

УДК 542.953 : (547.235+547.556)

**ОБРАЗОВАНИЕ АЗОКСИГРУППЫ В РЕАКЦИЯХ  
С УЧАСТИЕМ АНИОНОВ СО СВЯЗЯМИ АЗОТ — АЗОТ**

**В. Н. Яндовский, Б. В. Гидаспов, И. В. Целинский**

Рассмотрены способы получения азоксисоединений путем реакций замещения при участии анионов со связями азот — азот. Основное внимание удалено процессам алкилирования алкандиазотатов, нитрозогидроксиламинов, нитраминов, реакциям замещения при дистальном атоме азота в азоксисоединениях. Литература охвачена по 1976 г. включительно.

Библиография — 194 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

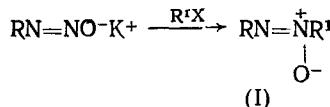
I. Введение . . . . .	449
II. Алкилирование алкандиазотатов . . . . .	449
III. Алкилирование (ацилирование) N-нитрозогидроксиламинов . . . . .	452
IV. Реакции замещения при дистальном атоме азота в азоксисоединениях . . . . .	456
V. Реакции нуклеофильного замещения при участии N-нитраминов и N-нитримидов . . . . .	459
VI. Заключение . . . . .	465

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Химия азоксисоединений в настоящее время привлекает значительный интерес исследователей, о чем свидетельствует опубликование нескольких монографий и обзоров, появившихся за последние 10 лет<sup>1-9</sup>. Бурный рост исследований в этой области привел к обнаружению новых методов введения азоксигруппы в органические соединения и придал новый смысл проделанным в начале XX века работам Бамбергера, Ганча, Анджели и других. В обзоре<sup>10</sup> мы рассмотрели способы образования азоксигруппы путем окисления соединений со связями азот — азот<sup>10</sup>. В настоящем обзоре будет рассмотрено образование азоксигруппы при реакциях замещения с участием амбидентных анионов со связями азот — азот.

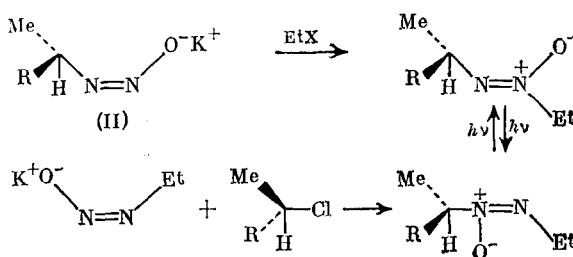
**II. АЛКИЛИРОВАНИЕ АЛКАНДИАЗОТАТОВ**

Удобный метод синтеза азоксиалканов, заключающийся в алкилировании алкандиазотатов, разработан Мессом с сотр.<sup>11-16</sup>



Азоксиалканы, особенно те, которые содержат несимметричные радикалы (I) ( $\text{R} \neq \text{R}'$ ), ранее были описаны лишь эпизодически, а в настоящее время стали более доступны. Описываемый метод синтеза не пригоден для получения соединений (I), где  $\text{R}$  и (или)  $\text{R}'$  — арил, трет-алкил; однако он обладает многими достоинствами, как отмечено в<sup>12</sup> и позволяет варьировать радикалы  $\text{R}$  и  $\text{R}'$ , которыми могут быть первичные и (или) вторичные алкильные или аралкильные группы. Синтез по этому методу является направленным, так как приводит к одному структурному изомеру. Метод позволяет получать оптически активные азо-

ксиалканы, так как стадия алкилирования не сопровождается потерей хиральности в R- и R<sup>1</sup>-группах<sup>12, 13, 15, 16</sup>, см. также<sup>17</sup>.

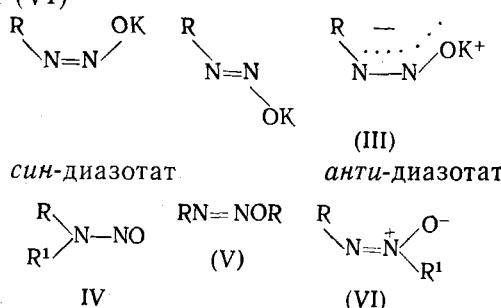


Как видно, конфигурация центра в дистальном положении остается прежней, но наблюдается полное обращение при углеродном атоме реагента<sup>13, 15, 16</sup>.

Сохранение хирального центра в диазотате (II) при алкилировании было использовано в 12-стадийном синтезе дигидропроизводного элайомицина — антибиотика и канцерогена, встречающегося в природе и содержащего азоксигруппу<sup>15</sup>. Фотохимические взаимопревращения дистального и проксимального изомеров в равновесную смесь их без потери асимметрии при C\* дополнительно подчеркивают возможности нового метода синтеза азоксиалканов, позволяющего получить хиральный центр в R и (или) R<sup>1</sup><sup>13</sup>.

Возможность применения аллилгалогенидов для алкилирования диазотатов свидетельствует еще об одном интересном аспекте их практического применения, так как в реакцию могут быть введены «функциональные» алкилирующие агенты<sup>14</sup>.

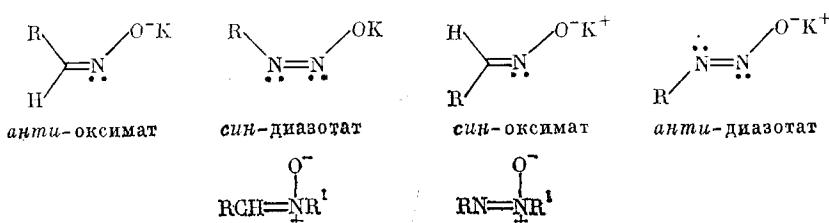
Алкандиазотаты, ключевые соединения нового синтеза, обычно фигурируют лишь как промежуточные продукты нитрозативного дезаминирования алкиламинов, алкилгидразинов<sup>18, 18, 19</sup>, щелочного расщепления N-алкил-N-нитрозоуретанов<sup>20-30</sup> и т. д., но могут быть выделены и в индивидуальном состоянии<sup>20-27</sup>. Масс<sup>31</sup> несколько модифицировал процедуру разложения уретанов, обычно применяемую для синтеза диазоалканов, и проводил реакцию с трет-бутилатом калия в инертном растворителе. Диазотаты при этом получают в виде твердых солей, и, как полагают, они имеют *син*-конфигурацию<sup>18</sup>. Другие методы, например, щелочное нитрозирование гидразинов, дают более устойчивые *анти*-диазотаты, но конверсия *син*→*анти* сильно затруднена<sup>18, 27</sup>. Длины связей N—N (1,32 Å) и N—O (1,29 Å) в *син*-метандиазотате имеют промежуточное значение между величинами для простой и двойной связей, поэтому лучшей формой изображения его является мезомерный анион (III)<sup>18, 32</sup>. Наличие p-электронов на N(2) обусловливает образование при алкилировании аниона нитрозаминов (IV), диазоэфиров (V) или азоксисоединений (VI)



Выход азоксиалканов колеблется от 30 до 60% и мало подвержен влиянию растворителя. При алкилировании в гексаметилтриамидофосфате, полярном аprotонном растворителе, вызывающем диссоциацию соли, значительная часть алкандиазотата удерживается в виде аниона. Большая электронная плотность на атоме кислорода и значительная стерическая доступность его в сравнении с атомом N(1) приводят к тому, что нитрозамина образуется мало, а продукта O-алкилирования — до 50%. В менее полярном растворителе (эфир — гексаметилтриамидофосфат в соотношении 95: 5) значительная часть алкандиазотата присутствует в виде ионных пар, атом O(3) блокирован противоионом и среди побочных продуктов алкилирования нитрозамина (IV) преобладает над диазоэфиром (V) <sup>16</sup>. Арилирование алкандиазотата (III) (R=CH<sub>3</sub>) дает исключительно (IV), т. е. протекает по атому N(1) <sup>21</sup>.

Все эти данные интересно сравнить с алкилированием арендиазотатов. Последние, как известно, находятся в более устойчивой форме изо-диазотатов <sup>33-39</sup> (эквивалентно антиконфигурации алкандиазотата), и расчет электронной плотности в анионе показывает, что местом атаки является ключевой атом азота и атом кислорода <sup>39</sup>. Полностью в соответствии с расчетами находятся экспериментальные данные <sup>39, 40</sup>, свидетельствующие о преимущественном образовании продуктов O-алкилирования в ДМФА и ДМСО. Таким образом, амбидентный анион реагирует, как обычно, по первому и третьему атомам <sup>39, 40</sup>, и азоксисоединения в этом случае не образуются.

Свообразие поведения алкандиазотатов, проявляющееся в возможности алкилирования положения 2 амбидентного аниона, связано с наличием электронной пары у N(2). Такая ситуация не уникальна в ряду азотсодержащих функциональных групп и находит прямую аналогию в алкилировании оксимат-аниона. В обоих случаях предпочтительно алкилируются положения 2 и 3 амбидентного аниона. Если в оксимат-анионе C(1) алкилирования не наблюдается <sup>41-43</sup>, то в *син*-алкандиазотате из-за наличия электронной пары у ключевого атома азота в небольшой степени идет N(1)-алкилирование <sup>12, 16</sup>.



*анти*-Оксимат-анион, который стерически эквивалентен *син*-диазотату \*, предпочтительно алкилируется по азоту <sup>41-43, 45-51</sup>, давая нитрон, т. е. в обоих случаях амбидентный анион алкилируется по второму положению (однако с разной степенью селективности). *син*-Оксимат-анион, который стерически эквивалентен *анти*-диазотату, а также аниону кетоксимов, дает преимущественно продукты O(3)-алкилирования <sup>41-43</sup>, т. е. в обоих случаях амбидентный анион алкилируется преимущественно по атому кислорода, и нитроны или, соответственно, азоксисоединения <sup>52</sup> не образуются. Влияние геометрии диазо-связи на регио- и стереоспецифичность процесса алкилирования алкандиазотатов недавно обсуждено в работе <sup>52</sup>.

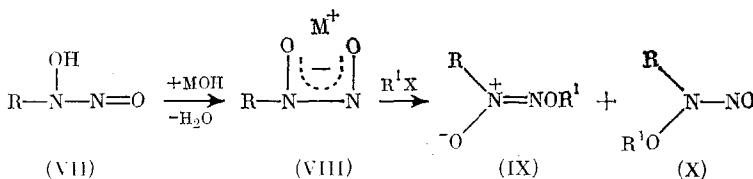
\* Эффективный размер свободной электронной пары в пространстве даже меньше, чем размер связанного водорода <sup>44</sup>.

Внутримолекулярное взаимодействие пропаргильной<sup>30, 53, 54</sup>, алленовой<sup>55</sup> и эпоксидной<sup>56, 57</sup> групп с *син*-диазотат-ионом, полученным при разложении «функциональных» уретанов, протекает как О-алкилирование.

В работе<sup>58</sup> сообщается о получении азоксисоединения при разложении циклопропан-бис-диазотата, которое представляет собой реакцию внутримолекулярного N-циклопропилирования. Однако множественность путей разложения исходного продукта затрудняет интерпретацию.

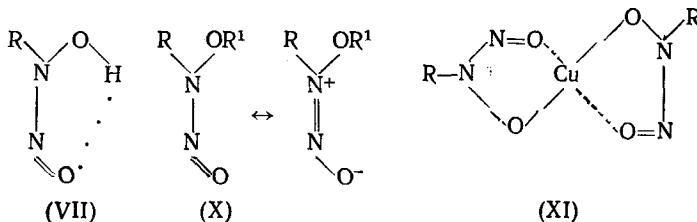
### III. АЛКИЛИРОВАНИЕ (АЦИЛИРОВАНИЕ) N-НИТРОЗОГИДРОКСИЛАМИНОВ

Алкилирование нитрозогидроксиламинов (VII) и их солей (VIII) составляет еще одну группу реакций получения азоксисоединений (IX)<sup>59-78</sup>. Побочными продуктами этого процесса, видимо, являются нитрозоалкоксиамины (X).



Ключевые вещества реакции — кислоты (VII) и соли (VIII) — представляют собой интересный класс соединений; вопрос об их строении обсуждался еще в работах Бамбергера<sup>62, 63, 79</sup>, Ганча<sup>67, 80, 81</sup>, Траубе<sup>65, 81-83</sup>, Гомберга<sup>84</sup>, Анджели<sup>85-87</sup>\*, Тиле<sup>88</sup>. Недавний обзор<sup>78</sup> является первой попыткой систематизации данных (см. также<sup>79</sup> и работу Марвела, суммирующую методу получения купферронов<sup>89</sup>). Кислоты (VII) неустойчивы в свободном состоянии; их соли более стабильны, например, аммониевая соль фенилнитрозогидроксиламина (купферрон) является известным аналитическим реагентом<sup>90, 91</sup>.

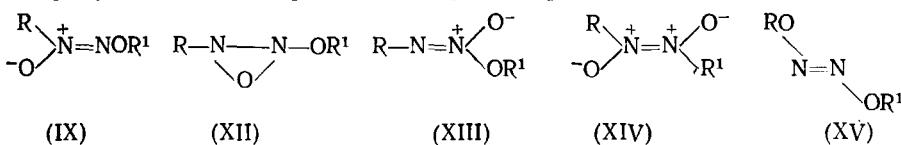
O,N-Дизамещенные нитрозогидроксиламины (X) предпочтительно, а свободные кислоты (VII) исключительно существуют в *транс*-конфигурации<sup>92</sup>, дополнительная стабилизация которой в случае кислот (VII) вызвана внутримолекулярной водородной связью<sup>92</sup>. Аналогичную конфигурацию имеют и соли нитрозогидроксиламинов, которые изображаются в виде хелатов (VIII), (XI)<sup>78, 90, 93</sup>.



Геометрия солей и их устойчивость, видимо, связаны с образованием 6-электронной системы, принцип построения которой был уже использован для объяснения геометрии, термостабильности и реакционной способности дианиона кетоксимов<sup>94</sup> и экстраполирован на другие U-системы — дианионы тозилгидразонов<sup>94, 95</sup>, цис-дифторолефины<sup>94, 96</sup>.

\* Анджели представлял арил-нитрозогидроксиламины формулой  $\text{ArN}(\text{O})=\text{NOH}$  и рассматривал их как оксими нитросоединений или окиси диазогидратов<sup>79, 85-87</sup>.

Соли N-нитрозогидроксиламинов легко алкилируются и, как впервые было показано<sup>60, 61</sup> на примере бензилирования N-бензил-N-нитрозогидроксиламина, могут давать два продукта реакции — (IX) и (X) ( $R=R^1=CH_2Ph$ ). Строение второго из них было принято сразу и в дальнейшем не подвергалось сомнению, так как в общем случае он может быть получен встречным синтезом — нитрозированием алcoxаминов<sup>61-63, 77, 78, 97</sup>. Строение первого продукта, более устойчивого, в виде (IX)<sup>63</sup>, (XII)<sup>62</sup>, (XIII)<sup>67</sup>, (XIV)<sup>70</sup> было предметом длительных дискуссий. В работе<sup>70</sup> Райт с сотр. казалось бы привели все доказательства строения первого продукта алкилирования в виде (IX), но тот факт, что эти соединения ( $R=Alk, Ar; R^1=Alk$ ) под действием метилмагнийхлорида выделяют метан, поставил их в тупик\*. Тогда Райт с сотр.<sup>70</sup> приписали продуктам алкилирования формулу (XIV), одновременно подвергнув сомнению строение димеров нитрозосоединений.

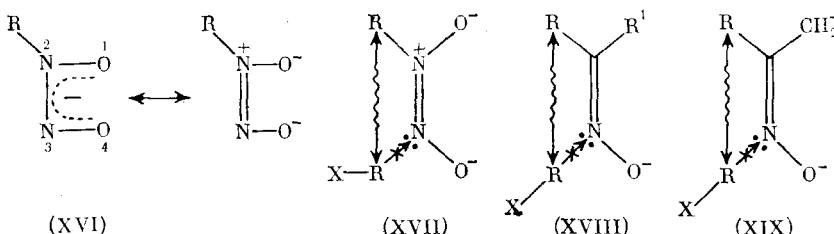


Фримен<sup>73</sup> и Стивенс<sup>74</sup> исправили эту ошибку, а позднее Смит<sup>59</sup>, Вудворд и Винтнер<sup>75, 76</sup> подтвердили строение продукта в виде (IX). Если учесть, что строение димеров нитрозосоединений было принято не сразу, а гипонитриты (XV) изомерны соединениям (IX) и спектральные характеристики их солей (XV) ( $R=R^1=Na$ ) близки к характеристикам солей нитрозогидроксиламинов<sup>98, 99</sup>, то становятся понятными затруднения в определении структуры.

Получающиеся алcoxидиазеноксиды (IX) выделяются обычными preparативными методами — перегонка, кристаллизация, хроматография. Удивительный пример стабильности являются собой продукты метилирования соли Траубе (VIII) ( $R=CH_2N_2O_2Na, M=Na$ ), а равно и другие алcoxидиазеноксиды<sup>65, 76-78</sup>. Высокая стабильность может быть использована для их очистки от сопутствующих примесей путем нагревания с серной кислотой или щелочью<sup>77</sup>.

Геометрия соединений (IX) не установлена, но Ламбертон и Юсуф<sup>77</sup> четко отметили образование одного стереоизомера при этилировании N-нитрозометилгидроксиламина.

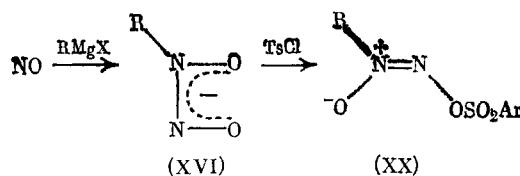
Анион (XVI) имеет три потенциальных нуклеофильных центра атаки — оба атома кислорода и атом N(3). В действительности реализуется лишь первая возможность.



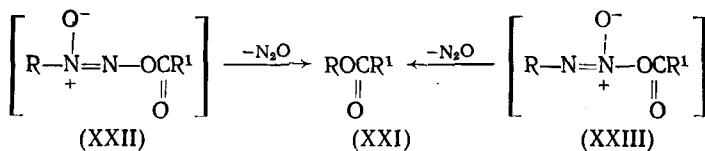
Нам кажется, что общие соображения относительно алкилирования оксимат- и диазотат-анионов, изложенные на стр. 451, применимы и здесь. При подходе реагента к атому азота нитрозогидроксиламина возникает структура, аналогичная двум нереализующимся структурам при

\* Позднее Стивенс<sup>74</sup> объяснил этот факт.

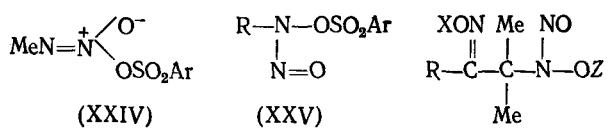
алкилировании кетоксимат-аниона (XVIII) и дианиона (XIX). Во всех трех случаях атом азота стерически блокирован, поэтому при алкилировании соединения (XVIII) атакуется атом кислорода (см. стр. 451), соединения (XIX) — атом углерода<sup>94</sup>; в соединении (XVI) алкилирование идет по обоим атомам кислорода. Интересно, что электронная пара при азоте в анионе (XVI) блокирована и для других электрофильных реакций. Так, тозилирование его идет по атому O(4), при этом образуются соединения (XX)<sup>74</sup> с сохранением *цикло*-ориентации кислородных атомов<sup>100</sup>.



Соединения типа (XX) представляют интерес как исходные продукты для синтеза азокисоединений путем замещения с различными нуклеофилами (карбанионы, алкоголяты) (см. ниже) и легко получаются в результате одностадийной реакции<sup>74</sup>. Тозильные производные (XX) выгодно отличаются по своей устойчивости от других ацильных производных N-нитрозогидроксиламинов. Например, щелочные соли (VIII) при действии ароилгалогенидов выделяют N<sub>2</sub>O и дают сложные эфиры (XXI), так как промежуточные соединения (XXII) легко подвергаются распаду<sup>101</sup>.



Интересно, что как N(2)-диазеноксиды (XXII), так и N(1)-диазеноксиды (XXIII)<sup>101-104</sup> ведут себя сходно, и положение атома кислорода не оказывает влияния на реакцию образования сложных эфиров<sup>101</sup>. Напротив, тозильные производные (XX) и (XXIV) резко отличаются по своей устойчивости; так, попытка тозилирования серебряной соли метилнитрамина дает лишь метилтозилат в результате разложения промежуточного соединения (XXIV)<sup>105</sup>.

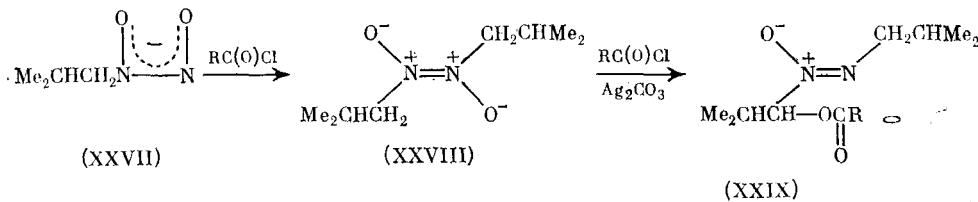


- a) R=Ph, X=MeCO,  
Z=SO<sub>2</sub>Ar;  
b) R=Z=Me, X=H

Не удается получить и тозильное производное (XXV) нитрозированием соответствующего гидроксиламина<sup>105</sup>, что подтверждает правильность впервые сделанного Стивенсом<sup>74</sup> выбора между альтернативными структурами (XX) и (XXV) в пользу (XX). В недавней работе Уайт с

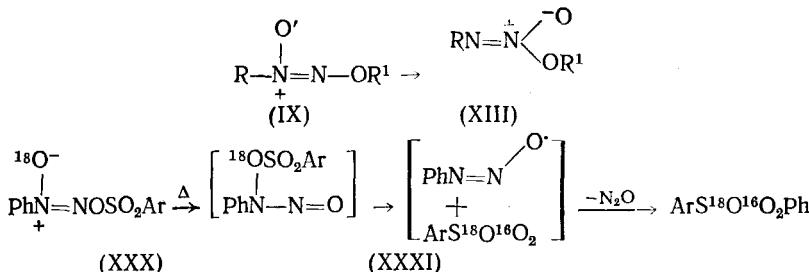
сопр. <sup>100</sup> объясняют некоторые свойства соединений типа (XX). В противоречии с этими данными продукту тозилирования N-нитрозо-N-(1-ацетоксимино-2-метил-1-фенилпропил-2)-гидроксиламина приписано строение (XXVIa) <sup>106</sup>. Аномальный ход реакции, возможно, объясняется специфическими свойствами исходного соединения, так как алкилирование его гомолога (XXVI), ( $R=Me$ ,  $X=Z=H$ ), диметилсульфатом приводит к образованию (XXVIb) <sup>106</sup>, что опять-таки контрастирует с аналогичной реакцией купферрона <sup>70</sup> или N-трит-алкил-N-нитрозогидроксиламинов <sup>105</sup>.

Длительные дискуссии, которые сопровождают каждый новый шаг в развитии химии нитрозогидроксиламинов, объясняются слабыми теоретическими представлениями относительно состояния связей в исходном анионе (VIII) или структурах типа (IX). Очевидно, что дальнейшее ее развитие обещает немало неожиданностей. Например, совсем недавно обнаружили, что 3,5-динитробензоилирование солей N-изобутил-N-нитрозогидроксиламина (XXVII) дает соединение (XXIX) <sup>107</sup>, образование которого трудно объяснить схемой ацилирования  $O(1)$ -<sup>108</sup> или  $O(4)$ -атома <sup>101</sup> в исходном анионе. Показано, что в общем случае соединения (XXIX) ( $RCO=$ ацетил, 3,5-динитробензоил, 3-нитро-1-нафтоил) являются продуктами ацилирования нитрозо-димеров (XXVIII), которые обычно сопутствуют превращениям N-нитрозогидроксиламинов <sup>107</sup>.



Ацилирующее деоксигенирование соединений типа (XXVIII) представляет собой новый вид перегруппировок, родственный обобщенной реакции Полоновского <sup>109</sup>.

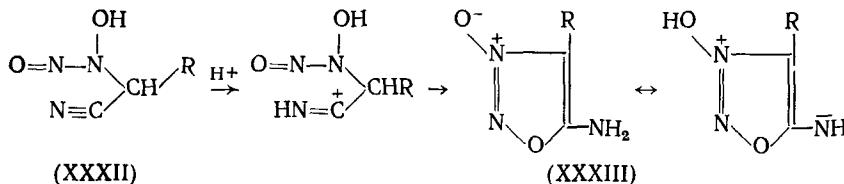
Алкилирование нитрозогидроксиламинов дает азоксисоединения (IX), изомерные продуктам алкилирования первичных нитраминов (XIII). Возможность миграции кислорода от  $N(1)$  к  $N(2)$  не изучалась, но промежуточные продукты такого перемещения — оксадиазиридины (XII) ошибочно рассматривались Бамбергером <sup>62</sup> как возможные при алкилировании нитрозогидроксиламинов. Попутно заметим, что двойная связь в диазоэфирах не азоксидируется под действием надкислот <sup>70</sup>.



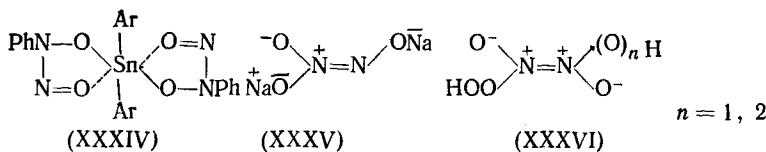
Другой вид изомерных превращений, а именно в паре (IX) и (X), не изучался, но на примере термического разложения производных (XXX), меченных по кислороду, показано <sup>110</sup>, что тозильная группа мигрирует к  $N$ -оксидному кислороду с образованием соединения (XXXI). Дальнейший распад его согласно приведенной выше схеме дает фенилтозилат

(Ar = *n*-толил), в котором метка равномерно распределена между тремя атомами кислорода в сульфогруппе<sup>110</sup>.

Нитрозогидроксиламины (XXXII) могут подвергаться и внутримолекулярным процессам алкилирования, давая сидноны (XXXIII)<sup>111</sup>



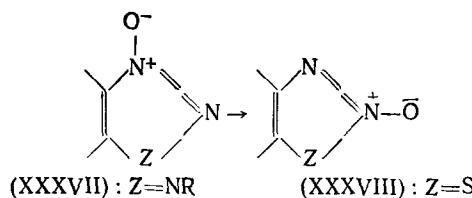
Взаимодействие диарилоловодихлоридов с купферроном вместо ожидаемых комплексов, пригодных для количественного осаждения металла, приводит к продуктам замещения атомов хлора. Как следует из краткого сообщения<sup>112</sup>, полученным веществам отвечает строение (XXXIV), доказанное с помощью данных ИК-спектров



Совершенно не изучены органические производные соли Анджели (XXXV) и других оксигипонитритов (XXXVI)<sup>113</sup>. При попытке прямого алкилирования (XXXV) первичными алкилгалогенидами образуются альдоксимы, и реакция протекает без промежуточного образования нитроксила  $\text{NOH}$ <sup>114</sup>. Существенно также, что в этиловом спирте алкилируется атом азота и доля этого процесса (против О-алкилирования) убывает при переходе от спирта к воде<sup>114</sup>.

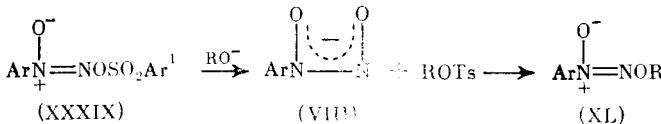
#### IV. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ ПРИ ДИСТАЛЬНОМ АТОМЕ АЗОТА В АЗОКСИСОЕДИНЕНИЯХ

Известны многие реакции замещения, присоединения и деструкции азоксисоединений, протекающие с сохранением азоксигруппы. В настоящем разделе мы ограничимся рассмотрением процессов, связанных непосредственно с замещением при группе  $-\text{N}=\text{N}(\text{O})-$ . К этому типу реакций относятся фотохимические превращения алифатических и жирноароматических азоксисоединений в результате миграции кислородного атома. Они были рассмотрены нами в обзоре<sup>10</sup> и исследованы лишь в последние годы. Аналогичные перемещения кислорода от N(1) к N(2), индуцируемые фотохимически, наблюдаются в гетероциклах — триазолоксидах (XXXVII)<sup>115-117</sup>, тиадиазолоксидах (XXXVIII)<sup>118-120</sup>.

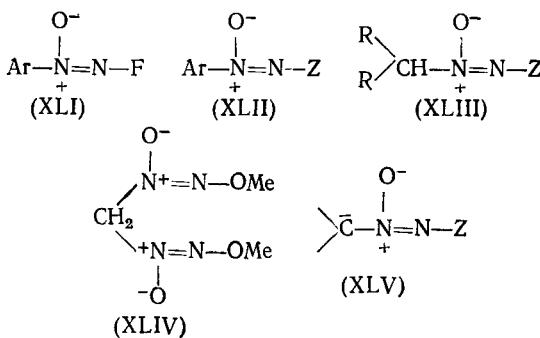


Примеры миграций такого рода немногочисленны; более известны реакции замещения при дистальном атоме азота азоксигруппы. Формально этому признаку удовлетворяет образование алкооксидиазенокси-

дов (XL), при реакции алкоголятов с тозильными производными (XXXIX)<sup>74</sup>. В действительности же алкилированию подвергается анион нитрозогидроксиламина (VIII), который высвобождается путем замещения при атоме серы.



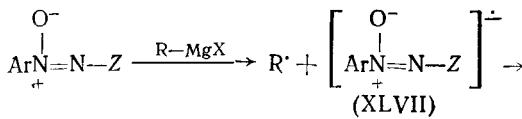
Совершенно иначе идет реакция соединений (XXXIX)<sup>74, 121</sup>, (XL) ( $\text{R}=\text{Me}$ )<sup>70</sup>, (XLI)<sup>122</sup> с магнийорганическими реагентами ( $\text{Ar}^1\text{MgX}$ ,  $\text{AlkMgX}$ ), которая приводит к обмену группы  $\text{OSO}_2\text{Ar}^1$ ,  $\text{OMe}$ ,  $\text{F}$  на углеводородный радикал, открывая еще одну возможность синтеза азокси-соединений (XLII) ( $\text{Z}=\text{арил, алкил}$ ); однако тозильная группа в азоксисульфонах (XLII) ( $\text{Z}=\text{SO}_2\text{Ar}^1$ )<sup>123</sup> не обменивается на арильную с  $\text{Ar}^1\text{MgX}$ <sup>124</sup>.

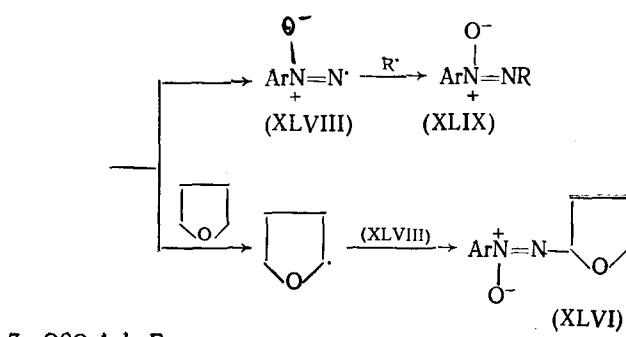


Попытка замещения группы  $\text{Z}$  на углеводородный радикал в алифатических диазеноксидах (XLIII) ( $\text{Z}=\text{OSO}_2\text{Ar}^1$ <sup>74</sup>,  $\text{F}$ <sup>121, 122</sup>) не удается из-за обмена протона в  $\alpha$ -положении. По этой же причине не удается замещение и алкоксигруппы в *бис*-(нитрозогидроксиламино)метане (XLIV), так как в первую очередь металлируется  $\text{CH}_2$ -группа<sup>70, 76</sup>. Устойчивость аниона общего вида (XLV), где  $\text{Z}=\text{Me}$ ,  $\text{MeO}$  и т. д., была использована в ряде синтетических работ<sup>14, 76</sup>.

Несмотря на то, что дистальная группа в диазеноксидах (XXXIX) — (XLI) обменивается на алкильную (арильную) с магнийорганическими реагентами, с другими нуклеофильными реагентами прямого замещения при атоме азота не наблюдается; например, вещества (XLI) не изменяются под действием  $\text{MeCOOH}$ ,  $\text{MeONa}$ ,  $\text{Et}_2\text{NH}$ <sup>121, 122</sup>. Более того, при реакции соединений (XXXIX) и (XLI) с магнийорганическими реагентами в тетрагидрофуране побочно образуются вещества (XLVI), очевидно, в результате радикального замещения<sup>121</sup>. ( $\alpha$ -Положение в ТГФ активировано для подобных радикальных замещений, см., например,<sup>125, 126</sup>).

Этот факт, а также то обстоятельство, что из исследованных нуклеофилов только реагенты Гриньяра приводили к замещению при атоме азота, а другие реагенты оказались инертными или приводили к обмену при атоме серы или металлизации, свидетельствуют о реальности механизма, предложенного Стивенсом<sup>121</sup>.

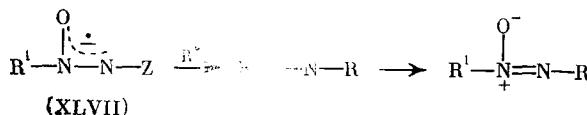




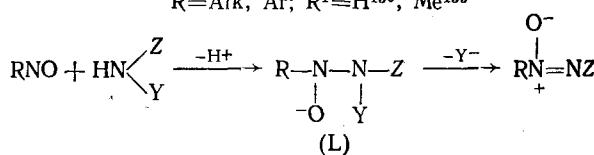
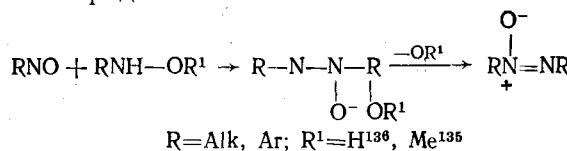
В основе его лежит передача электрона азоксигруппе с образованием радикал-аниона (XLVII), который превращается в азоксильный радикал (XLVIII). Последний сочетается с первичным ( $\text{R}^\cdot$ ) или со вторичным ( $\text{R}^\cdot$ ) радикалом, давая (XLIX) и (XLVI) соответственно. Если первая стадия — одноэлектронный перенос от металлогорганического соединения на азоксигруппу — ныне не вызывает сомнений и достаточно подтвержден в литературе<sup>127-129</sup>, то попытка зафиксировать радикал (XLVIII) методом ЭПР не удалась<sup>121</sup>.

Азоксильный радикал с неспаренным электроном на атоме азота идентичен диазенильному радикалу, возможность образования которого интенсивно исследуется. И все же многие реакции замещения при  $\text{N}-\text{N}$ -связи могут быть объяснены на основе механизма присоединения — элиминирования<sup>130-132</sup>, без привлечения представлений о дискретном диазенильном радикале.

Сходные соображения, видимо, применимы и к рассматриваемым реакциям замещения при дистальном атоме азоте азоксигруппы с магнийорганическими реагентами. Конечные продукты такого превращения возникают в результате спаривания частицы (XLVII) с первичным или вторичным радикалами, присутствующими в среде, и последующего элиминирования анионного фрагмента \*.

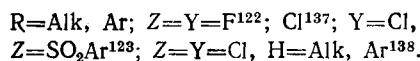


В этой интерпретации реакция замещения становится в один ряд с уже известными процессами образования азоксигруппы путем сочетания  $\text{N}$ -центрированных радикалов \*\*



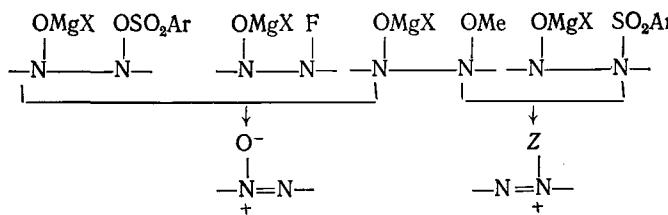
\* Сочетание  $\text{R}^\cdot$  с  $\text{O}$ -центрированным радикал-ионом приведет, в первом приближении, к деоксигенированию. Такой процесс хорошо известен для взаимодействия азоксигенов с магнийорганическими реагентами<sup>70, 133, 134</sup>.

\*\* Другая схема этих реакций включает нуклеофильное присоединение к кратной связи  $\text{N}=\text{O}$ , см., например,<sup>135</sup>.



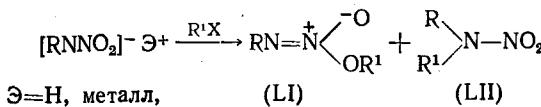
Факт получения азоксисульфонов<sup>123</sup>, а не азоксихлоридов конденсацией нитрозосоединений с хлорамином-Т свидетельствует о предпочтительном разрыве связи N—Cl против N—SO<sub>2</sub>Ar в промежуточном продукте (L) ( $\dot{Y}=Cl$ ,  $Z=SO_2Ar$ ). Любопытно отметить также, как затрудняются условия для элиминирования сульфинатной группы, например в реакции Карпино<sup>139-141</sup>, в сравнении с аналогичным элиминированием сульфонатной группы, например при аминировании азотсодержащих оснований гидроксиламино- $O$ -сульфокислотой<sup>142, 143</sup>.

Все сказанное иллюстрирует мысль, что стабилизация промежуточного соединения (L) путем отщепления аниона (в виде  $OMgX$  или  $Y$ ) определяется, видимо, легкостью разрыва связей N—O и N—Y и устойчивостью уходящего аниона.



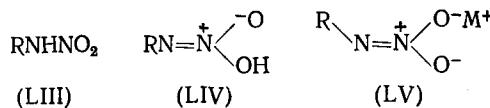
## V. РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ПРИ УЧАСТИИ N-НИТРАМИНОВ И N-НИТРАМИДОВ

Алкилирование первичных нитраминов, нитрамидов и их солей приводит к соответствующим 1-алкоксиазен-1-оксидам (LI). Соотношения продуктов O-(LI) и N-алкилирования (LII) разнятся в очень широких пределах в зависимости от характера замещающей группы ( $R=$  алкил, арил, SO<sub>2</sub>Ar), алкилирующего агента, катиона металла (Na, K, или Ag), растворителя.



Реакции присоединения первичных нитраминов к кратным связям и многие другие процессы нуклеофильного замещения при участии их анионов также приводят к смеси продуктов (LI) и (LII). Химия нитраминов рассматривалась в ряде обзоров<sup>144-150</sup>, и разделы, посвященные алкилированию первичных нитраминов, содержатся в работах<sup>145, 146, 148, 149</sup>. Однако со времени появления последней монографии накопилось немало экспериментальных фактов, нуждающихся в обобщении.

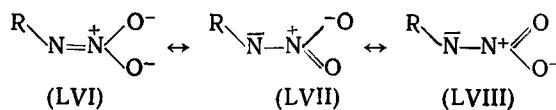
Строение первичных нитраминов и их солей было предметом теоретических споров в конце XIX — начале XX века. Основным содержанием этих дискуссий являлся вопрос: существуют ли нитрамины в виде истинных нитросоединений (LIII) или для них верна структура изонитраминов (LIV) \* (историю развития взглядов см. в<sup>147</sup>).



\* В ряде ранних работ N-нитрозогидроксиламины называли «изонитраминами», что дополнительно вносило путаницу в этот вопрос (см., например,<sup>151</sup>).

Как недавно показано<sup>152</sup>, в метилнитрамине имеется известное выравнивание порядка N—N- и N—O-связей, что сопровождается частичной локализацией отрицательного заряда на атомах кислорода. Однако для первичных нитраминов в неионизованном состоянии верна истинная нитраминная структура. При ионизации метилнитрамина, как показано<sup>152</sup>, происходит увеличение силовой постоянной связи N—N и уменьшение силовой постоянной связи N—O, что соответствует предпочтительности изонитраминной структуры для его солей, причем катион металла расположен в *цис*-положении по отношению к алкильной группе (LV).

Хотя статическое распределение зарядов в щелочных солях нитраминов описывается структурой (LV), реакционная способность его аниона определяется наличием трех реакционных центров — обоих атомов кислорода и аминного атома азота. Локализация электронной пары на центральном атоме азота невозможна ни в одной из основных мезомерных структур (LVI)–(LVIII), и вследствие этого он недоступен для электрофильной атаки.



Нитрамины и их анионы являются типичными представителями амбидентных (1,3) нуклеофильных реагентов, и многие особенности их индивидуального поведения можно объяснить, исходя из общих закономерностей поведения последних. Например, хорошо известно, что при реакции серебряных солей нитраминов образуются продукты О-алкилирования, в то время как соли щелочных металлов (K, Na) дают преимущественно N,N-диалкилнитрамины<sup>145, 146, 148, 149</sup>. Этот вывод базируется как на работах конца XIX — начала XX века<sup>153—159</sup>, так и на более современных данных<sup>77, 160—172</sup>. К сожалению, в большей части из этих работ не приводится точных соотношений продуктов О- и N-алкилирования, имеющиеся же данные сведены нами в табл. 1, которая хорошо иллюстрирует количественную сторону закономерности.

Различное направление алкилирования в зависимости от катиона металла находит свое объяснение в общем правиле алкилирования амбифункциональных нуклеофильных реагентов; полярный электрофильный реагент соединяется прежде всего с тем атомом нуклеофильного субстрата, который обладает наибольшей электронной плотностью<sup>173</sup>. Таким центром в анионе нитрамина является атом кислорода, который в присутствии сильного электрофильного катализатора ( $\text{Ag}$ ), вызывающего поляризацию связи  $\text{R}^1-\text{X}$ <sup>174</sup>, подвергается атаке. Аналогично и другие полярные соединения  $\text{Me}_2\text{SO}_4$  и  $\text{EtOCH}_2\text{Cl}$  № 14 и 15, (табл. 1) дают высокий процент О-изомера.

Электрофильные реагенты с незначительным положительным зарядом или электронейтральные реагируют преимущественно с тем атомом амбифункциональной системы, который легче всего поляризуется<sup>173</sup>. Таким центром в нитрамине является аминный атом азота, который предпочтительно по сравнению с кислородом реагирует с  $R^1-X$  (в отсутствие ионов серебра) или присоединяется к кратной связи. Так, конденсация алкилнитраминов с окисью этилена<sup>175</sup>, активированной двойной связью<sup>146, 148, 168, 176</sup>, аминометилирование нитраминов<sup>146, 148, 177</sup> протекает исключительно по атому азота.

Другой важной закономерностью является увеличение количества О-изомера при увеличении объема алкильной группы. Как видно из

ТАБЛИЦА 1  
Соотношение продуктов О- и N-алкилирования  $\text{RNHNO}_2$  и его солей

№№ п.п.	$\text{R}/[\text{RNHNO}_2]^-$	Катион	Алкилирующий агент $\text{R}'/\text{R}'\text{X}$	Соотношение * продуктов О/N-ал- килирования *	Ссылки
1	Изопропил	K	MeI	0,15	162
2	Изопропил	Ag	MeI	12,5	162
3	Неопентил	Ag	MeI	12,5	162
4	Метил	Na	$\text{PhCH}_2\text{Cl}$	0,25	167
5	Метил	Na	$n\text{-BrPhCH}_2\text{Cl}$	0,14	167
6	Этил	Na	$n\text{-BrPhCH}_2\text{Cl}$	0,4	167
7	Метил	Na	$n\text{-CNPhCH}_2\text{Cl}$	0,18	167
8	Этил	Na	$n\text{-CNPhCH}_2\text{Cl}$	0,4	167
9	Метил	Li	$\text{FcCH}_2\text{CH}_2\text{I}^{**}$	***	171
10	Метил	Li	$\text{FcCH}_2\text{X}^{**}$	***	170
11	<i>n</i> -Бутил	Na	<i>n</i> -BuI	0,75	160
12	Изопропил	Na	<i>iso</i> -PrI	1,8	161
13	<i>n</i> -Октил	Na	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> I	2,50****	161
14	Изопропил	H	Me <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,2	162
15	Метил	Na	EtOCH <sub>2</sub> Cl	1,0	167

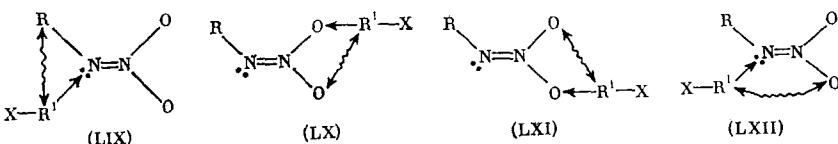
\* Алкилирование солей щелочных металлов (Li, Na, K) проводили в спирте (MeOH, EtOH), серебряных солей — в эфире, алкилирование диметилсульфатом — в воде.

\*\* Fc-ферроценил.

\*\*\* Протекает только N-алкилирование.

\*\*\*\* Результат, видимо, искажен частичным разложением при перегонке.

сравнения №№ 1 и 12, в табл. 1 при метилировании изопропилнитрамина образуется N,N-изомер, в то время как изопропилирование дает преимущественно O,N-изомер. Аналогичным образом сказывается прогрессивное увеличение объема группы как в алкилирующем агенте, так и в исходном нитрамине (№№ 5—8, 11—13). Очевидно, стерические препятствия при подходе алкилирующего агента в структуре (LIX) проявляются больше, нежели в (LX) или (LXI).



В соответствии с высказанным ранее при интерпретации алкилирования диазотатов (стр. 451) (см. также обзор <sup>10</sup>) предположением, стерические взаимодействия с вицинальной группой в структуре (LXII) имеют меньшее значение, чем с геминальной. Очевидно также, что если R и R' являются громоздкими группами, то может возникнуть ситуация, когда подход реагента ни к атому азота (структуре (LIX)), ни к атому кислорода (структуре (LX), (LXI)) невозможен. Так, в работе <sup>161</sup> сообщается о попытке циклогексилирования натриевой соли циклогексилнитрамина; причиной неудачи, видимо, является высокое значение стерической константы ( $-0,79$ ) <sup>178</sup> циклогексильной группы.

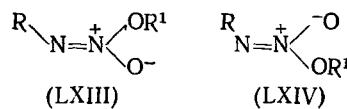
Из рассмотрения формул (LX) и (LXI) следует, что они неэквивалентны. Стерические затруднения при подходе реагента в случае (LXI) меньше, так как в случае (LX) накладываются взаимодействия с группой R (см. примечание на стр. 451). Эта неравнозначность атомов кислорода в граничной структуре (LVI) находит практическое подтверждение в преимущественном образовании транс-изомеров в процессах алкилирования серебряных солей нитраминов.

ТАБЛИЦА 2

Содержание *цис*-изомера (LXIII) при реакции серебряных солей алкилнитрамина с алкилдиодидами (по данным <sup>165</sup>)

R/RNHNO <sub>2</sub>	R <sup>1</sup> /R <sup>2</sup> I	Содержание <i>цис</i> -изомера, %	R/RNHNO <sub>2</sub>	R <sup>1</sup> /R <sup>2</sup> I	Содержание <i>цис</i> -изомера, %
Метил	Этил	15—20	Изопропил	Метил	20
Метил	Изопропил	15—20	Пропил	Метил	10
Этил	Метил	30	<i>трет</i> -Бутил	Метил	—

Возможность существования геометрических изомеров для 1-алкоксидаизен-1-оксидов (LI) предполагали уже авторы работы <sup>159</sup>, а экспериментально она была доказана в <sup>77, 165</sup>. На основании анализа кинетических данных щелочного гидролиза продуктов взаимодействия серебряных солей алкилнитраминов авторы <sup>77, 165</sup> пришли к выводу, что долгосчитавшиеся индивидуальными соединения (LI) в действительности являются смесями *цис*-(LXIII) и *транс*-(LXIV) изомеров. Последние более устойчивы к действию кислот, щелочей, света и могут быть получены в чистом виде.



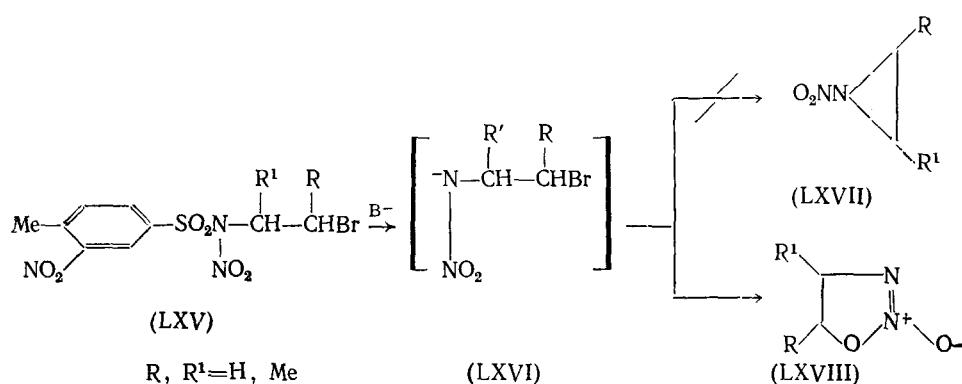
На основании кинетики разложения «сырых» реакционных смесей было оценено содержание *цис*-изомера (см. табл. 2).

Видно, что в смеси продуктов реакции количественно преобладают *транс*-изомеры; и общая тенденция уменьшения содержания *цис*-изомера при увеличении объема групп R и R<sup>1</sup> также очевидна. Эта тенденция была подтверждена и в другой работе. Например, при метилировании RNHNO<sub>2</sub> диазометаном как общее количество O-изомера, так и содержание в нем *транс*-изомера увеличиваются в порядке R=Me<Et<изо-Pr<*трет*-Bu <sup>179</sup>.

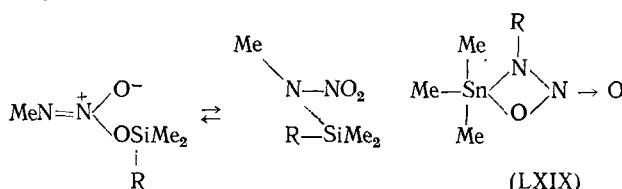
Оценка содержания *цис*-изомера в смесях не всегда объективна, так как его количество сильно зависит от действия света на серебряную соль, времени реакции, избытка алкилирующего средства и т. д. <sup>77</sup> Недавно показано, что при реакции дициклогексилкарбодиимида с этилнитрамином образуется исключительно *транс*-изомер O,N-диэтилнитрамина. Этот метод предложен как перспективный для получения чистого продукта <sup>166</sup>.

Серебряная соль метилнитрамина реагирует с иодистым метилом, давая смесь *цис*- и *транс*-изомеров O,N-диметилнитрамина <sup>169</sup>, хотя ранее предполагали, что в аналогичной реакции выделился чистый *транс*-изомер <sup>165</sup>.

Изучена и внутримолекулярная реакция алкилирования анионов нитраминов. При действии щелочи на алкилнитросульфамиды (LXV) вытесняется анион (LXVI), который в результате внутримолекулярного алкилирования может образовывать как N-алкил (LXVII), так и O,N-алкилпроизводное (LXVIII).



В действительности реализуется вторая возможность, а на примере изомерных соединений (LXV) ( $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{R}^1=\text{Me}$ ) и (LXV) ( $\text{R}=\text{Me}$ ,  $\text{R}^1=\text{H}$ ) показано, что нитроазидин (LXVII) не является ни конечным, ни промежуточным продуктом в этой реакции<sup>180</sup>. Силилирование метилнитрамина или его серебряной соли приводит к равновесной смеси О- и N-производных, при этом содержание О-изомера возрастает с повышением температуры и в ряду  $\text{R}=\text{H} < \text{Me} < \text{изо-Pr} \ll \text{тетр-Bu}$ <sup>181, 182</sup>.

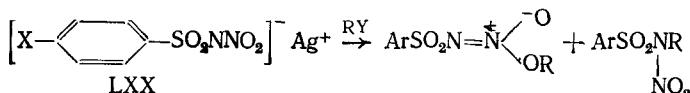


В противовес неустойчивым сильным производным, триалкилстанилирование нитраминов или Ag-солей приводит к стабильным N-производным (LXIX)<sup>183</sup>. Предполагается, что олово координационно связано с атомом кислорода нитрогруппы. Этот вывод о предпочтительности N-станилирования противоречит результатам силилирования солей нитраминов<sup>181, 182</sup>. Тем не менее возможность O-станилирования авторы работы<sup>183</sup> отвергают на основании анализа ИК-спектров полученных продуктов.

Мы уже упоминали об алкилировании нитраминов диазометаном. В работе<sup>184</sup> впервые показано, что при взаимодействии метилнитрамина с диазометаном образуется исключительно продукт N-метилирования, хотя позднее оказалось, что в смеси продуктов реакции все же присутствует и продукт O-метилирования<sup>179</sup>. При реакции с изопропилнитрамином была получена смесь продуктов N- и O-метилирования в соотношении 7 : 3<sup>182</sup>, в то время как авторы работы<sup>185</sup> этилировали диазоэтаном триэтилентетранитрамин и получили только N-этильное производное. Несмотря на некоторые разногласия, можно заключить, что преобладает реакция N-алкилирования; однако это требует комментария. Если допустить, что алкилирует  $\text{R}^+$  или весьма нестабильный ион  $\text{MeN}_2^+$ , то следует ожидать предпочтительного O-алкилирования. Авторы работы<sup>146</sup> предложили схему, включающую промежуточное образование комплекса  $\text{MeN}_2^+$  с анионом нитрамина; этот комплекс далее распадается с выделением азота. Схема, видимо, базируется на известном предположении Смита<sup>186</sup>, что захват водорода диазометаном и последующая атака метилдиазония происходят по одному и тому же центру, так как вследствие быстрого распада  $\text{MeN}_2^+$  этот катион не покидает сферу дей-

ствия атома в субстрате. Перспектива тестирования прототропных равновесий с помощью диазометана заманчива, но, к сожалению, не оправдывается на деле<sup>186</sup>. Фенилнитрамин, обладающий более ярко выраженными кислотными свойствами, чем метилнитрамин, с диазометаном дает продукт О-метилирования<sup>184</sup>.

Анионы нитроалкиламидов (LXX) также обладают двойственной реакционной способностью. Подобно анионам первичных нитраминов, они могут подвергаться атаке по N- или O-атому. При реакциях серебряных солей нитрамидов арилсульфокислот с алкилгалогенидами образуются продукты O- и N-алкилирования<sup>187, 188</sup>.

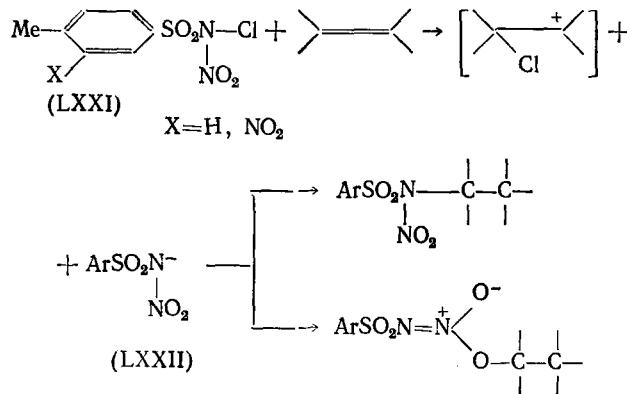


Как показано в работе<sup>187</sup>, соотношение продуктов O/N-алкилирования для соединения (LXX) и  $X=Me$ , R=бензил) равно 3,5. Авторы работы<sup>188</sup> подробно изучили влияние различных факторов на соотношение продуктов O/N-алкилирования соединений (LXX). Они нашли, что уменьшение полярности растворителя в ряду диметилформамид $>$ акетонитрил $>$ диглил $>$ этилацетат $>$ эфир $>$ гексан и увеличение эффективного объема группы R в алкилирующем агенте от метильной группы к изопропильной приводят к увеличению доли продукта O-алкилирования. Доля O-алкилирования увеличивается также при переходе от иодистых к бромистым алкилам.

Соли (LXX) ( $X=Me$ ) образуют триметилсилильное и диэтилборное производные исключительно по атому кислорода<sup>189</sup>. Триметилсилильная группа оказывается жестко связанной с атомом кислорода и обратимой миграции к атому азота не наблюдается. Как триметилсилильное, так и диэтилборное производные легко подвергаются гидролизу, а при небольшом повышении температуры разлагаются с выделением  $N_2O$ <sup>189</sup>.

Первичные N-нитрамиды обладают более сильными, нежели нитрамины кислотными свойствами, однако аналогично последним они алкилируются соединениями с малыми циклами (эпоксиды, азиридины) исключительно по атому азота <sup>190</sup>.

N-Хлор-N-нитрамиды арилсульфоксилот (LXXI) присоединяются к олефинам с образованием продуктов O- и N-алкилирования, соотношение которых (N/O) удерживается в пределах от 2,0 (циклогексен, X=H) до 1,4 (стирол, X=H) <sup>191</sup>.

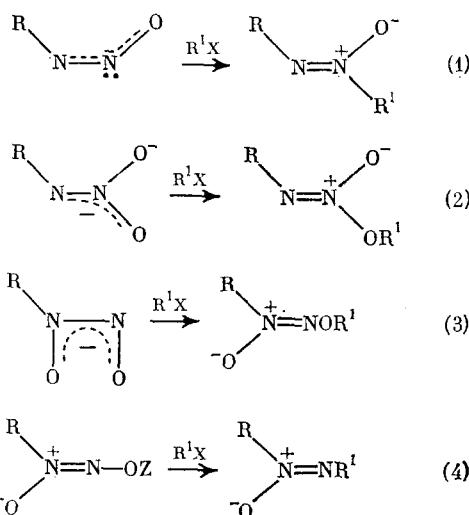


Авторы<sup>191</sup> предложили схему, включающую первичную атаку поло-  
жительного галогена двойной связи с последующим алкилированием.

аниона (LXXII). Если допустить промежуточное существование катиона, то должен получаться продукт O-алкилирования. В действительности атака по атому азота преобладает. Возникает ситуация, аналогичная метилированию N-нитраминов диазометаном (см. <sup>146</sup>). Предположительно образование промежуточного продукта реакции катионного характера, но алкилирование идет в противоречие с правилом Корнблюма. Дополнительные исследования помогут разрешить эти вопросы.

## VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая изложенный материал, можно отметить, что алкилирование амбидентных анионов со связями азот — азот распадается на два типа реакций. Алкандиазотаты и первичные N-нитрамины дают азоксисоединения с проксимальной фиксацией N-оксидного атома кислорода по отношению к входящей группе; N-нитрозогидроксиламины и 1-алкокси- (фтор, толуолсульфонато)-диазен-2-оксиды дают изомеры с дистальной фиксацией кислорода.



Все эти реакции представляют собой новые методы получения азоксисоединений. Например, реакция (1) описана впервые в 1969 г. <sup>11</sup>, реакция (4) — в 1964 г. <sup>74</sup> \*. Процессы алкилирования первичных нитраминов или N-нитрозогидроксиламинов, несмотря на ряд старых данных, прояснились лишь после исследований Ламбертона (1955—1961 гг.), Вудворда, Фримена и Стивенса (1963—1969 гг.). Если конкурентное алкилирование O- и C-атомов на примере енолят-анионов или нитросоединений <sup>148, 173, 193, 194</sup> исследовано сравнительно подробно (хотя бы по объему фактического материала), то аналогичные процессы для O—N или O—O-атомов изучены значительно меньше. Число экспериментальных работ, основной целью которых являлось препаративное получение

\* Обменную реакцию (4) на примере 1-алкокси-2-фенилдиазен-2-оксидов впервые исследовали Райт с сотр. <sup>70</sup>, но так как исходному продукту они приписали неправильную формулу, то и результаты опытов интерпретировали неверно. Кроме того, в реакцию замещения они ввели бензилмагнийгалогенид и получили соединение, структура которого опять-таки являлась камнем преткновения на протяжении полувека и была выяснена лишь работой Вудворда <sup>192</sup>. Огромный фактический материал, содержащийся в исследовании Райта с сотр., позволяет считать его пионером в этой области.

конечных продуктов в указанной области, незначительно; имеются также трудности в структурных отнесениях (см., например, гл. III). В связи с этим многие закономерности реакций (1) — (4) пока не ясны. Отсутствуют систематические данные о влиянии на процессы алкилирования природы растворителя, катиона металла, концентрации солей в растворе и т. д. Существенная роль, которая отводится изучению влияния этих факторов на реакционную способность амбидентных анионов в последние годы, предопределяет большую вероятность появления в ближайшем будущем работ в этом направлении.

### ЛИТЕРАТУРА

1. K. H. Schundehutte, Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, Bd. 10/3, S. 745.
2. E. Enders, Там же, Bd 10/3, S. 467 (1965).
3. E. Muller, Там же, Bd 10/2, S. 757 (1967).
4. E. Buncel, in *Mechanisms of Molecular Migrations*, v. 1, ed. B. S. Thyagarajan, Intersci. Publ., N. Y., 1968, p. 61.
5. S. R. Sandler, W. Karo, *Organic Functional Group Preparations* v. 2, Acad. Press, N. Y., 1971, p. 343.
6. *The Chemistry of the Hydrazo, Azo, and Azoxy Groups*, ed. S. Patai, Wiley, N. Y., 1975, pt. 1, 2.
7. E. V. Brown, H. G. Padeken, in *Method. Chim.*, v. 6, ed. F. Zymalkowski, Academic, N. Y., 1975, p. 127; C. A., 85 20168 (1976).
8. E. Buncel, *Accounts Chem. Res.*, 8, 132 (1975).
9. M. Yamamoto, Senryo To Yakuhin, 21, 30, 58 (1976); C. A. 85, 178948 (1976).
10. В. Н. Яндовский, Б. В. Гидаспов, И. В. Целинский, Успехи химии, в печати.
11. R. A. Moss, M. J. Landon, *Tetrahedron Letters*, 1969, 8897.
12. R. A. Moss, M. J. Landon, K. M. Luchter, A. Mamantov, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 4392 (1972).
13. R. A. Moss, G. M. Love, Там же, 95, 3070 (1973).
14. R. A. Moss, G. M. Love, *Tetrahedron Letters*, 1973, 4701.
15. R. A. Moss, T. B. K. Lee, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1973, 2778.
16. R. A. Moss, *Accounts Chem. Res.*, 7, 421 (1974).
17. W. J. McGahren, M. P. Kunstmann, *J. Org. Chem.*, 37, 902 (1972).
18. E. H. White, D. J. Woodcock, in *The Chemistry of the Amino Group*, ed. S. Patai, Intersci. Publ., London, 1968, p. 440.
19. R. A. Moss, *Chem. Eng. News*, 49, № 48, 28 (1971).
20. E. Muller, H. Haiss, W. Rundel, *Chem. Ber.*, 93, 1541 (1960).
21. E. Muller, W. Hoppe, H. Hagenmaier, H. Haiss, R. Huber, W. Rundel, H. Suhr, Там же, 96, 1712 (1963).
22. H. Suhr, Там же, 96, 1720 (1963).
23. T. K. Tandy, Jr., W. M. Jones, *J. Org. Chem.*, 30, 4257 (1965).
24. R. A. Moss, F. C. Shulman, *Tetrahedron*, 24, 2881 (1968).
25. R. A. Moss, S. M. Lane, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5655 (1967).
26. H. Hart, J. L. Brewbaker, Там же, 91, 706 (1969).
27. E. H. White, T. J. Ryan, K. W. Field, Там же, 94, 1360 (1972).
28. C. D. Gutsche, I. Y. C. Tao, *J. Org. Chem.*, 32, 1778 (1967).
29. H. Hart, J. L. Brewbaker, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 716 (1969).
30. W. Kirmse, A. Engelmann, J. Heese, *Chem. Ber.*, 106, 3073 (1973).
31. R. A. Moss, *J. Org. Chem.*, 31, 1082 (1966).
32. R. A. Moss, K. M. Luchter, Там же, 37, 1155 (1972).
33. H. Zollinger, *Azo and Diazo Chemistry, Aliphatic and Aromatic Compounds*, Intersci., N. Y., 1961, p. 47, 150.
34. Б. А. Порай-Кошиц, Азокрасители, «Химия», Л., 1972, стр. 29.
35. R. Kübler, W. Lüttke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 67, 2 (1963).
36. I. S. Little, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 2296 (1963).
37. E. S. Lewis, M. P. Hanson, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 6268 (1967).
38. Б. А. Порай-Кошиц, Ж. орг. химии, 2, 1125 (1966).
39. А. П. Воропаева, Л. М. Гладышева, В. А. Кетлинский, И. Л. Багал, Я. Э. Брюске, А. В. Ельцов, Там же, 12, 401 (1976).
40. Я. Е. Брюске, А. П. Воропаева, Тр. Тамбовского ин-та хим. машиностр., 1970, № 4, 124; С. А., 78, 42449 (1973).
41. P. A. S. Smith, *Open-Chain Nitrogen Compounds*, v. 2, W. A. Benjamin, N. Y., 1966, p. 44.
42. J. Hamer, A. Macaluso, *Chem. Rev.*, 64, 473 (1964).

43. E. Buehler, *J. Org. Chem.*, **32**, 261 (1967).  
 44. E. L. Eliel, S. M. C. Knoeber, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5347 (1966).  
 45. E. Buehler, G. B. Brown, *J. Org. Chem.*, **32**, 265 (1967).  
 46. R. J. Mac-Conaill, F. L. Scott, A. F. Hegarty, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 1217.  
 47. Л. Б. Володарский, А. Я. Тихонов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1969**, 2341.  
 48. E. Bellasio, F. Parravicini, *T. La Noce, E. Testa, Ann. Chim. (Rome)*, **58**, 407 (1968);  
     C. A., **69**, 86719 (1968).  
 49. E. Bellasio, F. Parravicini, A. Vigevani, E. Testa, *Gazz. Chim. Ital.*, **98**, 1014 (1968);  
     C. A., **71**, 21952 (1969).  
 50. Л. Б. Володарский, А. Я. Тихонов, *Ж. орг. химии*, **6**, 307 (1970).  
 51. Г. Х. Камай, А. Д. Николаева, В. С. Переходько, Т. В. Зыкова, *Там же*, **6**, 394 (1970).  
 52. R. A. Moss, C. E. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 283 (1976).  
 53. W. Kirmse, A. Engelmann, *J. Heese*, *Там же*, **95**, 625 (1973).  
 54. W. Kirmse, A. Engelmann, *Chem. Ber.*, **106**, 3086 (1973).  
 55. D. J. Northington, W. M. Jones, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 317.  
 56. A. Padwa, N. C. Das, D. Eastman, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5178 (1969).  
 57. A. Padwa, P. Cimiluca, D. Eastman, *J. Org. Chem.*, **37**, 805 (1972).  
 58. D. J. Northington, W. M. Jones, *Там же*, **37**, 693 (1972).  
 59. P. A. S. Smith, см. <sup>41</sup>, стр. 479.  
 60. R. Behrend, E. König, *Lieb. Ann.*, **263**, 217 (1891).  
 61. R. Lindner, *Там же*, **275**, 133 (1893).  
 62. E. Bamberger, T. Ekecrantz, *Ber.*, **29**, 2412 (1896).  
 63. E. Bamberger, *Ber.*, **31**, 574 (1898).  
 64. O. Piloy, O. Ruff, *Там же*, **30**, 1656 (1897).  
 65. W. Traube, *Lieb. Ann.*, **300**, 81 (1898).  
 66. W. Traube, H. Sielaff, *Там же*, **300**, 129 (1898).  
 67. A. Hantzsch, *Ber.*, **31**, 177 (1898).  
 68. H. Wieland, F. N. Kerr, *Chem. Ber.*, **63B**, 570 (1930); C. A., **24**, 3211 (1930).  
 69. J. Cason, F. S. Prout, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1218 (1949).  
 70. M. V. George, R. W. Kierstead, G. F. Wright, *Canad. J. Chem.*, **37**, 679 (1959).  
 71. M. J. Danzig, S. R. Ricciello, *J. Org. Chem.*, **27**, 686 (1962).  
 72. M. J. Danzig, R. F. Martel, S. R. Ricciello, *Там же*, **26**, 3327 (1961).  
 73. J. P. Freeman, *Там же*, **28**, 2508 (1963).  
 74. T. E. Stevens, *Там же*, **29**, 311 (1964).  
 75. C. E. Wintner, *Ph. D. Thesis; Diss. Abstr.*, **24**, 1841 (1963).  
 76. R. B. Woodward, C. Wintner, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 2689.  
 77. A. H. Lamberton, H. M. Yusuf, *J. Chem. Soc.*, **1969C**, 397.  
 78. H. Metzger, H. Meier, in *Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1971, Bd. 10/1, S. 891.  
 79. E. Bamberger, O. Baudisch, *Ber.*, **42**, 3582 (1909).  
 80. A. Hantzsch, A. Sauer, *Lieb. Ann.*, **299**, 67 (1897).  
 81. W. Traube, *Ber.*, **27**, 3291 (1894).  
 82. W. Traube, *Там же*, **28**, 1785 (1895).  
 83. W. Traube, *Там же*, **28**, 2297 (1895).  
 84. M. Gomberg, *Lieb. Ann.*, **300**, 59 (1898).  
 85. A. Angeli, *Ber.*, **29**, 1884 (1896).  
 86. A. Angeli, F. Angelico, *Atti accad. Lincei*, **9**, II, 44 (1900).  
 87. A. Angeli, *Там же*, **22**, I, 201, 282 (1913).  
 88. J. Thiele, *Lieb. Ann.*, **376**, 239 (1910).  
 89. Марвел, Синтезы органических препаратов, т. 1, ИЛ, М., 1949, стр. 238.  
 90. E. G. Kovach, *Chem. Ber.*, **91**, 844 (1958).  
 91. Г. Шарло, Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических веществ, «Химия», М., 1969, стр. 95, 131.  
 92. T. Axenrod, M. J. Wieder, G. W. A. Milne, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 401.  
 93. E. Bamberger, O. Baudisch, *Ber.*, **42**, 3568 (1909).  
 94. M. E. Jung, P. A. Blair, J. A. Lowe, *Tetrahedron Letters*, **1976**, 1439.  
 95. K. H. Shapiro, M. F. Lipton, K. Y. Kolonko, R. L. Buswell, L. A. Capuano, *Там же*, **1975**, 1811.  
 96. N. D. Epoltis, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3087 (1973).  
 97. A. B. Boese, Jr., L. W. Jones, R. T. Major, *Там же*, **53**, 3530 (1931).  
 98. G. Kortum, B. Finckh, *Z. Phys. Chem.*, **48B**, 32 (1941).  
 99. M. Carmack, J. J. Leavitt, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1221 (1949).  
 100. E. H. White, M. J. Todd, M. Ribi, T. J. Ryan, A. A. F. Sieber, R. E. Dickerson, J. Bordner, *Tetrahedron Letters*, **1970**, 4467.  
 101. E. H. White, D. W. Grishey, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1191 (1961).  
 102. E. H. White, C. A. Aufdermarsh, *Там же*, **83**, 1174 (1961).  
 103. E. H. White, C. A. Aufdermarsh, *Там же*, **83**, 1179 (1961).

104. E. H. White, R. H. McGirk, C. A. Aufdermarsh, H. P. Tiwari, M. J. Todd, Там же, 95, 8107 (1973).
105. J. P. Freeman, L. D. Lillwitz, J. Org. Chem., 35, 3107 (1970).
106. Л. Б. Володарский, Н. Ю. Тормышева, Изв. Сиб. отд. АН СССР, сер. хим. наук, 1976, № 9, вып. 4, 136.
107. M. A. Ribi, E. H. White, Helv. Chim. Acta, 58, 120 (1975).
108. J. P. Freeman, см. примечание 21 в <sup>105</sup>.
109. К. В. Вацуро, Г. Л. Мищенко, Именные реакции в органической химии, «Химия», М., 1976, стр. 324.
110. L. A. Neiman, V. S. Smolyakov, Y. S. Nekrasov, M. M. Shemyakin, Tetrahedron, 26, 4963 (1970).
111. M. Gotz, K. Grozinger, Там же, 27, 4449 (1971).
112. T. N. Srivastava, J. Inorg. Nucl. Chem., 17, 1546 (1975).
113. M. N. Hughes, Quart. Rev., 22, 1 (1968).
114. P. A. S. Smith, G. E. Hein, J. Am. Chem. Soc., 82, 5731 (1960).
115. A. J. Hubert, G. Anthoine, Bull. soc. chim. Belg., 78, 553 (1969).
116. R. E. Rondeau, R. N. Steppel, H. M. Rosenberg, L. E. Knaak, J. Heterocycl. Chem., 10, 495 (1973).
117. M. P. Serve, W. A. Feld, P. G. Seybold, R. N. Steppel, Там же, 12, 811 (1975).
118. H. P. Braun, K.-P. Zeller, H. Meier, Chem. Ztg., 97, 567 (1973).
119. H. P. Braun, K.-P. Zeller, H. Meier, Lieb. Ann., 1975, 1257.
120. H. Meier, G. Trickes, H. P. Braun, Tetrahedron Letters, 1976, 1257.
121. T. E. Stevens, J. Org. Chem., 32, 1641 (1967).
122. T. E. Stevens, J. P. Freeman, Там же, 29, 2279 (1964).
123. W. V. Farrar, J. Masson Gulland, J. Chem. Soc., 1944, 368.
124. T. E. Stevens, цит. по <sup>74</sup>.
125. О. П. Шитов, С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 490.
126. И. А. Леенсон, Г. Б. Сергеев, О. П. Шитов, С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский, Там же, 1973, 1149.
127. З. В. Тодрес, С. П. Авагян, ЖВХО им. Менделеева, 18, 478 (1973).
128. З. В. Тодрес, С. П. Авагян, Д. Н. Курсанов, Ж. орг. химии, 11, 2457 (1975).
129. Z. V. Todres, S. P. Avagyan, D. N. Kursanov, J. Organometal. Chem., 97, 139 (1975).
130. R. J. Crawford, K. Takagi, J. Am. Chem. Soc., 94, 7406 (1972).
131. H. Lui, J. Warkentin, Canad. J. Chem., 51, 1148 (1973).
132. V. Malatesta, K. U. Ingold, Tetrahedron Letters, 1973, 8311.
133. W. M. Cumming, G. S. Ferrier, J. Roy. Tech. Coll. (Glasgow), 2, № 1, 49 (1929); C. A., 23, 3908 (1929).
134. Д. Н. Курсанов, А. С. Курсанова, А. Н. Блохина, Ж. общ. химии, 8, 1786 (1938).
135. K. G. Taylor, S. R. Isaac, M. S. Clark, J. Org. Chem., 41, 1135 (1976).
136. G. T. Knight, B. Saville, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, 1550.
137. W. J. Le Nobel, W. S. Ghargh, Synthesis, 1973, 106; C. A., 78, 135785 (1973).
138. F. R. Sullivan, E. Luck, P. Kovacic, J. Org. Chem., 39, 2967 (1974).
139. Ч. Дж. Овербергер, Ж.-П. Ансельм, Дж. Г. Ломбардино, Органические соединения со связями азот — азот, «Химия», М., 1970, стр. 107.
140. Б. Иоффе, Л. А. Карциова, Ж. орг. химии, 9, 1209 (1973).
141. Б. Иоффе, Л. А. Карциова, Там же, 10, 989 (1974).
142. Вейганд-Хильгетаг, Методы эксперимента в органической химии, «Химия», 1968, стр. 543.
143. Y. Tamura, J. Minamikawa, Y. Kita, J. H. Kim, M. Ikeda, Tetrahedron, 29, 1063 (1973).
144. A. H. Lamberton, Quart. Rev., 5, 75 (1951).
145. H. Söll, in Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1958, Bd. 11/2, S. 99.
146. А. Л. Фридман, В. П. Ившин, С. С. Новиков, Успехи химии, 38, 1448 (1969).
147. Дж. Ф. Райт, Химия нитро- и нитрозогрупп, т. 1. ред. Г. Фойер, «Мир», М., 1972, стр. 467.
148. С. С. Новиков, Г. А. Швейхгеймер, В. В. Севостьянова, В. А. Шляпочников, Химия алифатических и алициклических нитросоединений, «Химия», М., 1974, стр. 282.
149. P. A. S. Smith, см. <sup>41</sup>, ch. 15.
150. J. T. Millar, H. D. Springall, Sidgwick's Organic Chemistry of Nitrogen, Clarendon Press, Oxford, 1966, p. 592.
151. W. Traube, Ber., 27, 1507 (1894).
152. С. С. Новиков, Г. А. Швейхгеймер, В. В., Севостьянова, В. А. Шляпочников, см. <sup>148</sup>, стр. 350, 360.
153. J. C. A. S. Thomas, Rec. trav. chim., 9, 69 (1890).
154. H. Van Erp, Там же, 14, 1 (1895).

155. A. P. N. Franchimont, Там же, 14, 235, (1895).
156. H. Umbgrove, A. P. N. Franchimont, Там же, 15, 195 (1896).
157. H. Umbgrove, A. P. N. Franchimont, Там же, 16, 385 (1897).
158. H. Umbgrove, A. P. N. Franchimont, Там же, 16, 401 (1897).
159. H. Umbgrove, A. P. N. Franchimont, Там же, 17, 270 (1898).
160. W. J. Chite, G. E. Dunn, J. C. MacKenzie, G. S. Myers, G. N. R. Smart, J. W. Sug-gitt, G. F. Wright, Canad. J. Res., B26, 114 (1948).
161. G. N. R. Smart, G. F. Wright, Там же, B26, 284 (1948).
162. P. Bruck, A. H. Lamberton, J. Chem. Soc., 1955, 8997.
163. B. Unterhalt, D. Thamer, Synthesis, 1973, 302, 676.
164. P. Bruck, A. H. Lamberton, Там же, 1957, 4198.
165. A. H. Lamberton, G. Newton, Там же, 1961, 1797.
166. A. H. Lamberton, R. D. Porter, H. M. Yusuf, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1974, 956.
167. B. Unterhalt, D. Thamer, Tetrahedron Letters, 1971, 4905.
168. B. Unterhalt, D. Thamer, Arch. Pharm., 307, 466 (1974).
169. В. Г. Авалян, В. А. Шляпочников, О. А. Лукъянов, В. А. Тартаковский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 590.
170. В. П. Твердохлебов, И. В. Целинский, Б. В. Гидаспов, Ж. орг. химии, 12, 359 (1976).
171. В. П. Твердохлебов, И. В. Целинский, Б. В. Гидаспов, Л. А. Федорова, Там же, 12, 362 (1976).
172. В. П. Твердохлебов, И. В. Целинский, Б. В. Гидаспов, Г. Ю. Чикишева, Там же, 12, 2335 (1976).
173. Р. Гомпер, Успехи химии, 36, 811 (1967).
174. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, «Мир», М., 1965, стр. 181.
175. J. R. Johnson, A. T. Blomquist, Пат. США 2683165 (1954); С. А. 49, 7590 (1955).
176. B. Unterhalt, D. Thamer, Arch. Pharm., 308, 954 (1975); С. А., 84, 121061 (1976).
177. С. Н. Шведова, В. Г. Авалян, Н. О. Черская, Т. А. Арестова, В. А. Шляпочников, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1298.
178. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд. Ростовского ун-та, 1966, стр. 328.
179. B. Unterhalt, D. Thamer, Arch. Pharm., 307, 731 (1974).
180. О. А. Лукъянов, А. А. Онищенко, В. П. Горелик, В. А. Тартаковский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 1294.
181. М. Я. Мяги, Э. Т. Липмаа, С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский, А. С. Шашков, Б. Н. Хасапов, Л. М. Макаренкова, Там же, 1973, 1431.
182. С. Л. Иоффе, Л. М. Макаренкова, В. А. Тартаковский, Там же, 1974, 463.
183. L. J. Winters, D. T. Hill, Inorg. Chem., 4, 1433 (1965).
184. O. Degner, H. V. Pechmann, Ber., 30, 647 (1897).
185. G. N. Smart, G. F. Wright, J. Am. Chem. Soc., 70, 3142 (1948).
186. P. A. S. Smith, см. <sup>41</sup>, p. 231.
187. M. J. Gillibrand, A. H. Lamberton, J. Chem. Soc., 1949, 1883.
188. О. А. Лукъянов, Н. И. Шлыкова, В. А. Тартаковский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 659.
189. С. Л. Иоффе, Л. М., Леонтьева, Л. М. Макаренкова, А. Л. Блюменфельд, В. Ф. Пя-териков, В. А. Тартаковский, Там же, 1975, 1146.
190. А. А. Онищенко, О. С. Решетова, В. П. Горелик, О. А. Лукъянов, В. А. Тартаков-ский, Там же, 1976, 1166.
191. О. А. Лукъянов, И. К. Козлова, В. А. Тартаковский, Там же, 1976, 421.
192. R. B. Woodward, C. Wintner, Tetrahedron Letters, 1969, 2693.
193. В. И. Ерашко, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, Успехи химии, 35, 1740 (1966).
194. А. Т. Нильсен, в кн. Химия нитро- и нитрозогрупп, ред. Г. Фойер, «Мир», М., 1972, стр. 314.

Ленинградский государственный  
университет им. А. А. Жданова  
Ленинградский технологический  
институт имени Ленсовета