

УДК 547.23 : 543.307

## СПОСОБЫ РАСЩЕПЛЕНИЯ N—N-СВЯЗЕЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

*M. 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-диазагетероциклических 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-Хильгетага<sup>1</sup>, 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 монографии<sup>2-9</sup>, 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)<sup>10</sup>. 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)<sup>7</sup>. Между  $p$ -орбиталями азота в насыщенной системе существует отталкивание, которое делает  $N-N$ -связь более длинной ( $1,40 \text{ \AA}$ )<sup>11-13</sup>, чем сумма радиусов двух атомов азота ( $0,53 \text{ \AA} \cdot 2 = 1,06 \text{ \AA}$ ), в то время как для  $N \equiv N$  характерно взаимное перекрывание  $p$ -орбиталей, дополнительно стабилизирующее связь. Указанные характеристики обусловливают 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 удалено 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 азинов, азидов, гидразинов 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 дibenзиламинов<sup>14</sup>, была в дальнейшем успешно использована для синтеза перфторароматических диаминов на основе гидразонов<sup>15</sup>, в ходе полного синтеза сфингозина<sup>16</sup>. Различные восстанавливющие агенты применяются для перехода от арилгидразонов и гидразинов к аминам при получении аминосахаров<sup>17-22</sup> и аминокислот<sup>23, 24</sup>.

Восстановление арилгидразонов  $\alpha$ -кетокислот лежит в основе разработанного Феофилактовым с сотр.<sup>25-31</sup> общего метода синтеза аминокислот по схеме

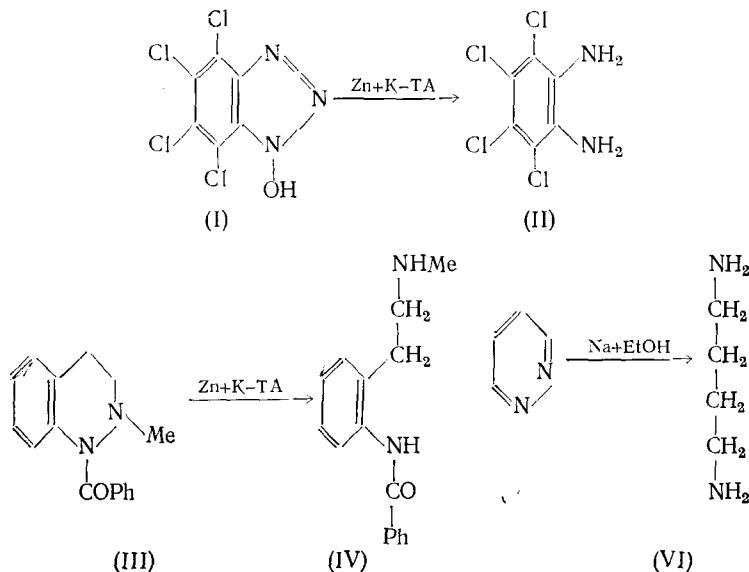


Широкое применение для разрыва  $N-N$ -связей в азинах, гидразинах, гидразидах и гидразонах нашли каталитические методы<sup>32-46</sup>. Катали-

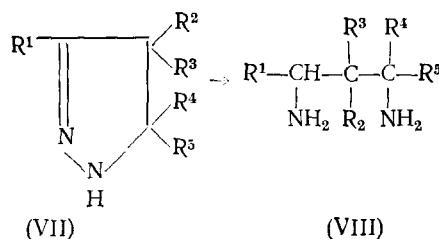
тическое восстановление было использовано и для превращения сульфонилгидразидов в сульфамиды<sup>47</sup>.

Более ранние работы по восстановительному разрыву N—N-связей гидразинов и их производных химическими и катализитическими методами рассмотрены в<sup>48–50</sup>, полярографическое восстановление арилгидразонов — в<sup>51–52</sup>.

Восстановительными методами удается разрывать и N—N-связи, включенные в состав N—N-гетероциклических систем<sup>34, 38, 53–55</sup>, и осуществлять переход, например, от производного бензтриазола (I) к *o*-фенилendiамину (II)<sup>56</sup>, от тетрагидроциннолина (III) — к производному *o*-аминофенетиламина (IV)<sup>57</sup>, от пиридазина (V) — к 1,4-диамино-бутану (VI) и т. д.



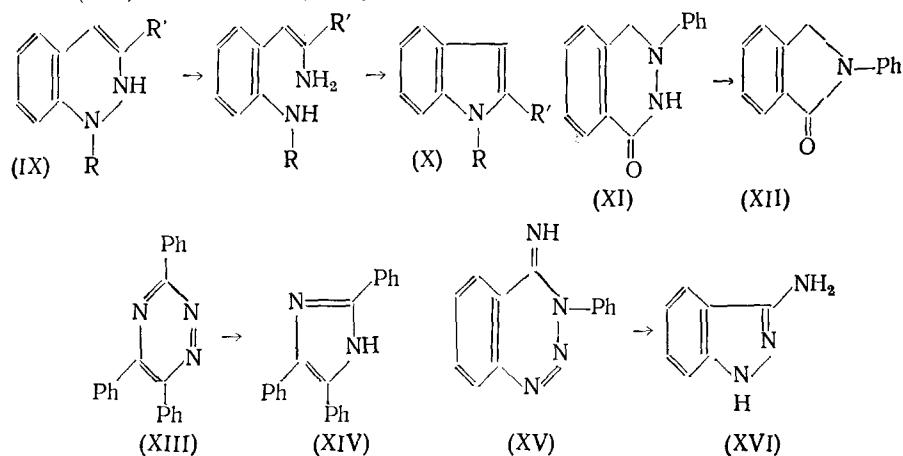
Гидрогенолиз пиразолинов (VII) над никелевым катализатором лег в основу разработанного Костом с сотр. препаративного метода синтеза 1,3-диаминов (VIII)<sup>59, 60</sup>:



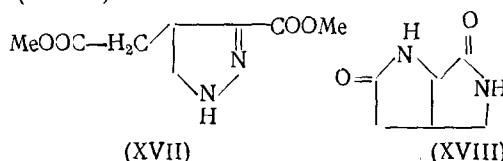
Гидрогенетическое расщепление циклических гидразидов — производных 3,5-диоксиразолидинов — на никелевом катализаторе подробно исследовали Молдавер с сотр.<sup>61–63</sup>. Электрохимическое восстановление N—N-гетероциклических соединений описано в обзоре<sup>64</sup>.

В ряде случаев диамины, образующиеся при восстановлении циклических производных гидразина, способны вновь циклизоваться, превращаясь в ходе реакции в другие гетероциклы. Таким путем из циннолинов (IX) были получены индолы (X)<sup>65–69</sup>, из фталозолона (XI) — фтал-

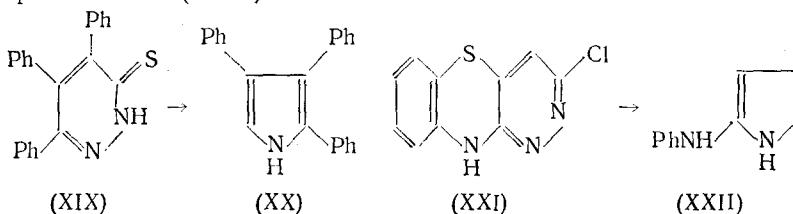
имидин (XII)<sup>70</sup>, из триазина (XIII) — имидазол (XIV)<sup>71</sup>, из бензтриазина (XV) — индазол (XVI)<sup>72</sup>:



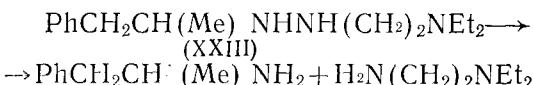
Интересная реакция наблюдается при катализитическом восстановлении метилового эфира 3-карбометоксиизолин-4-уксусной кислоты (XVII), когда возникающий диамин в процессе гидрирования циклизуется в дилактам (XVIII)<sup>73</sup>:



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

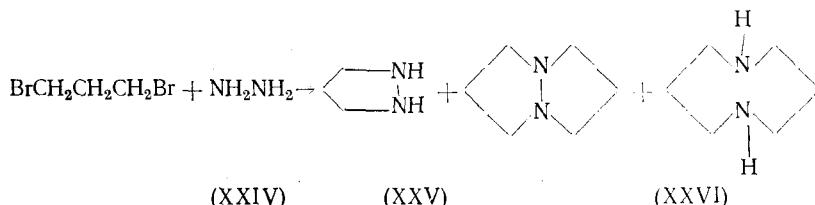


Расщепление N—N-связи в 1-(2'-диэтиламиноэтил)-2-фенилизопропилгидразине (XXIII) при кипячении с соляной кислотой без добавки восстановителей описали Элслагер с сотр.<sup>76</sup>

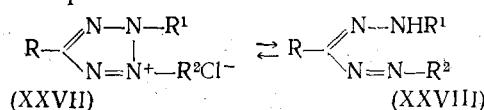


По-видимому, здесь в качестве восстановителя выступает молекула исходного **ХХIII**, в пользу чего свидетельствует обнаруженный в продуктах реакции фенилацетон. Для расщепления тетраарилгидразинов под действием кислот до диариламинов и устойчивого радикал-катиона<sup>77</sup> предложен механизм через диарилнитрений ион<sup>78</sup>, гомолитический раз-

рыв N—N-связей в тетраарилгидразинах рассмотрен в статьях<sup>79, 80</sup>. Окислительно-восстановительный процесс за счет исходных соединений имеет, очевидно, место при взаимодействии гидразина и 1,3-дibромпропана, когда наряду с пиразолидином (XXIV) и бициклическим гидразином (XXV) образуется также *bis*-тритметиленидинимин (XXVI)<sup>81</sup>:

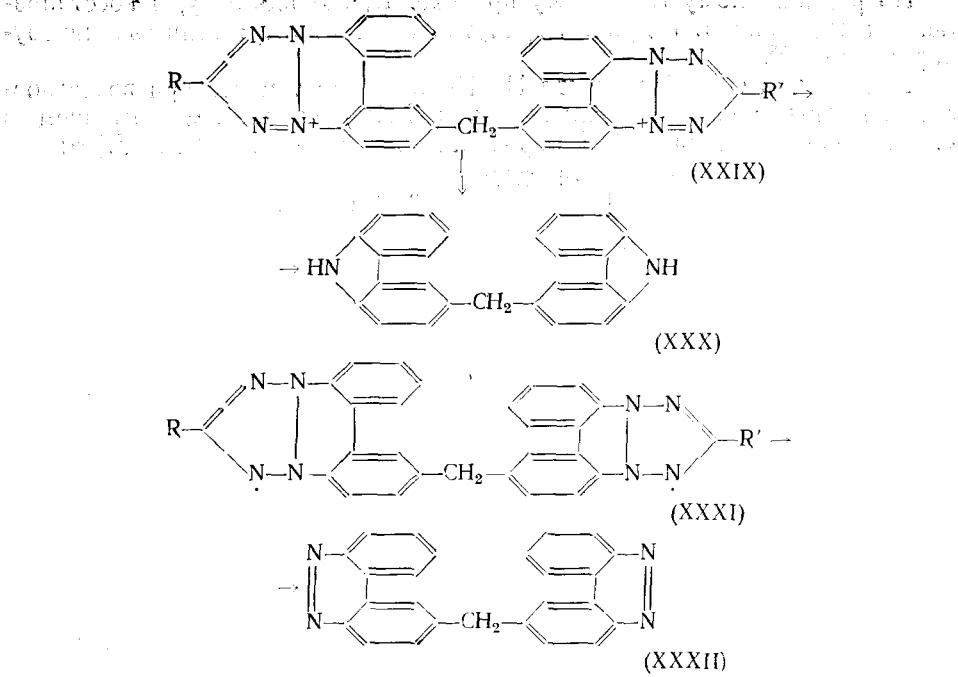


Восстановление четвертичных тетразолиевых солей (XXVII) с разрывом N—N-связи и образованием формазана (XXVIII) происходит под действием бактерий, дрожжей, прорастающих семян<sup>82</sup>, а также при обработке сернистым аммонием<sup>83</sup> или на катионообменной смоле, обработанной дитионитом натрия<sup>84</sup>.

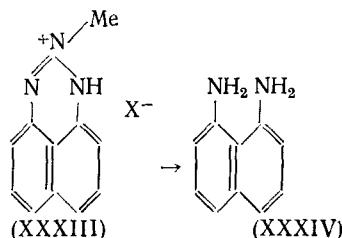


При окислении формазанов вновь легко получаются четвертичные соли тетразолия<sup>83</sup>. Легкость взаимных превращений по аналогичной схеме замещенных триазолиевых солей и 1-фенилазо-2-фениламинонафталинов позволила использовать соединения такого типа как окислительно-восстановительные индикаторы на ионы кобальта<sup>85</sup>.

Превращение четвертичных солей бис-(2,3-о-дифенилентетразолия) (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).<sup>86</sup>



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

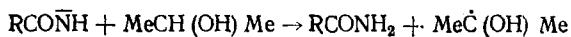
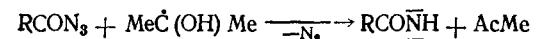


Восстановление азидов в соответствующие амины с расщеплением N—N-связей как химическими, так и каталитическими методами использовано в синтезах аминосахаров<sup>88–91</sup> и аминостероидов<sup>92</sup>; *p*-фенилуретилансульфазид восстанавливается цинком в уксусной кислоте до соответствующего сульфамида<sup>93</sup>.

При обработке арилазидов бромистым водородом наблюдается разрыв N—N-связей с одновременным бромированием в ядро; для объяснения этого процесса предложен следующий механизм<sup>94</sup>:

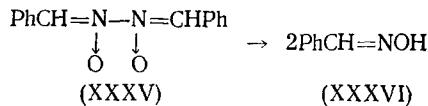


Восстановительное элиминирование азота с разрывом N—N-связи в азидах кислот под действием изопропанола в присутствии перекиси этилкарбоната Хорнер с сотр. рассматривают как радикальную реакцию, протекающую через образование радикалов изопропанола и последующее взаимодействие их с азидами по схеме<sup>95</sup>:

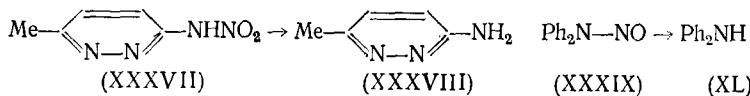


По радикальному механизму происходит, по-видимому, и восстановление азидов кислот гидридом трибутилолова в присутствии азодизобутиронитрила<sup>96</sup>.

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)<sup>97</sup>:



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)<sup>98</sup>, а N-нитрозодифениламин (XXXIX) алюмогидридом лития — в дифениламин (XL)<sup>99, 100</sup>:

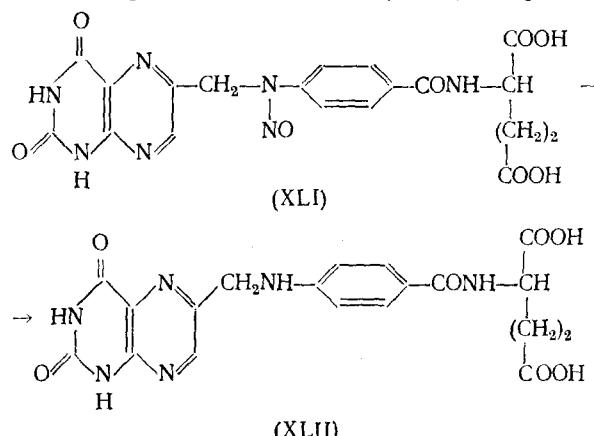


### III. КИСЛОТНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ N-НИТРОЗО- И N-НИТРОПРОИЗВОДНЫХ

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

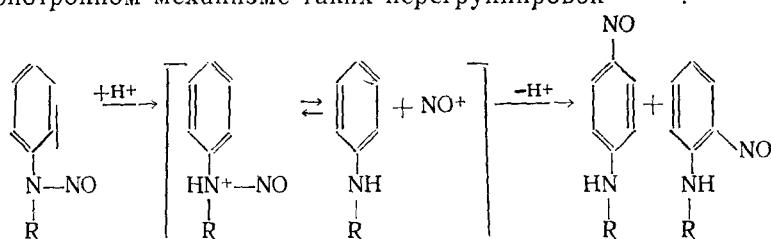
ствием минеральных и органических кислот часто в присутствии связывающих нитрогруппы, а также связывающих или окисляющих нитрозогруппу добавок<sup>101–105</sup>.

В качестве примера можно привести денитрозирование N-нитрозо-N-[4-[(2',4'-диокси-6'-птеридил)-метил]-амино]-бензоил-глутаминовой кислоты (XL1) соляной кислотой в присутствии фенола в ходе синтеза дезаминооксианалога фолиевой кислоты (XLII), расщепление N—N-

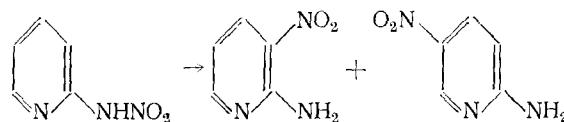


связи в N-нитросоединениях фтористоводородной кислотой в присутствии анизола<sup>106</sup> или серной кислотой с ацетанилидом<sup>107</sup>.

В некоторых случаях разрыв N—N-связей сопровождается нитрованием или нитрозированием молекулы самого денитрозируемого (или денитрируемого) 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*-нитрозопроизводные<sup>108</sup>. В дальнейшем была установлена способность нитрозогруппы мигрировать не только в пара-, но и в орто-положение; высказано предположение о катионотропном механизме таких перегруппировок<sup>109–111</sup>:

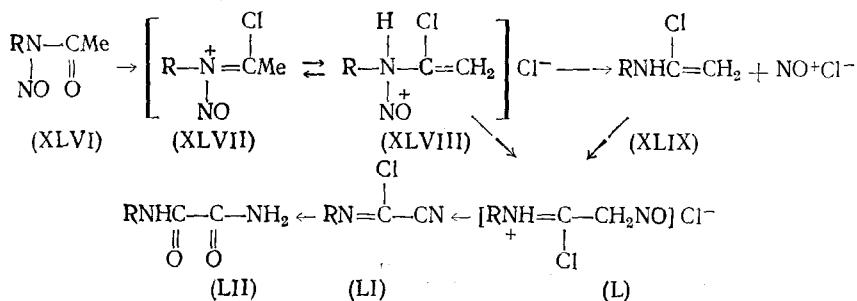


Аналогично, по-видимому, протекает изомеризация 2-нитроаминопиридина (XLIII) в 3-нитро-(XLIV) и 5-нитро-(XLV)-2-аминопиридины<sup>112</sup>,

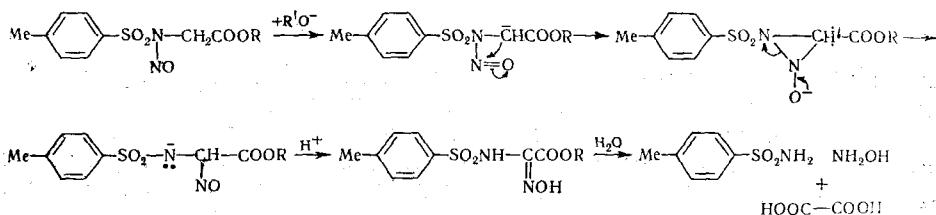


а также перегруппировки типа Фишера — Геппа в ряду других ароматических нитраминов<sup>113–117</sup>. Иной тип расщепления N—N-связи наблюдается в ходе перегруппировки N-алкил-N-нитрозамидов (XLVI) в замещенные оксалилдиамиды под действием пятихлористого фосфора<sup>118</sup>. Механизм перегруппировки связан с образованием промежуточного иминохло-

рида (XLVII), который изомеризуется в  $\alpha$ -хлорвиниламин (XLVIII) с последующей миграцией N-нитрозогруппы к  $\beta$ -углеродному атому винильного остатка либо за счет элиминирования нитрозилхлорида с электрофильным присоединением его по двойной связи (XLIX), либо путем внутримолекулярного перемещения с дальнейшей дегидратацией (*L*) в нитрил (*LI*). Конечной стадией является гидролиз *LI* до N-замещенного оксалилдиамида (*LII*):

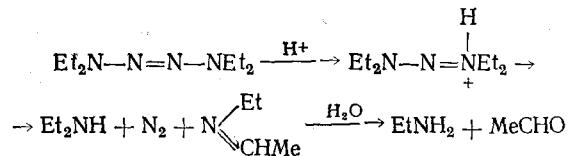


Эфиры N-нитрозо-N-тозилглицина под действием щелочных агентов расщепляются на тозиламид, щавелевую кислоту и гидроксиламин<sup>119, 120</sup>:

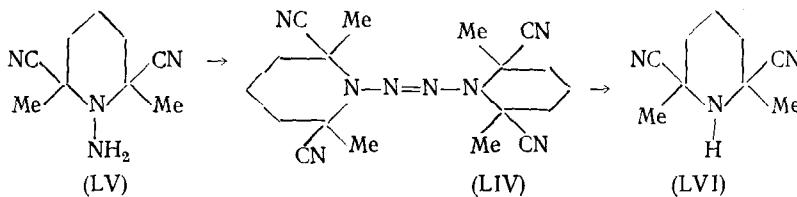


#### IV. РАСЩЕПЛЕНИЕ АЗЕНОВ

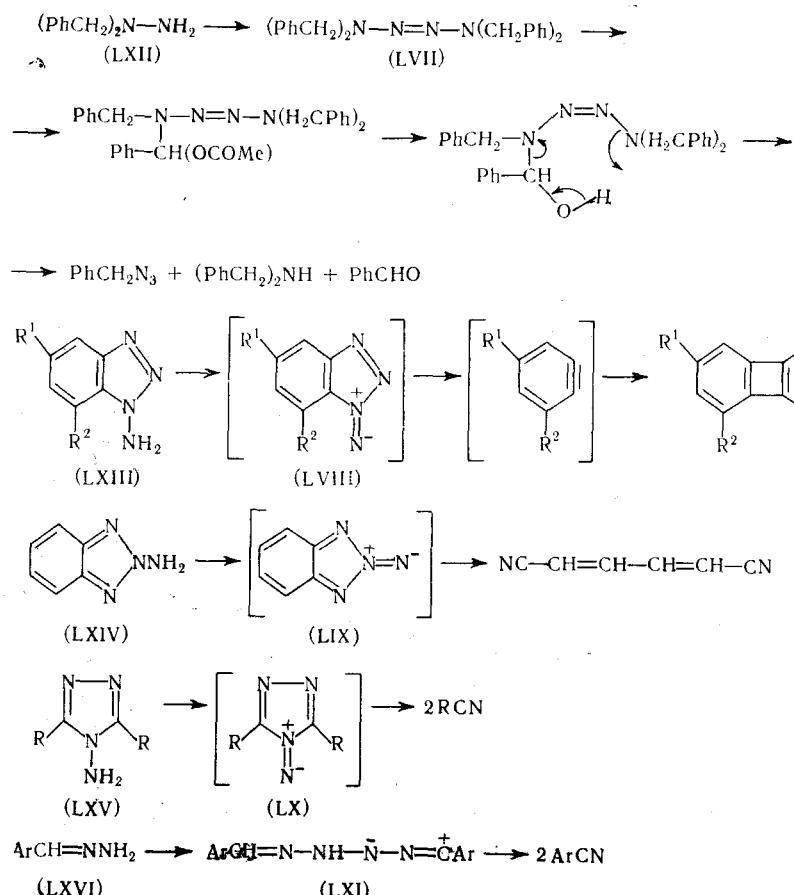
Одной из распространенных реакций с разрывом N—N-связей является расщепление азенов. Так, например, тетраэтилтетразен (LIII) в кислой среде превращается в этил- и диэтиламины, азот и ацетальдегид, образование которых можно представить следующей схемой<sup>121</sup>.



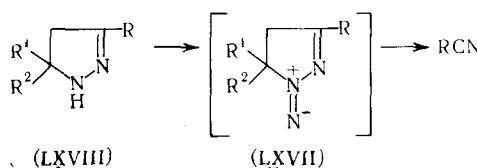
Аналогичное кислотное расщепление азенов было использовано при синтезах в ряду углеводородов<sup>122</sup> и феномазиновых производных<sup>103</sup>. Через тетразен (LIV) протекает, по-видимому, и окислительное дезаминирование N-аминопиперидина (LV) перманганатом калия с последующей обработкой бромистоводородной кислотой; конечным продуктом этой реакции является 2,6-диметил-2,6-дицианпиперидин (LVI)<sup>123</sup>:



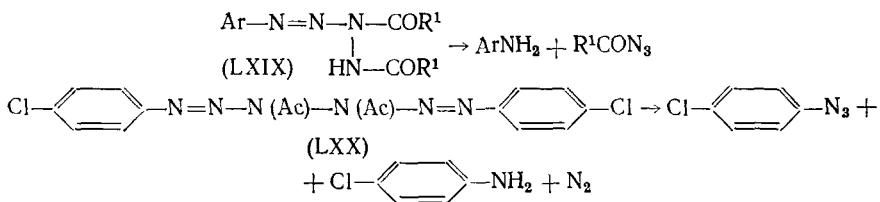
Другим, более часто применяемым для дезаминирования N-аминогетероциклических соединений реагентом, является азотистая кислота<sup>123, 124</sup>. Через соответствующие тетразены (LVI—LXI) происходит окисление тетраацетатом свинца 1,1-дизамещенных гидразинов типа (LXII)<sup>125, 126</sup>, 1-(LXIII) и 2-(LXIV-аминонобензтриазолов<sup>127</sup>, 1-амино-1,3,4-триазолов (LXV), а также арилгидразонов (LXVI)<sup>129</sup>:



Триазен (LXVII) постулирован как промежуточный продукт нитрильного расщепления пиразолинов (LXVIII) под действием дифторамина<sup>130</sup>:



Разложение азенов может происходить не только в кислой<sup>121—124</sup>, но и в щелочной среде, как это наблюдалось при образовании ацилазидов и ароматических аминов<sup>131</sup> из продуктов взаимодействия 1,2-диацилгидразинов и солей арилдиазопия (LXIX) или при щелочном расщеплении гексазадиена (LXX)<sup>132</sup>.

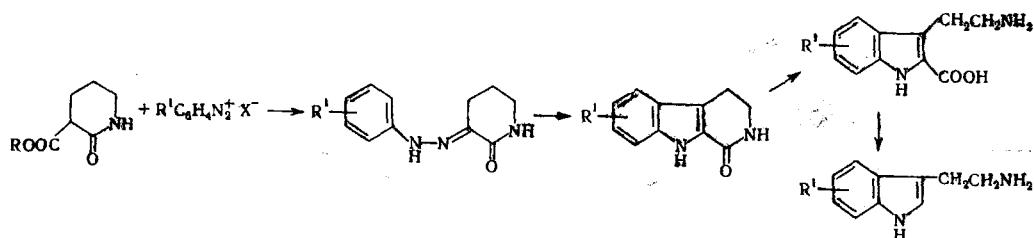


Описано также термическое разложение азенов с разрывом N—N-связей<sup>133–35</sup>.

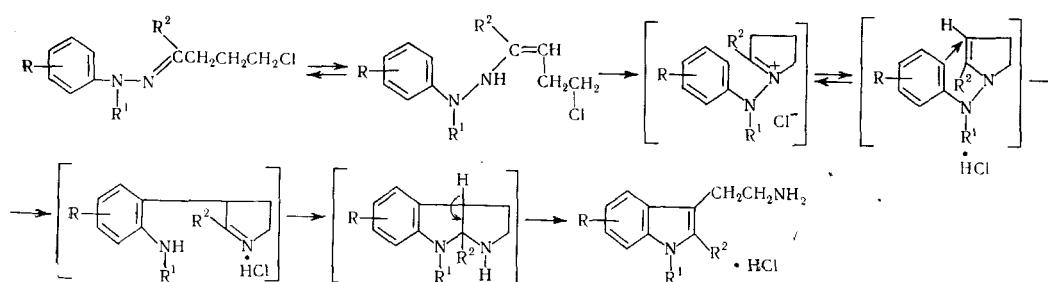
## V. ПРЕВРАЩЕНИЯ АРИЛГИДРАЗОНОВ, АНАЛОГИЧНЫЕ РЕАКЦИИ Э. ФИШЕРА

Широко известная реакция получения индольных соединений по Э. Фишеру, протекающая с разрывом N—N-связей, достаточно подробно рассмотрена в ряде обзоров последних лет<sup>136–139</sup>, 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 триптаминов и заключающуюся во взаимодействии солей диазония и 3-карбалкоксипиридинонов-2 с последующей циклизацией, раскрытием пиперидонового кольца и декарбоксилированием<sup>140</sup>:

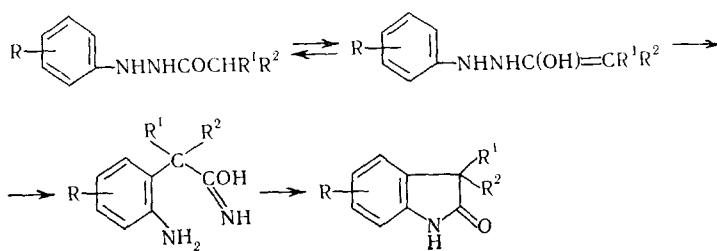


Оригинальный метод синтеза триптаминов и гомотриптаминов в одну стадию из арилгидразонов  $\gamma$  и  $\delta$ -галогенкарбонильных соединений описал Грандберг с сотр.<sup>141–145</sup>:

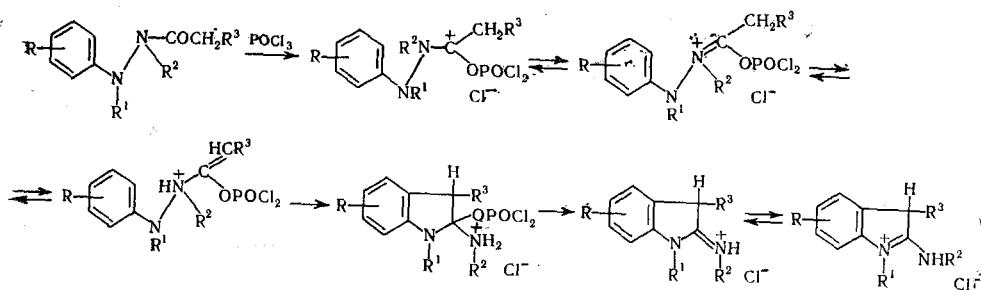


Вместо галогенкарбонильных соединений в реакцию с гидразинами могут вводиться циклические енамины<sup>146</sup>, использование замещенных в  $\alpha$ -положении  $\gamma$ -галогенкетонов приводит к производным эзеролина<sup>147, 148</sup>.

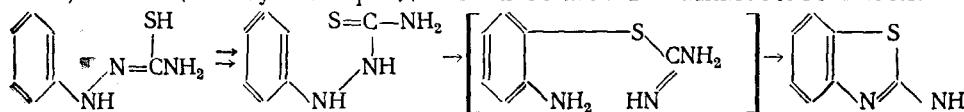
Синтез оксиндолов из арилгидразидов карбоновых кислот разработан Бруннером<sup>149–153</sup>:



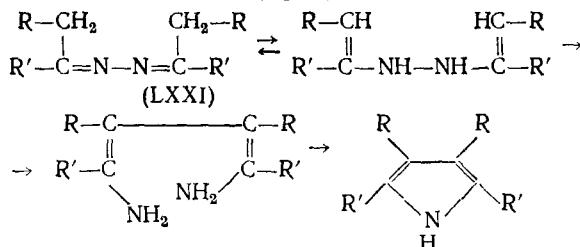
Кост с сотр. предложили метод синтеза 2-аминоиндолов, основанный на взаимодействии с хлорокисью фосфора арилгидразидов карбоновых кислот, содержащих метиленовое звено в  $\alpha$ -положении кислотного остатка<sup>154</sup>:



Еще ранее Фишер и Вестхорн<sup>155</sup>, а затем и другие авторы<sup>156</sup> показали, что фенилтиосемикарбазид, образующийся из фенилгидразина и тиоцианата, легко циклизуется при действии кислот в 2-аминобензотиазол:

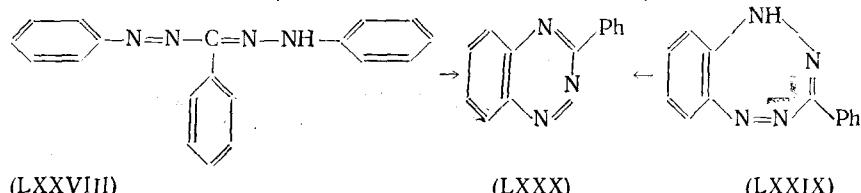
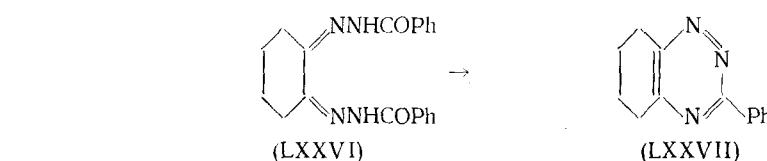
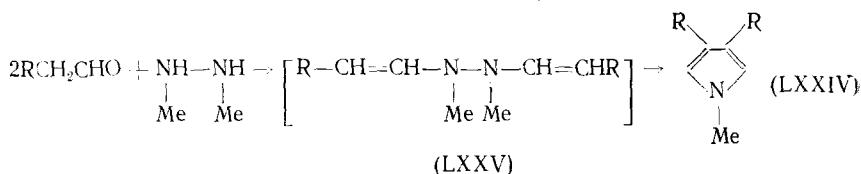
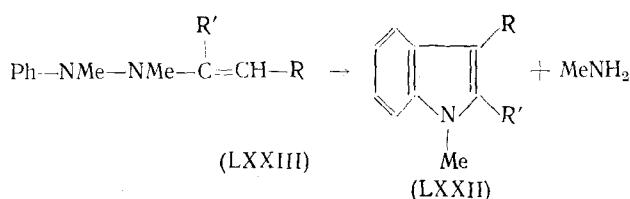


Синтез пиррольных соединений при действии кислых катализаторов на тетразамещенные азины (LXXI) разработал Пилоти<sup>157</sup>:

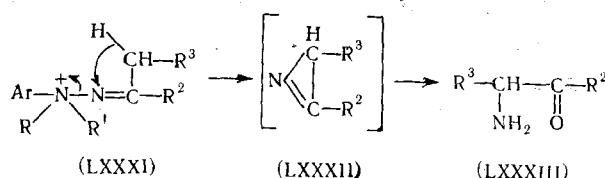


Аналогичная реакция была использована также для получения октагидрооктаизобутилбензокарбазола из азина циклогексанона.<sup>158, 159</sup>

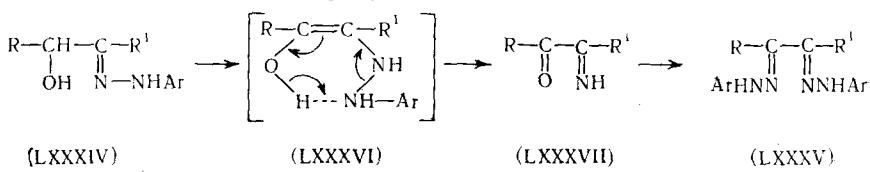
Близко к циклизации по Э. Фишеру примыкают и другие процессы, связанные с разрывом N—N-связей в N-замещенных гидразинах, гидразонах и их циклических аналогах: синтез индолов (LXXII) на основе N-фенил-N,N'-диметиленгидразинов (LXXXIII)<sup>162</sup>, симметричных N-метилпирролов (LXXIV) из 1,2-диметилгидразинов (LXXV)<sup>161</sup>, перегруппировки бис-бензоилгидразона циклогександиона-1,2 (LXXVI) в 3-фенил-5,6-циклогексен-1,2,4-триазин (LXXVII)<sup>162</sup>, 1,3,5-трифенилформазана (LXXXVIII) и N,N'-о-фенилен-С-фенилциклоформазана (LXXIX) — в 3-фенил-5,6-бензо-1,2,4-триазин (LXXX)<sup>163, 164</sup>.



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

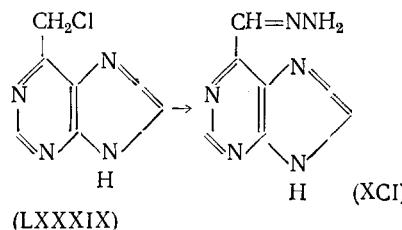
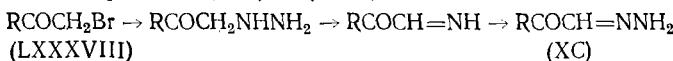


Большое число работ посвящено разрыву N—N-связи в арилгидразонах  $\alpha$ -оксикарбонильных соединений (LXXXIV) с превращением их в озазоны (LXXXV). Механизм этой важной в химии сахаров реакции был изучен Шемякиным и сотр. с использованием меченого азота<sup>174</sup>. Показано, что первоначально через шестичленное переходное состояние, для которого авторы предлагают строение (LXXXVI), отщепляется ариламин и образуется моноимин  $\alpha$ -дикетона (LXXXVII), который затем под действием арилгидразина превращается в LXXXV:

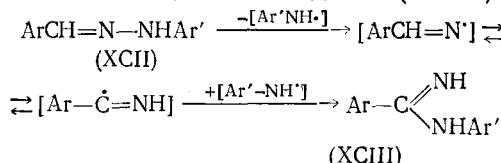


Моноимины *α*-дикетонов (LXXXVII) удается выделить в виде N-ацетильных производных при расщеплении LXXXIV в уксусной кислоте, добавка *o*-фенилендиамина приводит к образованию замещенных хиноксидов<sup>176, 177</sup>.

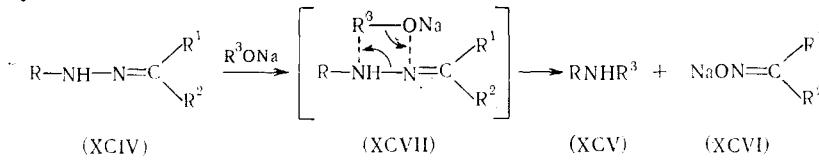
Через промежуточные аминопроизводные протекают, по-видимому, также реакции гидразина с фенацилгалогенидами (LXXXVIII)<sup>178</sup> и 6-хлорметилпурином (LXXXIX)<sup>179</sup>, в результате которых образуются соответствующие гидразоны (XС) и (ХСІ):



Наряду с общизвестными бензидиновыми перегруппировками<sup>180-186</sup>, в настоящей главе уместно отметить и открытую Робевым амидинную перегруппировку<sup>187-190</sup>, которая наблюдается при нагревании арилгидразонов альдегидов (ХСII) с сильными основаниями, инициируется кислородом воздуха, имеет, по-видимому, радикальный механизм<sup>191, 192</sup> и приводит к образованию N-замещенных амидинов (ХСIII):



Новый тип расщепления N—N-связи в пиридил(арил)гидразонах (**XClV**) под действием алкоголятov щелочных металлов описали Яхонтов и Маршалкин<sup>193–195</sup>. 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 пиридилигидразины в этих условиях расщепляются только до аминопиридинов, продукты N-алкилирования в этом случае не образуются. Высказано предположение, что реакция алкоголятов с **XClV** осуществляется через четырехчленное циклическое переходное состояние **XCVII** с одновременным разрывом N—N-связи в гидразоне и C—O-связи в атакующем алкоголяте:

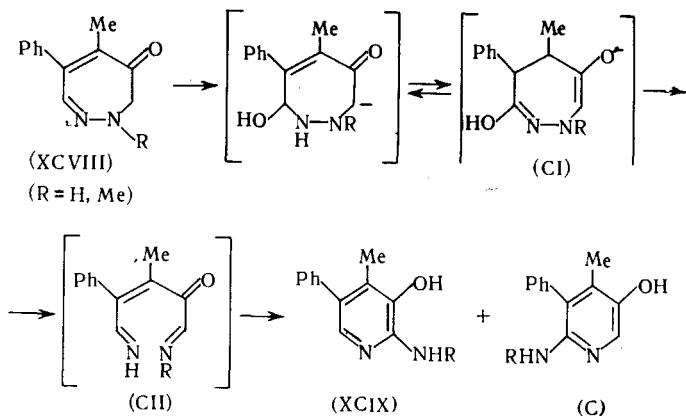


## VI. ПЕРЕГРУППИРОВКИ 1,2-ДИАЗАГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

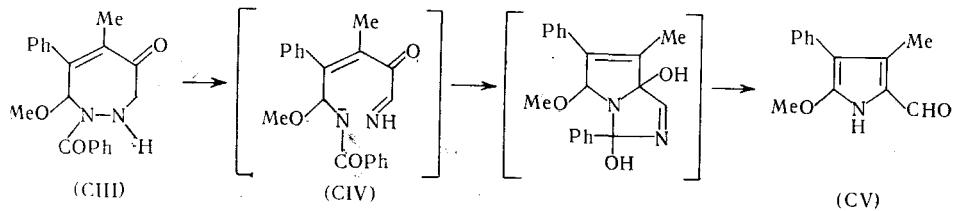
К описанным в предыдущей главе методам синтеза  $\alpha$ -амино- и  $\alpha$ -гидразинокетонов примыкают изучаемые в последние годы перегруппировки 1,2-диазагетероциклических систем.

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

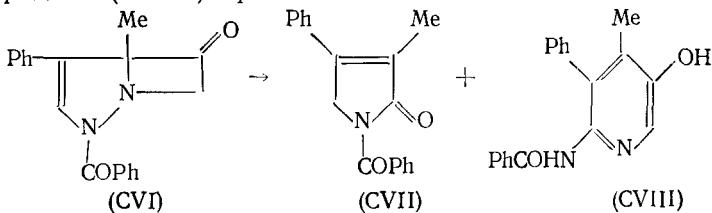
ствием щелочей в замещенные  $\alpha$ -аминопиридины (XCIX) и (C), которое, по-видимому, происходит в результате нуклеофильной атаки **XCVIII** гидроксил-ионом по положению 3 и 7 с образованием енолята (CI); процесс  $\beta$ -элиминирования в последнем приводит к диниминооктону (CII), который способен циклизоваться в двух направлениях, превращаясь в изомерные **XCIX** и **C**<sup>176, 196</sup>:



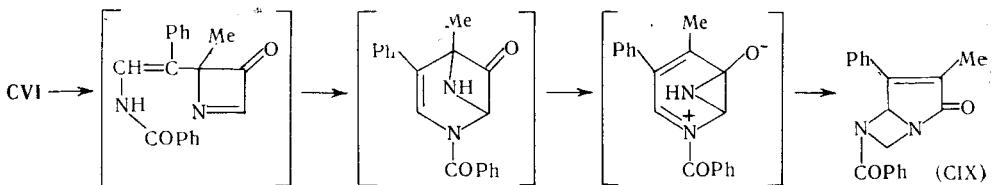
В случае 1-бензоил-5-метил-6-фенил-7-метокситетрагидродиазепинона-4 (CIII)  $\beta$ -элиминирование не происходит, так как образующийся после разрыва N—N-связи анион (CIV) стабилизируется за счет амидного карбонила, и имеет место ретро-Михаелевская конденсация с образованием производного пиррола (CV)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



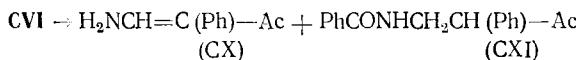
Предполагается, что через производное 2,3-дигидро-1,2-диазепиона-4 осуществляется и перегруппировка замещенного 2-бензоил-1,2-диазабицикло [3,2,0]-гептен-3-она-6 (CVI) в производные пиррола (CVII) и  $\alpha$ -аминопиридина (CVIII) при кипячении в метаноле<sup>198, 199</sup>:



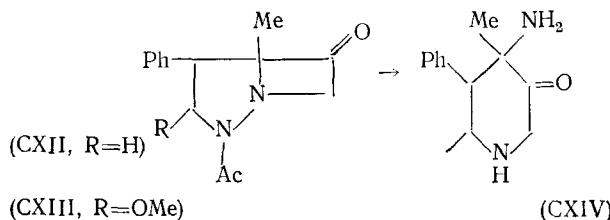
Более сложную перегруппировку претерпевает **CVI** в кипящем бензole, когда по механизму, аналогичному расщеплению  $\alpha$ -гидразинокарбонильных соединений, образуется 3-метил-4-фенил-6-бензоил-1,6-диазабицикло [3,2,0]-гептен-3-он-2 (**CIX**)<sup>198</sup>:



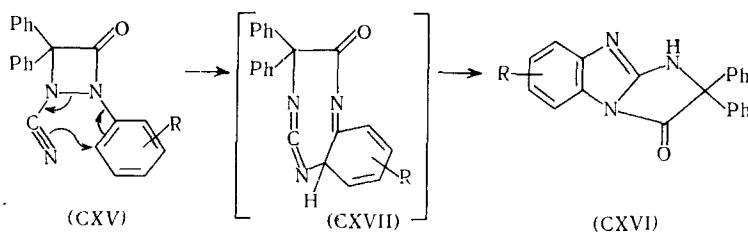
В щелочной среде **CVI** расщепляется с образованием циклических енаминокетона (**CX**) и насыщенного бензоиламинокетона (**CXI**)<sup>198, 199</sup>:



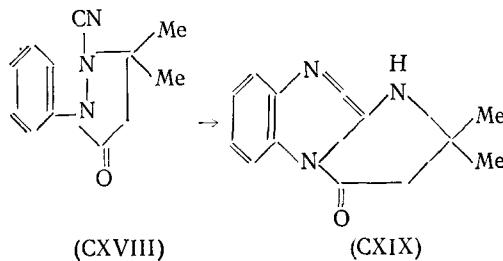
При действии щелочей на 2-ацетил-4-фенил-5-метил-1,2-диазабицикло[3,2,0]-гептанон-6 (CXII) и его 3-метоксипроизводное (CXIII) наблюдается перегруппировка с разрывом N—N-связи и образованием замещенных 4-аминопиридинов-3 (CXIV)<sup>176, 198</sup>:

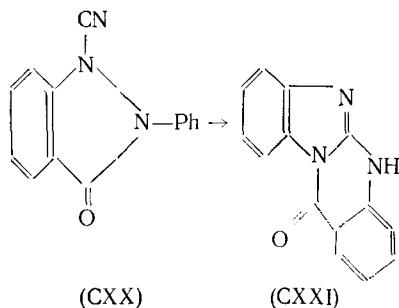


Интересная термическая перегруппировка имеет место в случае 1-арил-2-циан-3,3-дифенилдиазетидинонов-4 (CXV), которые с высоким выходом превращаются в производные имидазо[1,2-*a*]бензимидазола (CXVI), по-видимому, путем расщепления N—N-связи с последующей трансаннулярной циклизацией промежуточного карбодиимида (CXVII).<sup>200</sup>

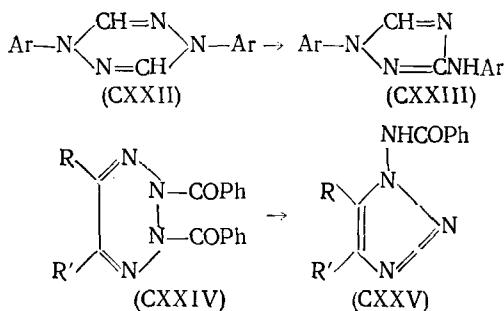


Вероятно, по аналогичному механизму 2-циан-3,3-диметил-1-фенилпиразолидон-5 (C XVIII) превращается в 2,2-диметил-4-оксо-1,2,3,4-тетрагидрополириимида[1,2-*a*]-бензимидазол (C XIX), а 1-циан-2-фенилиндазолон-3 (C XX) — в бензимидазо[2,1-*b*]-хиназолон-12 (C XXI)<sup>201</sup>:





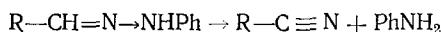
Другим типом превращений 1,2-диазагетероциклических систем являются тетразин-триазольные перегруппировки, протекающие также с разрывом N—N-связей. К их числу относятся превращения под действием этилата натрия 1,4-диарил-1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразинов (CXXII) в 3-ариламино-1,2,4-триазолы (CXXIII)<sup>202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



К перегруппировкам 1,2-диазагетероциклических систем по формальдегидным признакам может быть отнесено также обнаруженное Симоновым, Марцохой и Пожарским превращение 1-аралкилиндазолов с амидом натрия в 2-арилхиназолоны-4<sup>206</sup>. Однако эта реакция имеет механизм нитрильной перегруппировки и ее более целесообразно рассмотреть в следующей главе обзора.

## VII. НИТРИЛЬНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

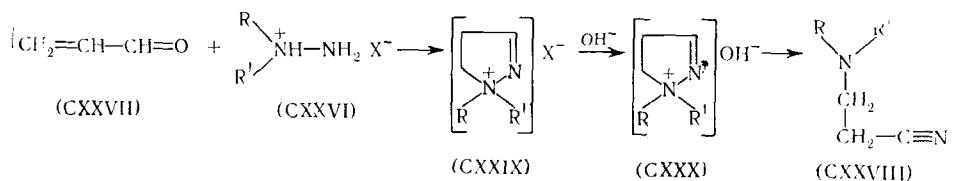
В 1910 г. А. Е. Арбузов обнаружил, что фенилгидразоны алифатических альдегидов при нагревании с кислотами Льюиса претерпевают перегруппировку с разрывом N—N-связи, отщеплением анилина и образованием нитрила<sup>207</sup>:



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

Иофе и Зеленин при конденсации несимметричных диалкилгидразинов (CXXVI) с акролеином (CXXVII) наблюдали перегруппировку с образованием  $\beta$ -диалкиламинопропионитрилов (CXXVIII), для которой

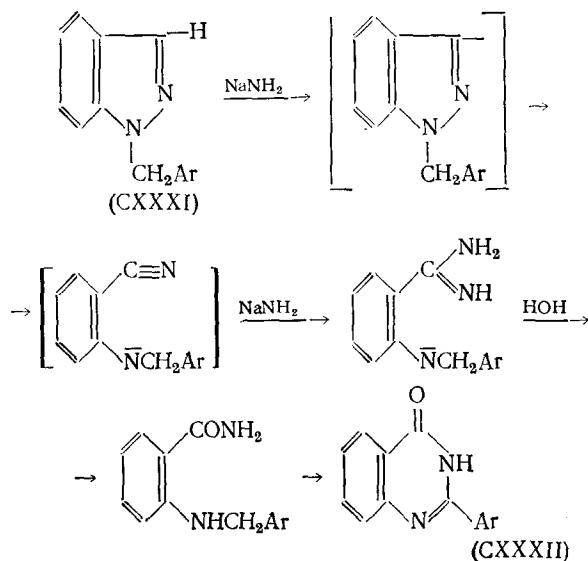
было установлено, что процесс идет через четвертичные пиразолиниевые производные **CXXIX** и **CXXX** по схеме<sup>214–216</sup>:



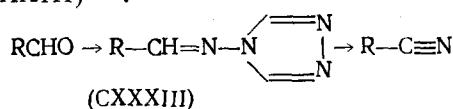
Аналогичное нитрильное расщепление четвертичных гидразиниевых производных наблюдалось и на других примерах<sup>217-221</sup>, причем Грандберг и Наумов показали, что N—N-связь в такого типа соединениях более лабильна, чем C—N-связь в четвертичных аммониевых основаниях<sup>217</sup>.

Нитральная перегруппировка гидразонов может быть осуществлена не только под действием кислот Льюиса, но и с различными нуклеофильными агентами (амидом натрия, едкими щелочами и т. д.)<sup>208, 209, 222-226</sup>, когда она протекает, по-видимому, по типу  $\beta$ -элиминирования: нуклеофил атакует атом водорода при двойной связи C=N и в образующемся после депротонирования анионе сильно поляризованный N—N-связь легко разрывается при термическом воздействии<sup>209</sup>.

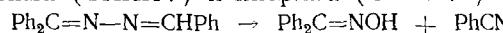
В ряде реакций процесс не останавливается на стадии нитрила, а наблюдается дальнейшее превращение его в амидин и амид, способные циклизоваться в производные хиназолона-4, как это имеет место в упомянутом выше (см. стр. 1608) превращении 1-аралкилиндазолов (СXXXI) с амидом натрия в 2-арилхиназолоны-4 (СXXXII).<sup>206, 225</sup>



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 (СXXXIII)<sup>227</sup>:



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



(CXXXIV)

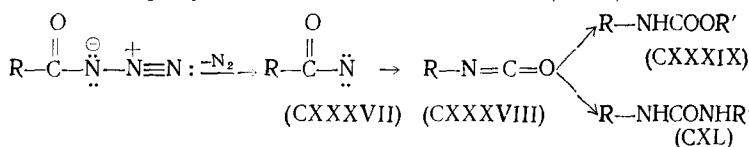
(CXXXV)

(CXXXVI)

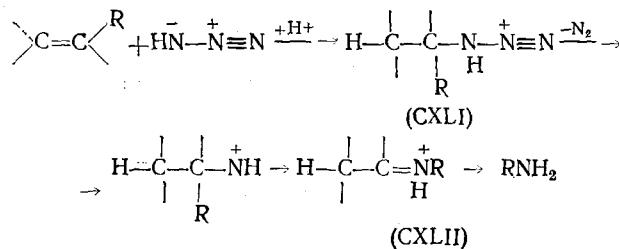
Термическое расщепление неокисленных азинов и гидразонов, в которых поляризация N—N-связей менее значительна, протекает труднее и продукты нитрильной перегруппировки получаются с более низкими выходами<sup>232–234</sup>. Высказано предположение, что в этих случаях имеет место радикальный механизм реакций.

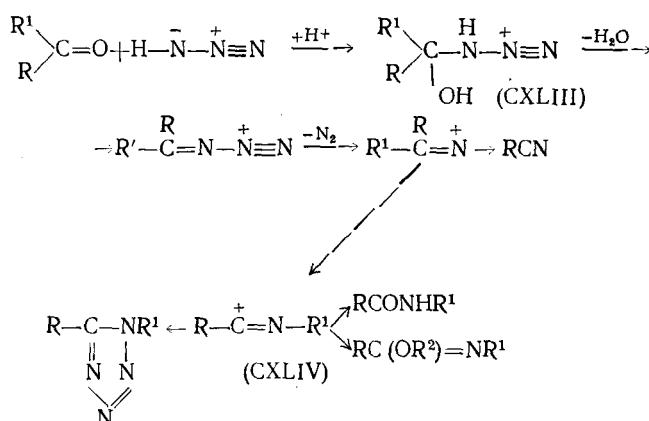
### VIII. СЕКСТЕТНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ТИПА РЕАКЦИИ КУРЦИУСА И ШМИДТА

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 амиаком или аминами — образует замещенные мочевины (CXL):



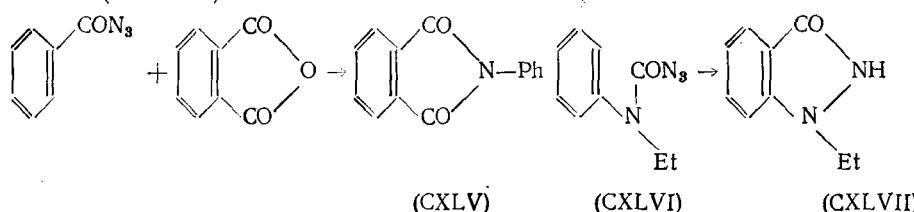
Аналогичный механизм имеет реакция Шмидта, заключающаяся во взаимодействии эквивалентных количеств азотистоводородной кислоты и карбонильного соединения или олефина в присутствии крепких минеральных кислот. Из аддуктов с олефинами (CXL) после отщепления азота и перегруппировки образуются протонированные N-замещенные кетимины (CXLII), которые легко омыляются до соответствующих аминов. В аддуктах с альдегидами (CXLIII, R'=H) стабилизация секстета обычно осуществляется путем депротонирования с образованием нитрила, а при взаимодействии HN<sub>3</sub> с кетонами происходит перегруппировка с миграцией алкильной или арильной группы и возникающий ион карбона (CXLIV) превращается с водой в амиды, со спиртом — в иминоэфиры, с избытком HN<sub>3</sub> — в тетразолы



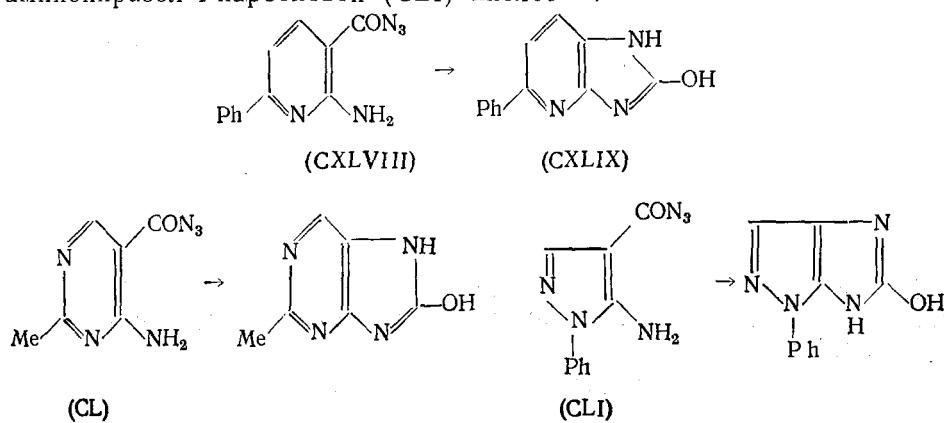


Реакции Курциуса и Шмидта являются важными препаративными методами синтеза различных классов соединений: аминов, амидов, уретанов, замещенных мочевин и др., хорошо изучены на большом числе примеров и подробно обсуждены в ряде обзоров<sup>235-237</sup>, что исключает необходимость детального рассмотрения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

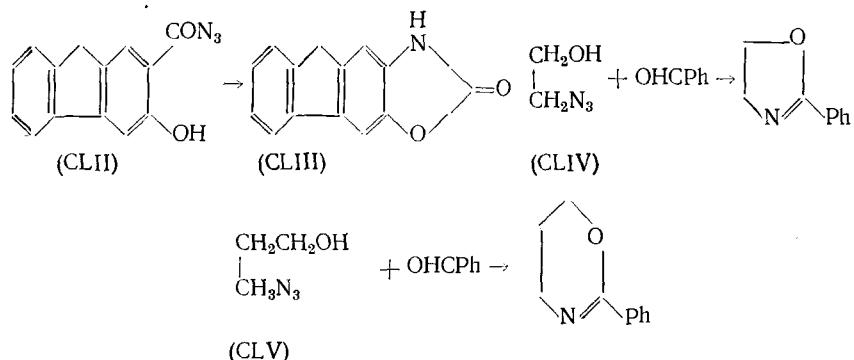
В качестве примеров такого типа реакций можно привести образование N-фенилфталимида (CXLV) при нагревании азига бензойной кислоты с фталевым ангидрилом<sup>238</sup> или перегруппировку азига N-этил-N-фенилкарбаминовой кислоты (CXLVI) в кипящем ксилоле до 1-этилипандозолона-3 (CXLVII)<sup>239</sup>:



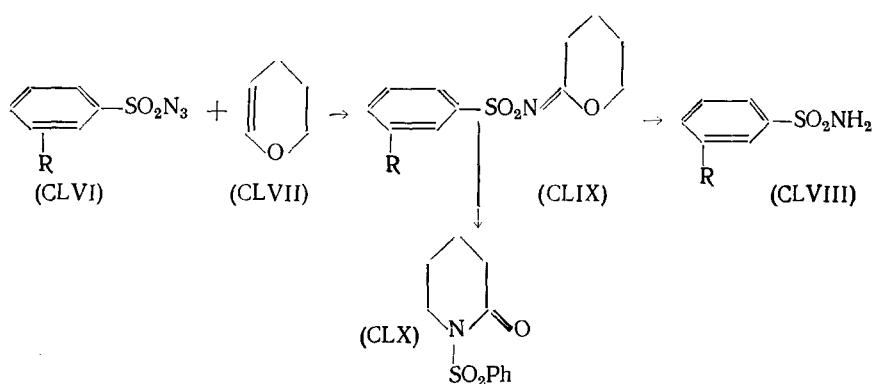
Нагревание азига 2-амино-6-фенилникотиновой кислоты (CXLVIII) в ксилоле приводит с количественным выходом к 2-окси-6-фенилимидазо-[4,5-*b*]пиридину (CXLIX)<sup>240</sup>. Аналогично протекает термическое расщепление азидов 2-метил-4-аминопиrimидин-5-карбоновой (CL) и 1-фенил-5-аминопиразол-4-карбоновой (CLI) кислот<sup>241</sup>:



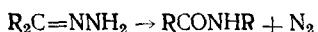
Перегруппировка азода 3-оксифлуорен-2-карбоновой кислоты (CLII) также приводит к замыканию нового цикла: образованию 5Н-флуорено[2,3-*d*]оксазолинона-2 (CLIII)<sup>242</sup>. Замыкание оксазолинового или дигидрооксазинового циклов имеет место и при нагревании с бензальдегидом в присутствии серной кислоты  $\beta$ - (CLIV) и  $\gamma$ - (CLV) — оксиалкилазидов<sup>243</sup>. Вероятно, этот процесс протекает по механизму реакции Шмидта с дегидратацией на стадии иминопроизводного. Алифатические 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*-нитробензолсульфазида (CLVI, R=NO<sub>2</sub>) и дигидропирана (CLVII) был получен с высоким выходом *m*-нитробензолсульфамид (CLVIII, R=NO<sub>2</sub>)<sup>244</sup>. 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, R=NO<sub>2</sub>), который в спирте расщепляется до CLVIII (R=NO<sub>2</sub>)<sup>245</sup>. Подобные превращения с разрывом N—N-связи наблюдаются и для незамещенного бензолсульфазида (CLVI, R=H), где при гидролизе CLIX (R=H) получается бензолсульфамид (CLVIII, R=H), а при термической перегруппировке CLIX (R=H) — N-фенилсульфопиперидон-2 (CLX)<sup>245</sup>:



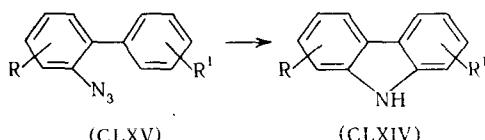
К секстетным перегруппировкам следует, по-видимому, отнести превращение гидразонов в амиды под действием нитрита натрия и концентрированной серной кислоты<sup>246, 247</sup>:



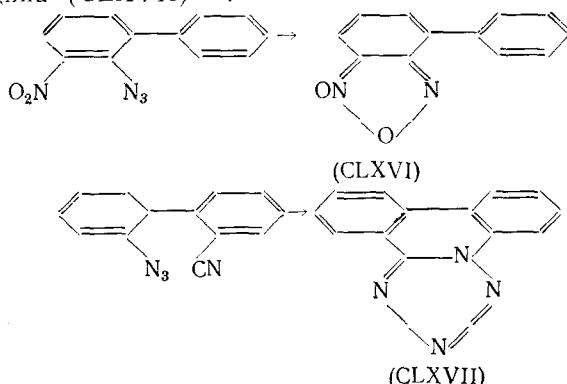
а также найденную Бавзонеком перегруппировку 1-метил-1-ацетилимидо-2-фенилпирролидина (CLXI), в результате которой образуются метилизоционат (CLXII) и 1-метил-2-фенилпирролидин (CLXIII)<sup>248</sup>.

## IX. ТЕРМИЧЕСКАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ АЗИДОВ

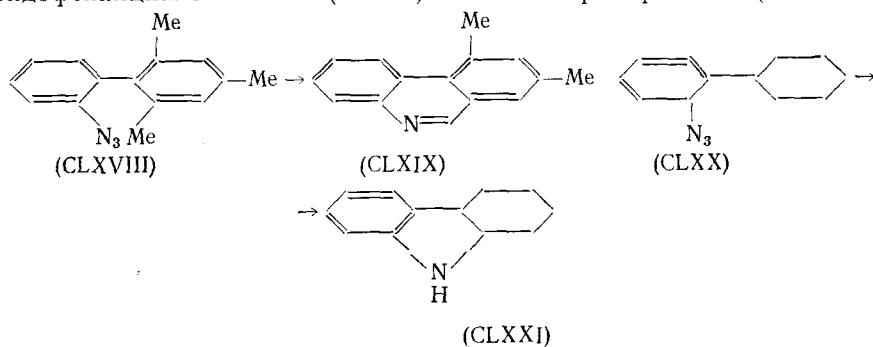
Открытая Смитом и Брауном термическая циклизация азидов, протекающая с разрывом N—N-связей<sup>249</sup>, является важным методом синтеза гетероциклических систем и заслуживает специального обсуждения. Первоначально эта реакция была разработана на примере синтеза карбазолов (CLXIV), исходя из 2-азидодифенилов (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<sup>249</sup>:



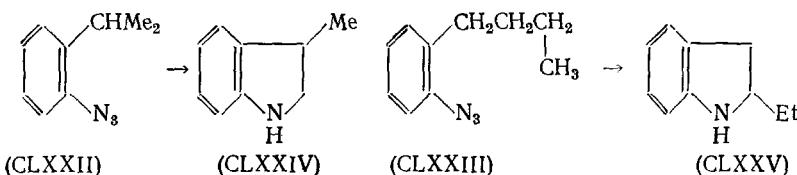
3-Нитро **CLXV** превращается в 4-фенилбензофуроксан (**CLXVI**), т. е. циклизация идет по нитрогруппе, а в случае 2-азидо-2'-циандифенила процесс осуществляется без выделения азота с образованием тетразолофenantридина (**CLXVII**)<sup>250</sup>:



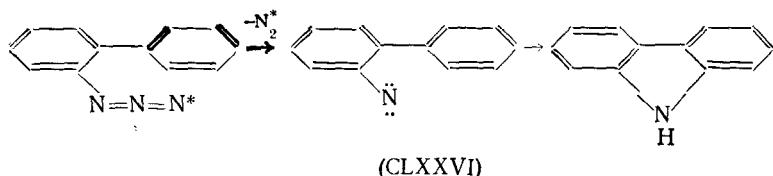
В дальнейшем термическая циклизация азидов была распространена на аза- и тиа-аналоги **CLXV**<sup>251</sup>, было показано также, что аналогичная реакция с разрывом N—N-связи может протекать и с участием алифатических остатков. Так, например, при циклизации 2-азидо-2',4',6'-trimetilдифенила (**CLXVIII**)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



Применение той же реакции к *o*-изопропил- (**CLXXII**) и *o*-бутил- (**CLXXXIII**)-азидобензолам позволило осуществить новый синтез индолинов (**CLXXIV**) и (**CLXXV**)<sup>252, 253</sup>, при котором в качестве побочных веществ были получены тетрагидрохинолины и продукты восстановительного разрыва N—N-связей в азидах **CLXXII** и **CLXXXIII** — *o*-алкиланины:

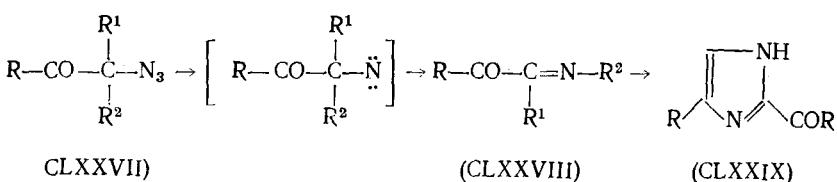


С помощью меченого азота установлено, что циклизация азидов про- текает через стадию нитрена (**CLXXVI**)<sup>250, 254</sup> с выделением содержащего метку молекулярного азота



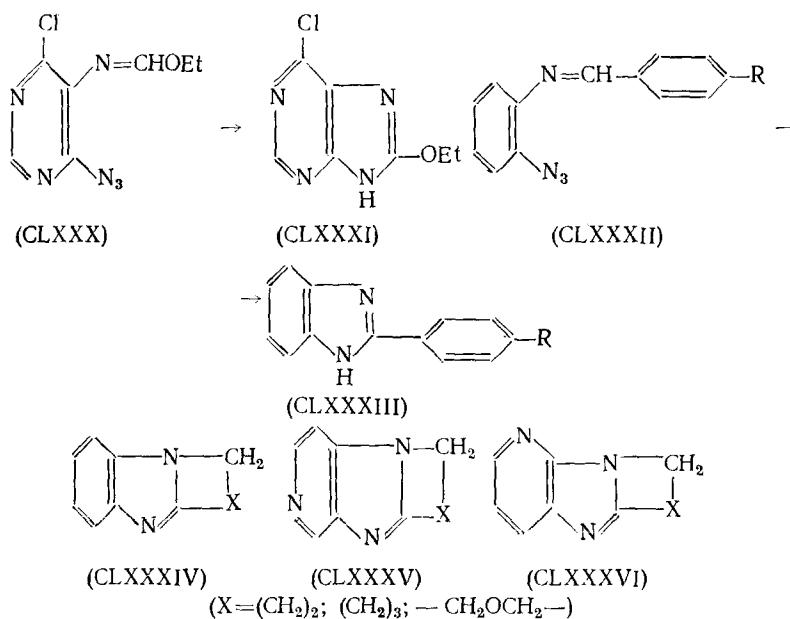
В пользу такого механизма свидетельствует и образование при термическом разложении фенилазида в среде окиси углерода фенилизоцианата, а из 2-азидодифенила — карбазола и дифенил-2-изоцианата<sup>255</sup>. Аналогичный механизм распада азидов предложен и для процесса, катализируемого солями иридия<sup>256</sup>.

Радикальный процесс с образованием промежуточных нитренов постулирован также для термического расщепления  $\alpha$ -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  $\alpha$ -дикарбонильного производного (CLXXVIII).

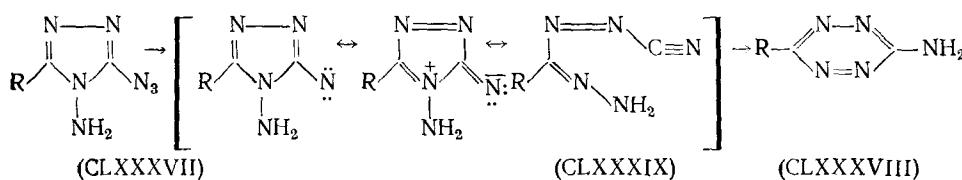


Указанная реакция была использована в синтезе замещенных имидазолов (CLXXIX) из  $\alpha$ -азидокарбонильных соединений (CLXXVII) ( $R^1=R^2=H$ ) через CLXXVIII ( $R^1=R^2=H$ ) путем димеризации последних с отщеплением воды<sup>257</sup>.

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



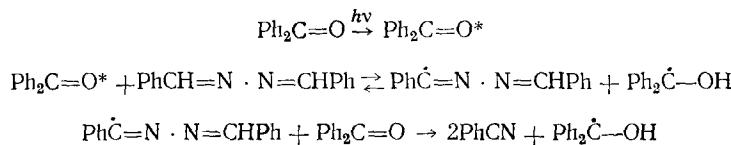
Соответствующие 3-азидо-4-амино-*s*-триазолы (CLXXXVII) при нагревании в хлорбензоле с практически количественными выходами превращаются в 3-амино-1,2,4,5-тетразины (CLXXXVIII)<sup>261</sup>, что служит удобным методом получения симметричных тетразинов. Процесс протекает, по-видимому, через стадию нитрена,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



Более подробному рассмотрению различных превращений нитренов посвящены специальные обзоры<sup>254, 262-265</sup>.

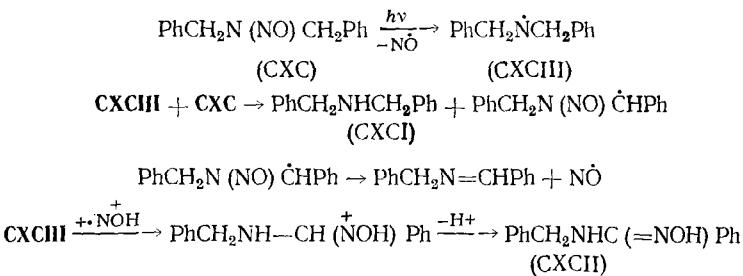
## X. ФОТОХИМИЧЕСКИЙ РАЗРЫВ N—N-СВЯЗЕЙ

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<sup>266, 267</sup>. Фотолиз осуществлялся в присутствии бензофенона и протекал по схеме:

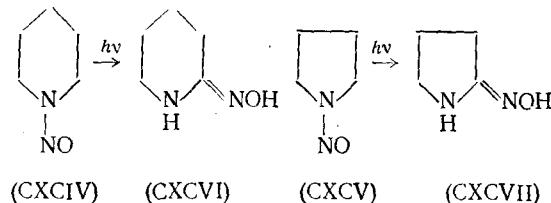


Фотохимическое разложение алифатических и ароматических N-нитро-зоаминов (CXC) приводит к соответствующим аминам (CXCI) и амид-

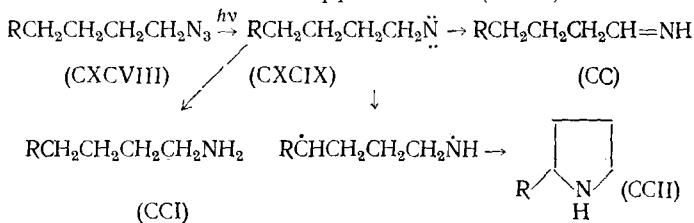
оксимам (CXCII)<sup>268</sup>:



При УФ-облучении N-нитрозолиперицина (CXCIV) или N-нитрозопирролидина (CXCV) в солянокислой водно-метанольной среде с высокими выходами образуются амидоксимины (CXCVI) и (CXCVII)<sup>269</sup>

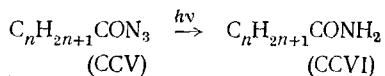


При фотолизе неароматических азидов (CXCVIII) возникают нитрены (CXCIX), способные затем реагировать в трех направлениях: а) изомеризоваться в имины (CC), б) отщеплять водород от молекул растворителя, превращаясь в амины (CCI) и в) подвергаться 1,5-депротонированию с циклизацией в пирролидины (CCII)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



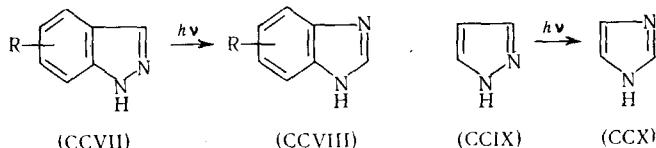
Азиды сульфокислот (CCIII) при прямом облучении в изопропаноле, особенно с добавкой бензофенона, превращаются по радикальному цепному механизму в сульфамиды (CCIV). Процесс катализируется хлорным железом и нагреванием<sup>271</sup>.

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

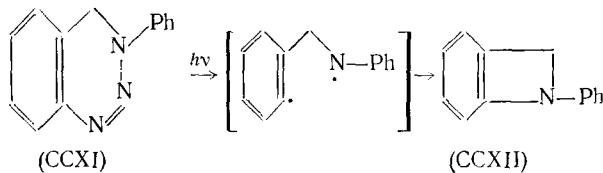


Неожиданные превращения наблюдаются при УФ-облучении некоторых 1,2-диазагетероциклических соединений. Незамещенный и монозамещенные индазолы (CCVII) подвергаются, например, в этих условиях фотоизомеризации в соответствующие бензимидазолы (CCVIII)<sup>273</sup>. Введение 3-фенил-, 5-метокси-, 5- или 6-хлорзаместителей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

дом 12% превращается в имидазол (ССХ)<sup>273</sup>:



Облучение 3-фенил-1,2,3-бензотриазина (CCXI) инициирует ради-  
кальный процесс, который сопровождается разрывом N—N-связи, выде-  
лением молекулярного азота и приводит к получению N-фенилбензазе-  
тина (CCXII).<sup>274</sup>



## ЛИТЕРАТУРА

1. Вейганд - Хильгетаг, Методы эксперимента в органической химии, «Химия», М., 1968.
  2. Л. Одрит, Б. Офф, Химия гидразина, ИЛ, М., 1954.
  3. А. П. Греков, Органическая химия гидразина, «Техника», Киев, 1966.
  4. Г. Дж. Овербергер, Ж.-П. Ансельм, Дж. Г. Ломбардино, Органические соединения со связями азот—азот, «Химия», Л., 1970.
  5. С. С. Clark, Hydrazine, «Baltimore», 1953.
  6. В. Я. Починок, Триазены, Изд. Киевского гос. университета, 1968.
  7. N. Sidgwick, The organic Chemistry of Nitrogen, London, 1966.
  8. W. Lwowski, Nitrenes, Interscience Publ., N.Y., 1970.
  9. P. A. S. Smith (ed.), Open-chain Nitrogen Compounds, «Benjamin Inc.», N.Y., 1966.
  10. K. S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2140 (1948).
  11. S. Furberg, C. S. Petersen, Acta Chem. Scand., **16**, 1539 (1962).
  12. N. C. Hamilton, S. J. La Plaka, Acta Crystallogr., **B24**, 1147 (1968).
  13. P. J. L. Saligne, Y. Falguerettes, Там же, **B24**, 1523 (1968).
  14. Th. Curtius, J. Pract. Chem., **62**, 83 (1900).
  15. F. D. G. Holland, G. J. Moore, C. Tamborski, Chem. an Ind., **1965**, 1376.
  16. D. Shapiro, H. Segal, H. M. Flowers, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1194, 2170 (1958).
  17. F. W. Lichtenthaler, H. Leinert, T. Suami, Ber., **100**, 2383 (1967).
  18. G. L. F. Chittenden, R. D. Guthrie, J. Chem. Soc., **1966**, 1508.
  19. M. L. Wolfrom, J. L. Minor, J. Org. Chem., **30**, 841 (1965).
  20. Y. Matsushima, Y. Imanaga, Nature, **171**, 475 (1953).
  21. B. Сохоп, L. Hough, J. Chem. Soc., **1961**, 1643.
  22. M. L. Wolfrom, J. Bernsmann, D. Horton, J. Org. Chem., **27**, 4505 (1962).
  23. E. Fisher, R. Groh, Ann., **383**, 363 (1911).
  24. J. H. Menkes, Nature, **191**, 285 (1961).
  25. В. В. Феофилактов, ДАН, **24**, 755 (1939).
  26. В. В. Феофилактов, Е. В. Виноградова, Там же, **24**, 759 (1939).
  27. В. В. Феофилактов, В. Н. Зайцева, К. И. Сироткина, ЖОХ, **13**, 363 (1943).
  28. В. В. Феофилактов, В. Н. Зайцева, Там же, **13**, 358 (1943).
  29. В. В. Феофилактов, Там же, **10**, 247 (1940).
  30. В. В. Феофилактов, В. Н. Зайцева, Там же, **10**, 258 (1940).
  31. В. В. Феофилактов, Е. В. Виноградова, Там же, **10**, 260 (1940).
  32. E. C. Horning, M. G. Horning, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1907 (1947); **70**, 288 (1948).
  33. W. G. Laver, A. Neuberger, J. J. Scott, J. Chem. Soc., **1959**, 1474.
  34. E. F. Elslager, J. Heterocycl. Chem., **5**, 609 (1968).
  35. C. F. Winans, J. Am. Chem. Soc., **61**, 3564 (1939).
  36. C. F. Winans, H. Adkins, Там же, **55**, 2051 (1933).
  37. А. Н. Кост, Р. С. Сагитулин, Усп. химии, **33**, 361 (1964).

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. Суровов, В. С. Мурашева, ЖХХ, **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. Drukier, T. Muchelli, 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. Spangenberger, 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, ЖХХ, **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. Полигирник, 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. Triessler, 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, ЖХХ, **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. Vandewalla, 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. Schwedt, Ber., **60**, 1203 (1927).
78. S. Hüning, 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. Wiselogel, 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**, I (1952).
91. G. Swift, D. Swern, J. Org. Chem., **32**, 511 (1967).
92. K. Ronsold, J. pract. Chem., **36**, 148 (1967).
93. Г. П. Балабанов, Ю. И. Дергунов, ЖХХ, **2**, 1256 (1966).
94. P. A. S. Smith, B. B. Brown, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2438 (1951).
95. L. Höglér, G. Bauer, H. Schwarz, Tetrahedron Letters., **1966**, 3573, 3579.
96. M. Frankel, J. Organometal. Chem., **7**, 518 (1967).
97. L. Höglér, 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, Al. 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**, I (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. Buntin, E. D. Hughes, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4354.
114. Б. А. Геллер, Л. Н. Дубова, *ЖХХ*, **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. Takanashi, *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. Kleemann, *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. Mobb, 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. B. 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. Abgarovitch, D. Shapirgo, *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. Bruniger, *M.*, **17**, 267, 479 (1896).
150. K. Bruniger, Там же, **18**, 95 (1897).
151. K. Bruniger, Там же, **27**, 1183 (1906).
152. K. Bruniger, H. Moser, Там же, **61**, 15 (1932).
153. G. Wahl, Там же, **38**, 525 (1918).
154. A. Н. Кост, Г. А. Голубева, Ю. Н. Портнов, *ДАН*, **200**, 342 (1971).
155. E. Fischer, E. Besthögl, *Appn.*, **212**, 326 (1882).
156. A. Hugershoff, *Ber.*, **36**, 3134 (1903).
157. O. Piloyt, Там же, **43**, 493 (1910).
158. G. Robinson, R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **113**, 639 (1918).
159. A. Н. Кост, И. И. Грандберг, *ЖХХ*, **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. Smusz kovicz, 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. & 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. Pausek er, J. Chem. Soc., 1950, 1328.  
 174. М. М. Шемякин, В. И. Майманд, К. М. Ермолов, Э. М. Бамдас, ДАН, 128, 564 (1959).  
 175. М. М. Шемякин, В. И. Майманд, К. М. Ермолов, 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. Ермолов, ХГС, 1971, 540.  
 178. S. Naertmann, 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. Wineholt, 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. Wineholt, F. J. Marascia, R. W. Medeiros, F. J. Creeingan, 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. Марцова, 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. А. Maihle, 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. Ogle, 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. Марцова, Ф. Г. Пожарский, ЖОХ, 33, 1001 (1963).

224. И. И. Грандберг, Н. И. Боброва, ХГС, 1965, 566.
225. Б. К. Марцока, А. М. Симонов, Там же, 1965, 774, 779, 785.
226. K. T. Potts, C. A. Lovellette, 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. Hahmann, Arch. Pharm., 290, 20 (1957).
241. A. Dornow, E. Hinze, 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. Publ., 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