арильного остатка из CXXXVII образуется изоцианат (CXXXVIII), который в неполярных растворителях может быть выделен; под действием спиртов он превращается в эфиры карбаминовой кислоты (CXXXIX), а при обработке аммиаком или аминами — образует замещенные мочевины (CXL):



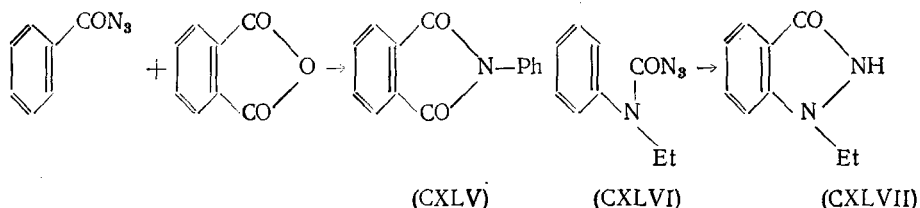
Аналогичный механизм имеет реакция Шмидта, заключающаяся во взаимодействии эквивалентных количеств азотистоводородной кислоты и карбонильного соединения или олефина в присутствии крепких минеральных кислот. Из аддуктов с олефинами (CXLI) после отщепления азота и перегруппировки образуются протонированные N-замещенные кетимины (CXLII), которые легко омыляются до соответствующих аминов. В аддуктах с альдегидами (CXLI, R'=H) стабилизация секстета обычно осуществляется путем депротонирования с образованием нитрила, а при взаимодействии HN₃ с кетонами происходит перегруппировка с миграцией алкильной или арильной группы и возникающий ион карбония (CXLIV) превращается с водой в амиды, со спиртом — в имино-эфиры, с избытком HN₃ — в тетразолы



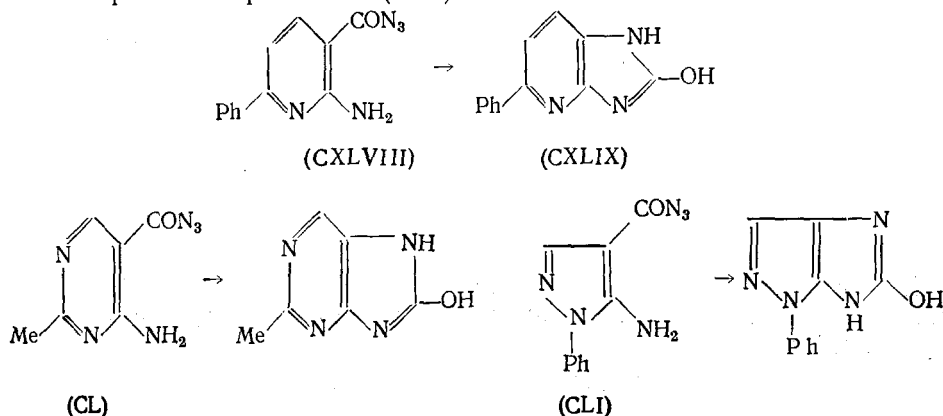


Реакции Курциуса и Шмидта являются важными препаративными методами синтеза различных классов соединений: аминов, амидов, уретанов, замещенных мочежин и др., хорошо изучены на большом числе примеров и подробно обсуждены в ряде обзоров^{235–237}, что исключает необходимость детального рассмотрения их в настоящей статье. По-видимому, основное внимание следует уделить секстетным перегруппировкам типа реакций Курциуса и Шмидта, не включенным в упомянутые обзоры, протекающим с разрывом N—N-связей и приводящим к образованию более сложных продуктов.

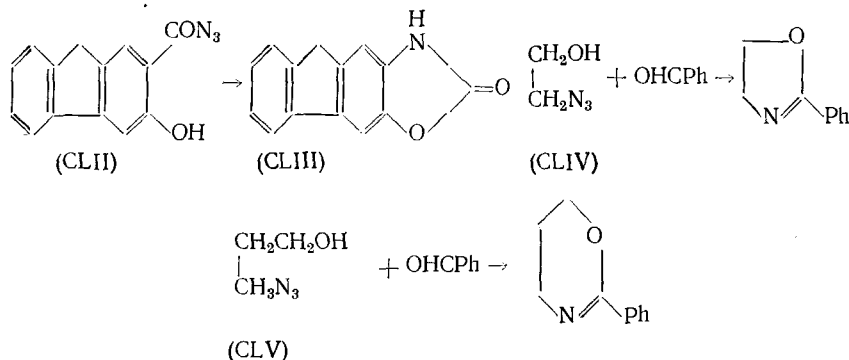
В качестве примеров такого типа реакций можно привести образование N-фенилфталимида (CXLV) при нагревании азид бензойной кислоты с фталевым ангидридом²³⁸ или перегруппировку азид N-этил-N-фенилкарбаминоновой кислоты (CXLVI) в кипящем ксилоле до 1-этилinda-золонa-3 (CXLVII)²³⁹:



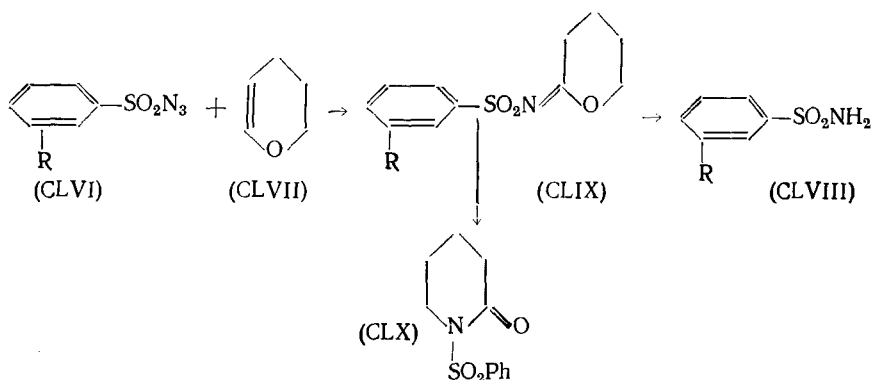
Нагревание азидa 2-амино-6-фенилникотиновой кислоты (CXLVIII) в ксилоле приводит с количественным выходом к 2-окси-6-фенилимидазо-[4,5-b]пиридину (CXLIX)²⁴⁰. Аналогично протекает термическое расщепление азидов 2-метил-4-аминопиримидин-5-карбоновой (CL) и 1-фенил-5-аминопиразол-4-карбоновой (CLI) кислот²⁴¹:



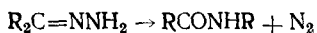
Перегруппировка азида 3-оксифлуорен-2-карбоновой кислоты (CLII) также приводит к замыканию нового цикла: образованию 5Н-флуорено[2,3-*d*]оксазолинона-2 (CLIII)²⁴². Замыкание оксазолинового или дигидрооксазинового циклов имеет место и при нагревании с бензальдегидом в присутствии серной кислоты β -(CLIV) и γ -(CLV) — оксиалкилазидов²⁴³. Вероятно, этот процесс протекает по механизму реакции Шмидта с дегидратацией на стадии иминопроизводного. Аليفатические и алициклические карбонильные соединения, в отличие от ароматических альдегидов, в эту реакцию не вступают.



Сульфазиды обычно не претерпевают перегруппировку Курциуса. Однако при нагревании в спирте *m*-нитробензолсульфазид (CLVI, $\text{R}=\text{NO}_2$) и дигидропирана (CLVII) был получен с высоким выходом *m*-нитробензолсульфамид (CLVIII, $\text{R}=\text{NO}_2$)²⁴⁴. Очевидно, стабилизация секстета, образующегося после разрыва N—N-связи и выделения азота, осуществляется в этом случае за счет присоединения молекулы CLVII с образованием 2-(*m*-нитробензолсульфимино)-тетрагидропирана (CLIX, $\text{R}=\text{NO}_2$), который в спирте расщепляется до CLVIII ($\text{R}=\text{NO}_2$)²⁴⁵. Подобные превращения с разрывом N—N-связи наблюдаются и для незамещенного бензолсульфазид (CLVI, $\text{R}=\text{H}$), где при гидролизе CLIX ($\text{R}=\text{H}$) получается бензолсульфамид (CLVIII, $\text{R}=\text{H}$), а при термической перегруппировке CLIX ($\text{R}=\text{H}$) — N-фенилсульфониперидон-2 (CLX)²⁴⁵:



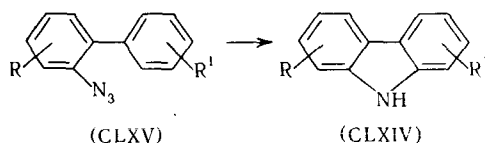
К секстетным перегруппировкам следует, по-видимому, отнести превращение гидразонов в амиды под действием нитрита натрия и концентрированной серной кислоты^{246, 247}:



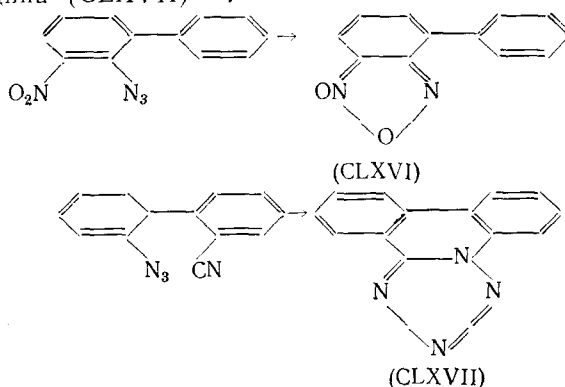
а также найденную ВавZONEКОМ перегруппировку 1-метил-1-ацетилимидо-2-фенилпирролидина (CLXI), в результате которой образуются метилизоционат (CLXII) и 1-метил-2-фенилпирролидин (CLXIII) ²⁴⁸.

IX. ТЕРМИЧЕСКАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ АЗИДОВ

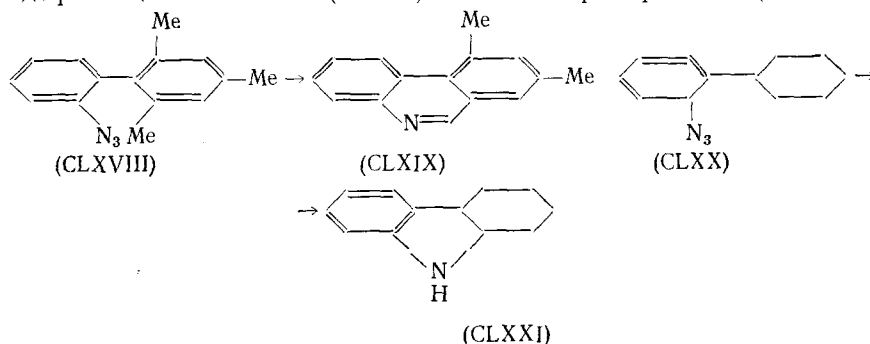
Открытая Смитом и Брауном термическая циклизация азидов, протекающая с разрывом N—N-связей ²⁴⁹, является важным методом синтеза гетероциклических систем и заслуживает специального обсуждения. Первоначально эта реакция была разработана на примере синтеза карбазолов (CLXIV), исходя из 2-азидодифенилов (CLXV), причем было найдено, что в случае 5-нитро- или 4',5-динитропроизводных (CLXV) выходы трициклов заметно выше, чем при циклизации 5-бром-, 3,5-дибром- или незамещенного CLXV ²⁴⁹:



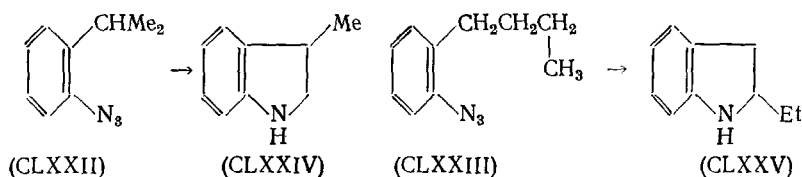
3-Нитро CLXV превращается в 4-фенилбензофуоксан (CLXVI), т. е. циклизация идет по нитрогруппе, а в случае 2-азидо-2'-циандифенила процесс осуществляется без выделения азота с образованием тетразолофенантридина (CLXVII) ²⁵⁰:



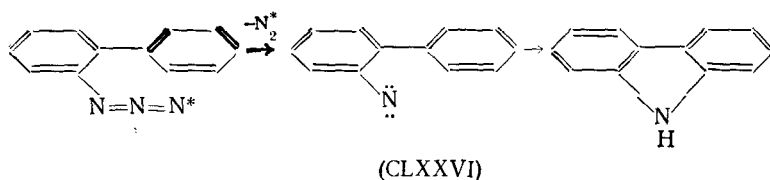
В дальнейшем термическая циклизация азидов была распространена на аза- и тиа-аналоги CLXV ²⁵¹, было показано также, что аналогичная реакция с разрывом N—N-связи может протекать и с участием алифатических остатков. Так, например, при циклизации 2-азидо-2',4',6'-триметилдифенила (CLXVIII) был получен фенантридин (CLXIX) ²⁵², а из *o*-азидофенилциклогексана (CLXX) — гексагидрокарбазол (CLXXI) ²⁵²:



Применение той же реакции к *o*-изопропил-(CLXXII) и *o*-бутил-(CLXXIII)-азидобензолам позволило осуществить новый синтез индолинов (CLXXIV) и (CLXXV)^{252, 253}, при котором в качестве побочных веществ были получены тетрагидрохинолины и продукты восстановительного разрыва N—N-связей в азидах CLXXII и CLXXIII — *o*-алкиланилины:

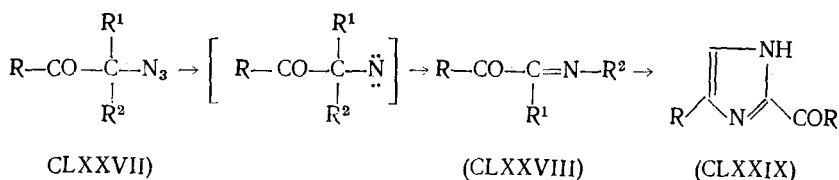


С помощью меченого азота установлено, что циклизация азидов протекает через стадию нитрена (CLXXVI)^{250, 254} с выделением содержащего метку молекулярного азота



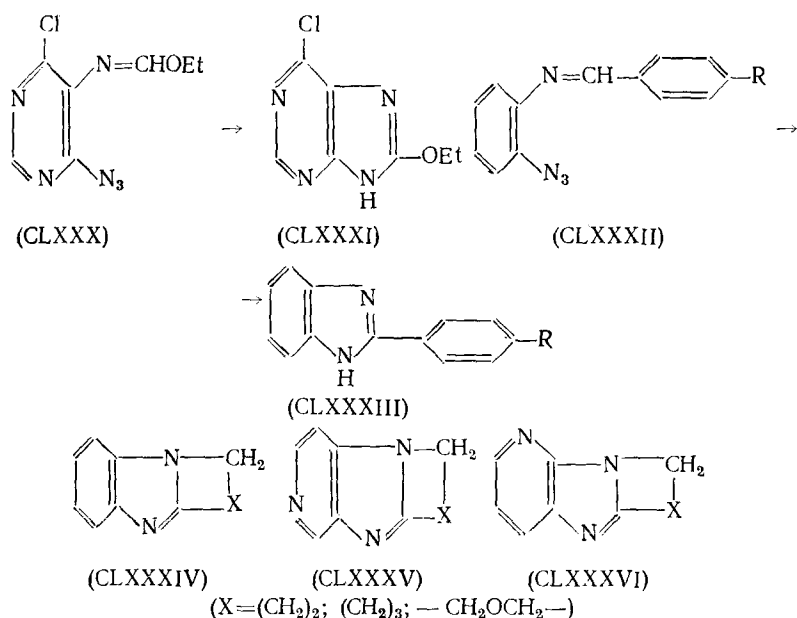
В пользу такого механизма свидетельствует и образование при термическом разложении фенилазида в среде окиси углерода фенилизоцианата, а из 2-азидодифенила — карбазола и дифенил-2-изоцианата²⁵⁵. Аналогичный механизм распада азидов предложен и для процесса, катализируемого солями иридия²⁵⁶.

Радикальный процесс с образованием промежуточных нитренов постулирован также для термического расщепления α -азидокарбонильных соединений (CLXXVII), где после отщепления молекулы азота наблюдается миграция заместителя R^2 (легкость миграции возрастает в ряду $CH_3 < C_6H_5 < H$) и возникновение моноимина α -дикарбонильного производного (CLXXVIII)

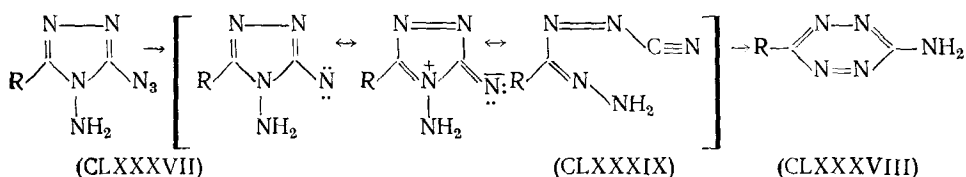


Указанная реакция была использована в синтезе замещенных имидазолов (CLXXIX) из α -азидокарбонильных соединений (CLXXVII) ($R^1 = R^2 = H$) через CLXXVIII ($R^1 = R^2 = H$) путем димеризации последних с отщеплением воды²⁵⁷.

Другой метод построения имидазольного кольца путем термической циклизации азидов описан в новом синтезе пуринов, где при нагревании 4-азидо-6-хлор-5-этоксиметилениминопиридина (CLXXX) был получен 6-хлор-8-этоксипурин (CLXXXI)²⁵⁸. Аналогично из 2-азидобензилденанилинов (CLXXXII) с практически количественными выходами были получены 2-арилбензимидазолы (CLXXXIII)²⁵⁹, а из N-(*o*-азидофенил-или пиридил)пирролидинов, пиперидинов и морфолинов — трициклические производные бенз-(и пиридо-)имидазолов (CLXXXIV, CLXXXV, CLXXXVI)²⁶⁰



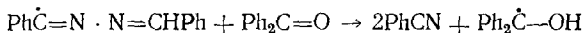
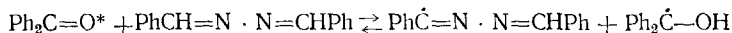
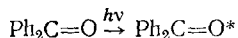
Соответствующие 3-азидо-4-амино-5-триазолы (CLXXXVII) при нагревании в хлорбензоле с практически количественными выходами превращаются в 3-амино-1,2,4,5-тетразины (CLXXXVIII)²⁶¹, что служит удобным методом получения симметричных тетразинов. Процесс протекает, по-видимому, через стадию нитрена, существующего в одной из канонических форм в виде ациклического нитрила (CLXXXIX), который циклизуется в CLXXXVIII:



Более подробному рассмотрению различных превращений нитренов посвящены специальные обзоры^{254, 262–265}.

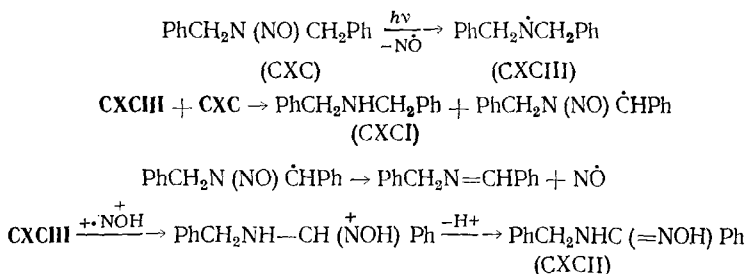
Х. ФОТОХИМИЧЕСКИЙ РАЗРЫВ N—N-СВЯЗЕЙ

В последнее десятилетие все чаще появляются публикации по фотохимическому разрыву N—N-связей в органических соединениях. Одни из первых сообщений в этой области касались фотохимического расщепления ацетальдазина и бензальдазина до нитрилов^{266, 267}. Фотолиз осуществлялся в присутствии бензофенона и протекал по схеме:

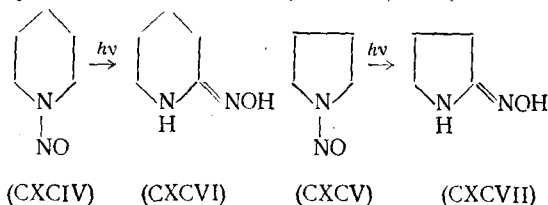


Фотохимическое разложение алифатических и ароматических N-нитрозоаминов (СХС) приводит к соответствующим аминам (СХСІ) и амид-

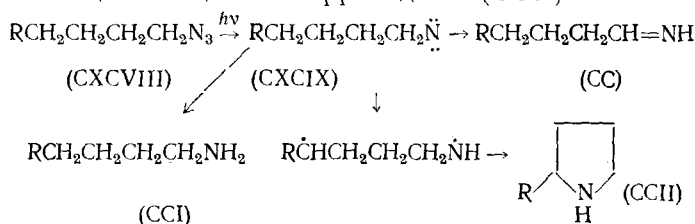
окснмам (CXCII) ²⁶⁸:



При УФ-облучении N-нитрозопиперидина (CXCIV) или N-нитрозопирролидина (CXCV) в солянокислой водно-метанольной среде с высокими выходами образуются амидоксимы (CXCVI) и (CXCVII) ²⁶⁹

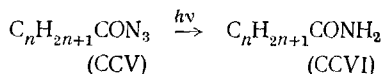


При фотолизе неароматических азидов (CXCVIII) возникают нитреы (CXCIX), способные затем реагировать в трех направлениях: а) изомеризоваться в имины (CC), б) отщеплять водород от молекул растворителя, превращаясь в амины (CCI) и в) подвергаться 1,5-депротонированию с циклизацией в пирролидины (CCII) ^{264, 270}



Азиды сульфокислот (CCIII) при прямом облучении в изопропанолe, особенно с добавкой бензофенона, превращаются по радикальному цепному механизму в сульфамиды (CCIV). Процесс катализируется хлорным железом и нагреванием ²⁷¹.

Азиды алифатических карбоновых кислот (CCV) при облучении в циклогексане легко переходят в амиды (CCVI). Сенсибилизатором реакции является ацетофенон ²⁷²:



Неожиданные превращения наблюдаются при УФ-облучении некоторых 1,2-диазагетероциклических соединений. Незамещенный и монозамещенные индазолы (CCVII) подвергаются, например, в этих условиях фотоизомеризации в соответствующие бензимидазолы (CCVIII) ²⁷³. Введение 3-фенил-, 5-метокси-, 5- или 6-хлорзаместителей в CCVII тормозит процесс, повышение температуры, напротив, способствует перегруппировке. Аналогичная фотоизомеризация наблюдается и в случае незамещенного пиразола (CCIX), который при УФ-облучении с выхо-

38. T. Suami, S. Ogawa, S. Naito, H. Sano, *J. Org. Chem.*, **33**, 2831 (1968).
39. G. Losse, J. Müller, *J. pract. Chem.*, **12**, 285 (1961).
40. Н. Н. Суворова, В. С. Мурашева, *ЖОХ*, **30**, 3112 (1960).
41. C. Ainsworth, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1636 (1956).
42. R. L. Hinman, *J. Org. Chem.*, **22**, 148 (1957).
43. E. L. Allred, C. Anderson, Там же, **32**, 1874 (1967).
44. B. T. Gillis, R. E. Kadunce, Там же, **32**, 91 (1967).
45. J. H. Biel, A. E. Drukker, T. Muchell, E. Sprengeler, P. A. Nuhfer, A. C. Conway, A. Horita, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2805 (1959).
46. C. G. Overberger, L. C. Palmer, B. S. Marks, N. R. Byrd, Там же, **77**, 4100 (1955).
47. Ueda Takeo, Tsuji Tadakazu, *Chem. Pharmac. Bull.*, **9**, 71 (1961).
48. H. H. Sisler, G. M. Omietanski, *Chem. Rev.*, **57**, 1021 (1957).
49. D. Y. Neilson, R. Roger, J. W. M. Heatlie, L. R. Newlands, Там же, **70**, 151 (1970).
50. J. Buckingham, *Quart. Rev.*, **23**, 37 (1969).
51. Ю. П. Китаев, Т. В. Троепольская, *Изв. АН СССР*, **1967**, 1903.
52. H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 249 (1959).
53. H. Stetter, H. Spangenberg, *Ber.*, **91**, 1982 (1958).
54. E. C. Taylor, J. W. Barton, T. S. Osdene, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 421 (1958).
55. C. F. Winans, H. Adkins, Там же, **55**, 4167 (1933).
56. D. E. Burton, *J. Chem. Soc.*, **1968**, 1268.
57. D. E. Ames, H. Z. Kucharska, Там же, **1963**, 5924.
58. J. Marquis, *C. r.*, **136**, 369 (1903).
59. А. Н. Кост, Г. А. Голубева, А. П. Терентьев, *ДАН*, **129**, 1300 (1959).
60. А. Н. Кост, Г. А. Голубева, Р. Г. Степанов, *ЖОХ*, **32**, 2240 (1962).
61. Б. Л. Молдавер, М. Е. Аронзон, *ХГС*, **1971**, 657.
62. Б. Л. Молдавер, М. Е. Аронзон, Там же, **1970**, 804.
63. Б. Л. Молдавер, М. Е. Аронзон, М. П. Полгириш, Там же, **1970**, 403.
64. H. Lund, *Advances in Heterocyclic Chemistry* (Ed. A. R. Katritzky, A. J. Boulton), Academic Press, N.-Y., L., **12**, 213 (1970).
65. P. W. Neber, G. Knoller, K. Herbst, A. Trissler, *Ann.*, **471**, 113 (1929).
66. L. S. Besford, J. M. Bruce, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4037.
67. J. M. Bruce, Там же, **1959**, 2366.
68. А. Г. Прудченко, Л. П. Козлова, *ЖОХ*, **40**, 680 (1970).
69. H. Baumgarten, J. Furnas, *J. Org. Chem.*, **26**, 1536 (1961).
70. A. T. Peters, F. M. Rowe, C. J. Brodrick, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 1026, 1249.
71. P. V. Loakso, R. Robinson, H. P. Vandrewala, *Tetrahedron*, **1**, 103 (1957).
72. M. W. Partridge, M. F. G. Stevens, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 3663.
73. L. Birkofer, H. Teldmann, *Ann.*, **677**, 154 (1964).
74. A. Polak, M. Tisher, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 253.
75. F. Yoneda, T. Ohtaka, Y. Nitta, *Chem. Pharm. Bull.*, **14**, 698 (1966).
76. E. F. Elslager, E. A. Weinstein, D. F. Worth, *J. Med. Chem.*, **7**, 493 (1964).
77. E. Weitz, H. H. Schwechten, *Ber.*, **60**, 1203 (1927).
78. S. Hünig, F. Brühne, *Ann.*, **667**, 86 (1963).
79. H. Wieland, Там же, **381**, 200 (1911).
80. H. Wieland, H. Lecher, *Ber.*, **45**, 2600 (1912); **55**, 1804 (1922).
81. E. Buhle, A. Moore, F. Wiselogle, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 29 (1943).
82. R. Kuhn, D. Jerchel, *Ber.*, **74**, 949 (1941).
83. H. Pechmann, P. Runge, Там же, **27**, 2920 (1894).
84. H. Dalibor, Там же, **91**, 1955 (1958).
85. R. Kuhn, E. Ludolphy, *Ann.*, **564**, 35 (1949).
86. D. Jerchel, H. Fischer, *Ber.*, **88**, 1595 (1955).
87. M. J. Perkins, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 3005.
88. A. S. Dey, M. M. Joullie, *J. Heterocyc. Chem.*, **2**, 113 (1965).
89. U. G. Nayak, R. L. Whistler, *J. Org. Chem.*, **33**, 3582 (1968).
90. B. Helferich, A. Mitrowsky, *Ber.*, **85**, 1 (1952).
91. G. Swift, D. Swern, *J. Org. Chem.*, **32**, 511 (1967).
92. K. Ponsold, *J. pract. Chem.*, **36**, 148 (1967).
93. Г. П. Балабанов, Ю. И. Дергунов, *ЖОХ*, **2**, 1256 (1966).
94. P. A. S. Smith, B. B. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2438 (1951).
95. L. Horner, G. Bauer, H. Schwars, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 3573, 3579.
96. M. Frankel, *J. Organometal. Chem.*, **7**, 518 (1967).
97. L. Horner, L. Hockenberger, W. Kirmse, *Ber.*, **94**, 290 (1961).
98. F. S. Dixon, L. F. Wiggins, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 3236.
99. F. W. Schueler, C. Hanna, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4996 (1951).
100. F. W. Schueler, C. Hanna, Там же, **74**, 3693 (1952).
101. R. Adams, N. K. Nelson, Там же, **72**, 5077 (1950).
102. J. K. Barben, H. Suschitzky, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2735.

103. F. C. Cooper, M. W. Partridge, Там же, **1957**, 2888.
104. E. Steinegger, P. Weber, *Helv. chim. acta*, **51**, 206 (1968).
105. R. B. Angier, J. H. Boothe, J. H. Mowat, C. W. Waller, J. Semb, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 408 (1952).
106. J. Lonard, *J. Org. Chem.*, **32**, 250 (1967).
107. C. Holstead, A. H. Lamberton, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 1886.
108. O. Fischer, E. Hepp, *Ber.*, **19**, 2993 (1886).
109. P. W. Neber, H. Rauschen, *Ann.*, **550**, 182 (1942).
110. M. Y. S. Dewar, *Record. Chem. Progr.*, **19**, 1 (1958).
111. M. Y. S. Dewar, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 463.
112. L. N. Pino, W. S. Lehrung, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3154 (1955).
113. S. Brownstein, C. A. Bunton, E. D. Hughes, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4354.
114. Б. А. Геллер, Л. Н. Дубова, *ЖОХ*, **30**, 2627 (1960).
115. W. N. White, Y. T. Yolden, *Chem. a. Ind.*, **1962**, 138.
116. W. N. White, Y. R. Klink, D. Laydins, C. Hathaway, J. T. Yolden, H. S. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2024 (1961).
117. A. H. Lamberton, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1797.
118. M. Murakami, K. Akagi, K. Takanaski, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2002 (1961).
119. W. Kirmse, L. Horner, *Ber.*, **89**, 1674 (1956).
120. H. U. Daeniker, *Helv. chim. acta*, **47**, 33 (1964).
121. H. Wieland, H. Fressel, *Ann.*, **392**, 133 (1912).
122. R. Kuhn, G. Kruger, A. Seeliger, Там же, **628**, 240 (1959).
123. C. G. Overberger, B. S. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4097 (1955).
124. C. Bülow, E. Klemann, *Ber.*, **40**, 4749 (1907).
125. G. Koga, J. P. Anselme, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4323 (1969).
126. J. B. Aylward, *Quart. rev.*, **1971**, 407.
127. C. D. Campbell, C. W. Rees, *J. Chem. Soc.*, **1969**, 742, 748, 752.
128. K. Sakai, J. P. Anselme, *Tetrahedron Letters*, **1970**, 3851.
129. D. B. Mobbs, H. Suschitzky, Там же, **1971**, 361.
130. C. L. Bumgardner, K. J. Martin, J. P. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 97 (1963).
131. J. P. Horwitz, V. A. Grakauskas, *J. Org. Chem.*, **19**, 194 (1954).
132. J. P. Horwitz, V. A. Grakauskas, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1249 (1957).
133. F. H. Balli, F. Kersting, *Chimia*, **20**, 318 (1966).
134. D. M. Lemal, T. W. Rave, S. D. McGregor, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1944 (1963).
135. J. H. Hall, Там же, **87**, 1147 (1965).
136. Н. Н. Суворов, В. П. Мамаев, В. М. Родионов, Реакции и методы исследования органических соединений, «Госхимиздат», М., 1959 г., **9**, стр. 9.
137. V. Robinson, *Chem. Rev.*, **69**, 227 (1969).
138. Ю. П. Китаев, *Усп. химии*, **28**, 336 (1959).
139. Ю. П. Китаев, Проблемы органической и физической химии, сб., Казань, 1971, стр. 75.
140. R. A. Abramovitch, D. Shapiro, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4589.
141. И. И. Грандберг, Т. И. Зуянова, Н. И. Афонина, Т. И. Иванова, *ДАН*, **176**, 583 (1967).
142. И. И. Грандберг, Т. И. Зуянова, *ХГС*, **1970**, 1495.
143. И. И. Грандберг, Н. М. Пржевальский, В. И. Высоцкий, Там же, **1970**, 1499.
144. И. И. Грандберг, Т. И. Зуянова, К. К., Жигулев, Там же, **1972**, 1208.
145. И. И. Грандберг, Н. Г. Ярышев, Там же, **1972**, 1077, 1202.
146. И. И. Грандберг, С. Б. Никитина, Там же, **1972**, 1216.
147. И. И. Грандберг, Т. А. Иванова, Там же, **1970**, 480.
148. И. И. Грандберг, Н. Г. Ярышев, Там же, **1972**, 1070.
149. K. Bruner, *M.*, **17**, 267, 479 (1896).
150. K. Bruner, Там же, **18**, 95 (1897).
151. K. Bruner, Там же, **27**, 1183 (1906).
152. K. Bruner, H. Moser, Там же, **61**, 15 (1932).
153. G. Wahl, Там же, **38**, 525 (1918).
154. А. Н. Кост, Г. А. Голубева, Ю. Н. Портнов, *ДАН*, **200**, 342 (1971).
155. E. Fischer, E. Besthorn, *Ann.*, **212**, 326 (1882).
156. A. Hugershoff, *Ber.*, **36**, 3134 (1903).
157. O. Piloty, Там же, **43**, 493 (1910).
158. G. Robinson, R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **113**, 639 (1918).
159. А. Н. Кост, И. И. Грандберг, *ЖОХ*, **26**, 565, (1956).
160. P. Schiess, A. Grieder, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 2097.
161. W. Sucrow, J. Chondrometidis, *Ber.*, **103**, 1759 (1970).
162. R. Metze, P. Schreiber, Там же, **89**, 2466 (1956).

163. R. A. Abramovitch, K. Schofield, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2326.
164. D. Jerchel, W. Edler, *Ber.*, **88**, 1284 (1955).
165. J. Smuszkowicz, E. M. Glenn, R. V. Heinzelman, J. M. Hester, G. A. Youngdale, *J. Med. Chem.*, **9**, 527 (1966).
166. P. A. S. Smith, E. E. Most, *J. Org. Chem.*, **22**, 358 (1957).
167. R. F. Parcell, *Chem. a. Ind.*, **1963**, 1396.
168. D. F. Morrow, M. E. Butler, E. C. Y. Huang, *J. Org. Chem.*, **30**, 576 (1965).
169. C. O'Brien, *Chem. Rev.*, **64**, 81 (1964).
170. Sh. Sato, *Bull. Japan Chem. Soc.*, **41**, 1440 (1968).
171. E. Fisher, *Ber.*, **17**, 579 (1884).
172. M. Bergmann, M. Gierth, *Ann.*, **448**, 48 (1926).
173. G. J. Bloink, K. H. Pauseaker, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 1328.
174. М. М. Шемякин, В. И. Майминд, К. М. Ермолаев, Э. М. Бамдас, *ДАН*, **128**, 564 (1959).
175. М. М. Шемякин, В. И. Майминд, К. М. Ермолаев, Э. М. Бамдас, *Tetrahedron*, **21**, 2771 (1965).
176. J. A. Moore, H. Kwart, G. Wheeler, H. Bruner, *J. Org. Chem.*, **32**, 1342 (1967).
177. К. М. Ермолаев, *ХГС*, **1971**, 540.
178. S. Hauptmann, M. Kluge, K. D. Seiding, H. Wilde, *Angew. Chem.*, **15**, 678 (1965).
179. A. Ginner-Sorolla, A. Bendich, *J. Org. Chem.*, **31**, 4239 (1966).
180. L. J. Croce, J. D. Gettler, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 874 (1953).
181. L. L. Frestanding, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1235.
182. M. J. S. Dewar, *J. Chem. Soc.*, **1946**, 406, 777.
183. M. Vecera, *Chem. Listy*, **52**, 1373 (1958).
184. D. L. Hammick, S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, **1946**, 638; **1949**, 1939.
185. H. V. Kidd, *J. Org. Chem.*, **2**, 198 (1937).
186. *Molecular rearrangements* (ed. P. de Mayo), Intersc. Publ., N.-Y., London, 1967.
187. Ст. Робев, *Докл. Болг. АН*, **7**, 37 (1954).
188. Ст. Робев, *Там же*, **12**, 137, 141 (1959).
189. Ст. Робев, *Там же*, **14**, 353 (1961).
190. Ст. Робев, *ДАН*, **101**, 277 (1955).
191. Ст. Робев, Д. Д. Цитович, *Докл. Болг. АН*, **17**, 738 (1964).
192. И. И. Грандберг, Ю. А. Наумов, А. Н. Кост, *ЖОрХ*, **1**, 805 (1965).
193. Л. Н. Яхонтов, М. Ф. Маршалкин, *ДАН*, **199**, 625 (1971).
194. Л. Н. Яхонтов, М. Ф. Маршалкин, Е. В. Пронина, *ХГС*, **1972**, 351.
195. М. Ф. Маршалкин, Канд. диссерт. ВНИХФИ, Москва, 1972.
196. J. A. Moore, E. C. Loll, *J. Org. Chem.*, **29**, 2124 (1964).
197. R. L. Wincholt, E. Wyss, J. A. Moore, *Там же*, **31**, 48 (1966).
198. J. M. Eby, J. A. Moore, *Там же*, **32**, 1346 (1967).
199. J. A. Moore, R. L. Wincholt, F. J. Marascia, R. W. Medeiros, F. J. Creegan, *Там же*, **32**, 1353 (1967).
200. C. W. Bird, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 5284.
201. C. W. Bird, *Tetrahedron*, **21**, 2179 (1965).
202. W. Baker, W. D. Ollis, V. D. Poole, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 3389.
203. P. C. Guha, S. C. De, *Quart. J. Ind. Chem. Soc.*, **3**, 41 (1926).
204. R. Stolle, *J. pract. Chem.*, **78**, 544 (1908).
205. R. Stolle, *Ber.*, **59**, 1742 (1926).
206. А. М. Симонов, Б. К. Марцоха, Ф. Г. Пожарский, *ЖОХ*, **32**, 2388 (1962).
207. А. Е. Арбузов, *ЖРФХО*, **45**, 74 (1913).
208. И. И. Грандберг, А. Н. Кост, Ю. А. Наумов, *ДАН*, **149**, 838 (1963).
209. Ю. А. Наумов, И. И. Грандберг, *Усп. химии*, **35**, 21 (1966).
210. A. Maible, *Bull. Soc. chim. France*, **29**, 418 (1921).
211. А. Н. Кост, Г. А. Голубева, А. П. Терентьев, И. И. Грандберг, *ДАН*, **144**, 359 (1962).
212. И. И. Грандберг, А. В. Потапова, *ЖОХ*, **32**, 651 (1962).
213. И. И. Грандберг, Г. А. Голубева, *Там же*, **33**, 244 (1963).
214. Б. В. Иоффе, К. Н. Зеленин, *ДАН*, **134**, 1094 (1960).
215. Б. В. Иоффе, К. Н. Зеленин, *ЖОХ*, **33**, 3231 (1963).
216. Б. В. Иоффе, К. Н. Зеленин, *ДАН*, **144**, 1303 (1962).
217. И. И. Грандберг, Н. А. Наумов, *ХГС*, **1965**, 307.
218. R. F. Smith, E. D. Otremba, *J. Org. Chem.*, **27**, 879 (1962).
219. К. Н. Зеленин, В. Г., Камердинеров, *ЖОрХ*, **1**, 1899 (1965).
220. R. F. Smith, L. E. Walker, *J. Org. Chem.*, **27**, 4372 (1962).
221. К. Н. Зеленин, Б. В. Иоффе, *Вестн. ЛГУ*, **1968**, 159.
222. R. Huisgen, *Angew. Chem.*, **72**, 371 (1960).
223. А. М. Симонов, Б. К. Марцоха, Ф. Г. Пожарский, *ЖОХ*, **33**, 1001 (1963).

224. И. И. Грандберг, Н. И. Боброва, ХГС, **1965**, 566.
225. Б. К. Марцоха, А. М. Симонов, Там же, **1965**, 774, 779, 785.
226. K. T. Potts, C. A. Lovelette, Chem. Commun., **1968**, 845.
227. H. G. O. Becker, H. J. Timpe, Ztschr. Chem., **4**, 304 (1964).
228. Б. В. Иоффе, З. И. Сергеева, К. М. Дервинскайте, ЖОХ, **33**, 2794 (1963).
229. И. И. Грандберг, Там же, **34**, 569 (1964).
230. W. M. Williams, W. R. Dolbier, J. Org. Chem., **34**, 155 (1969).
231. R. F. Smith, J. A. Albright, A. M. Waring, Там же, **31**, 4100 (1966).
232. J. Meisenheimer, F. Heim, Ann., **355**, 269 (1907).
233. R. A. Carboni, R. V. Lindsey, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4342 (1959).
234. O. Anselmino, Ber., **36**, 580 (1903).
235. Органические реакции, ИЛ, М., 1951, сб. 3, стр. 322.
236. Г. Беккер, Введение в электронную теорию орган. реакций, «Мир», М., 1965.
237. Г. И. Колдобский, Г. Ф. Терещенко, Г. С. Герасимова, Л. И. Багал, Усп. химии, **40**, 1790 (1971).
238. M. Aeberli, H. Erlenmeyer, Helv. chim., acta **31**, 470 (1948).
239. R. Stolle, N. Mieland, M. Merkle, J. pract. Chem., **116**, 192 (1927).
240. A. Dornow, O. Nahmann, Arch. Pharm., **290**, 20 (1957).
241. A. Dornow, E. Hinz, Ber., **91**, 1834 (1958).
242. H. T. Nagasawa, H. R. Gutmann, J. Med. Chem., **9**, 719 (1966).
243. J. H. Boyer, J. Hamer, J. Am. Chem. Soc., **77**, 951 (1955); **78**, 325 (1956).
244. R. E. Harmon, D. L. Rector, Chem. a. Ind., **1965**, 1264.
245. J. E. Franz, M. W. Dietrich, A. Henshall, C. Osuch, J. Org. Chem., **31**, 2847 (1966).
246. D. E. Pearson, C. M. Greer, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1895 (1949).
247. D. Pearson, K. Carter, G. Greer, Там же, **75**, 5905 (1953).
248. S. Wawzonek, R. C. Gueldner, J. Org. Chem., **30**, 3031 (1965).
249. P. A. S. Smith, B. B. Brown, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2435, 2438 (1951).
250. P. A. S. Smith, J. M. Clegg, J. H. Hall, J. Org. Chem., **23**, 524 (1958).
251. P. A. S. Smith, J. H. Boyer, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2626 (1951).
252. G. Smolinsky, Там же, **83**, 2489 (1961).
253. G. Smolinsky, J. Org. Chem., **26**, 4108 (1961); **29**, 3097 (1964).
254. R. A. Abramovich, B. A. Davis, Chem. Rev., **64**, 149 (1964).
255. R. P. Bennett, W. B. Hardy, J. Am. Chem. Soc., **90**, 3295 (1968).
256. J. P. Collman, M. Kubota, J.-J. Sun, F. Vastine, Там же, **89**, 169 (1967).
257. J. H. Boyer, D. Straw, Там же, **74**, 4506 (1952); **75**, 1642 (1953).
258. C. Temple, R. L. McKee, J. A. Montgomery, J. Org. Chem., **27**, 1671 (1962).
259. J. H. Hall, D. R. Kamm, Там же, **30**, 2092 (1965).
260. O. Meth-Cohn, R. K. Smalley, H. Suschitzky, J. Chem. Soc., **1963**, 1666.
261. H. H. Takimoto, G. C. Denault, Tetrahedron Letters, **1966**, 5369.
262. H. Siegfried, Helv. chim. acta, **54**, 1721 (1971).
263. W. Lwowski, Nitrenes, Intersci. Publi., N.-Y., 1970.
264. Б. В. Иоффе, М. А. Кузнецов, Усп. химии, **41**, 241 (1972).
265. L. Horner, A. Christmann, Angew. Chem., **75**, 707 (1963).
266. J. E. Hodgkins, J. A. King, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2679 (1963).
267. R. Brinton, Там же, **77**, 842 (1955).
268. E. M. Burgess, J. M. Lavanish, Tetrahedron Letters, **1964**, 1221.
269. Yuang-Lang Chow, Там же, **1964**, 2333.
270. D. H. R. Barton, L. R. Morgan, J. Chem. Soc., **1962**, 622.
271. M. T. Reagan, A. Nickon, J. Am. Chem. Soc., **90**, 4096 (1968).
272. J. Brown, O. E. Edwards, Canad. J. Chem., **45**, 2599 (1967).
273. H. Tiefenthaler, W. Dorscheln, H. Goth, H. Schmid, Tetrahedron Letters, **1964**, 2999.
274. E. M. Burgess, L. McCullagh, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1580 (1966).

Всес. научно-исследов.
химико-фармацевтический ин-т
Москва