

УДК 542.943 : (547.235 + 547.556)

ОБРАЗОВАНИЕ АЗОКСИГРУППЫ ПРИ ОКИСЛЕНИИ СОЕДИНЕНИЙ СО СВЯЗЯМИ АЗОТ — АЗОТ

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

Рассмотрены способы образования азоксигруппы путем окисления соединений со связями азот — азот — азосоединений, гидразосоединений, индазолов, гидразонов.

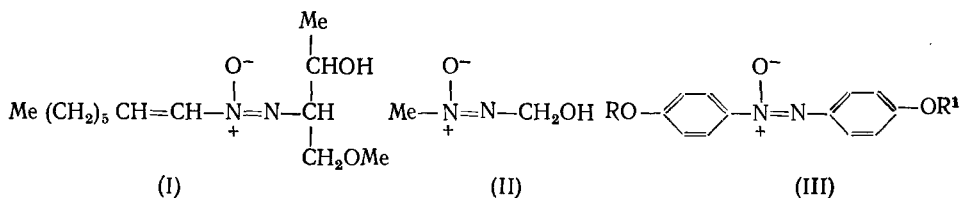
Библиография — 352 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	296
II. Номенклатура азоксисоединений	297
III. Изомерия азоксигруппы и структурные отнесения	298
IV. Окисление азо- и гидразосоединений	301
V. Окисление индазолов	314
VI. Окисление гидразонов	315

1. ВВЕДЕНИЕ

Первый представитель азоксисоединений — азоксибензол получен Зининым в 1845 г.⁴ За последующее столетие интерес к этим соединениям возникал лишь эпизодически. Стимулом бурного развития исследований послужило то, что некоторые природные продукты (макрозамин²⁻⁴, элайомицин (I)^{5, 6}, сайказин⁷⁻¹⁷, *LL*-ВН 872а¹⁸⁻²⁰), обладающие сильным фармакологическим действием, содержат азоксигруппу. Оказалось, что употребление в пищу плодов некоторых видов кокосовой пальмы может вызвать заболевание раком⁷⁻¹⁷, причем действующим началом является метилазоксиметанол (II), защищенный по оксигруппе гликозидным остатком⁷⁻¹⁷.



Метилазоксиметанол оказался мощным канцеро-, терато- и мутагеном^{7-17, 21-24}, механизм действия которого связывают с алкилированием аминогрупп в ДНК^{12-17, 21-24}. В настоящий момент известно сильное фармакологическое действие многих представителей азоксисоединений²⁻⁴⁸, а свойство азоксигруппы вызывать мутации на клеточном уровне используется в препаратах туберкулостатического (соединение (I)) и фунгицидного действия^{5, 6, 18-20}. Любопытно, что химики долго не могли установить положение N-оксидного атома кислорода в соединении (II); впервые оно было выделено лишь в 1965 г. ферментатическим гидролизом сайказина²¹.

Другим важным стимулом развития химии азоксисоединений явилось обнаружение среди азоксиаренов (III) веществ с жидкокристаллически-

ми свойствами, обладающих положительной диэлектрической анизотропией. По своей термостабильности и широкому диапазону существования мезофазы они превосходят многие вещества такого типа^{49–50}, и поэтому используются в оптических приборах, как фазы в ГЖХ-анализе, а также при структурных отнесениях с помощью ЯМР- и ЭПР-спектроскопии^{49–59}.

Наконец, интерес к химии азоксисоединений связан с практическим применением пестицидов, лекарственных препаратов и красителей, включающих в свою структуру азотсодержащие функциональные группы. Изучение путей превращения этих групп и выяснение роли азоксисоединений в круговороте азота представляет собой фундаментальную задачу. Высокая термическая и химическая стабильность азоксигруппы приводит к тому, что азоксисоединения наряду с молекулярным азотом являются «ловушками» при различных изменениях валентного состояния этого элемента. Азоксисоединения можно получить практически из любой азотсодержащей группы путем окисления или восстановления (включая биохимические процессы), но обратные превращения немногочисленны, и синтетическая ценность азоксигруппы невелика.

В известных монографиях^{60–67} имеются разделы, посвященные азоксигруппе. Ранние работы итальянской и немецкой школ по азоксиаренам суммировали Анджели⁶⁸ и Бигелоу⁶⁹. Рассматривались также отдельные свойства азоксигруппы — фотохимические превращения^{70–71}, перегруппировка Валлаха^{71–73}. Наиболее полно свойства этой группы представлены в монографии⁷⁴; см. также обзоры^{75, 76}.

В настоящем обзоре мы рассмотрим способы получения азоксигруппы путем окисления соединений со связью азот — азот. В нем обсуждаются работы, опубликованные до конца 1979 г.

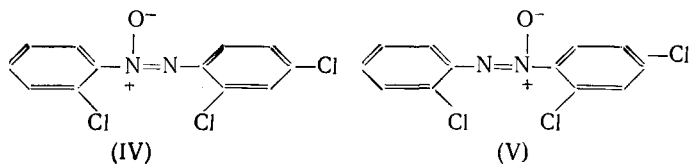
II. НОМЕНКЛАТУРА АЗОКСИСОЕДИНЕНИЙ

Сведения о номенклатуре азоксисоединений^{63, 67, 69} обнаруживают отсутствие единой точки зрения в этом вопросе. Общее название «азокси-»

для группы $\text{—N}=\overset{+}{\text{N}}\text{—}$
 $\quad \quad \quad \text{O}^-$

с двумя одинаковыми радикалами, то старая номенклатура, в которой префикс «азокси-» ставится перед названием соответствующего углеводорода (например азоксибензол для $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$), вполне удобно. В случае несимметричного замещения при группе $\text{—N}=\text{N}(\text{O})\text{—}$ номенклатура IUPAC рекомендует приставки —ONN— или —NNO— для определения положения атома кислорода^{63, 67, 77}. При расположении атомов в порядке —ONN— положение заместителя у радикала, непосредственно связанного с фрагментом $\overset{+}{\text{N}}\text{—O}^-$, отмечается штрихом, при обратном написании азоксигруппы (—NNO—) штрихом отмечается положение заместителя у радикала, не связанного с фрагментом NO .

Например, по этой номенклатуре соединение (IV) называется 2,2',4-трихлор-ONN-азоксибензолом, а соединение (V) — 2,2',4-трихлор-NNO-азоксибензолом:



Из-за неудобства и неоднозначности в сложных случаях правила IUPAC не нашли широкого применения.

После появления обзора⁷⁰ стала активно использоваться применявшаяся в нем терминология. Так, для заместителей в ароматическом кольце, связанном с фрагментом $\overset{+}{N}-O^-$, даются номера со штрихом, и вещество (IV), например, записывается как 2,2',4-трихлоразоксibenзол. Параллельно этому вводится система буквенных обозначений. α -Соединениями называются те изомеры, у которых фрагмент $\overset{+}{N}-O^-$ соединен с меньшим (фенил по сравнению с нафтилом) или менее замещенным арилом. Эти правила являются незначительной модификацией системы буквенных обозначений, введенной Анджели (примеры см. в^{61, 62, 69}). Наряду с этим использовалась номенклатура, в которой азоксисоединения обозначаются как замещенные диазин-N-оксиды⁷⁸ или диимид-N-оксиды⁷⁹. Наиболее перспективной, однозначной и согласующейся с номенклатурой других функциональных групп ($-N=N-$, $-N(O)=N(O)-$, $\text{>}\overset{+}{N}=N^-$ и т. д.) является номенклатура журнала

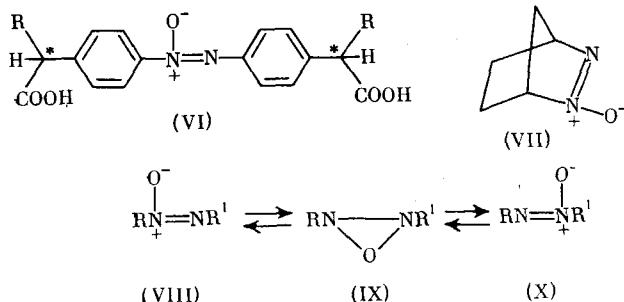
Chemical Abstracts (введена начиная с 76 тома). Она основана на названии диазеноксид, при этом числами 1 и 2 обозначается расположение заместителей и атома кислорода. Однако эта система очень громоздка.

Для несимметричнозамещенных азоксисоединений удобна введенная Моссом⁸⁰ терминология, в которой группа, связанная с фрагментом $\overset{+}{N}-O^-$ обозначается как проксимальная, а группа, удаленная от этого фрагмента — как дистальная. Аналогично положение кислорода при атоме азота, соседнем с группой Z в $XN=N(O)-Z$, обозначается как проксимальное по отношению к Z, а противоположное — как дистальное.

III. ИЗОМЕРИЯ АЗОКСИГРУППЫ И СТРУКТУРНЫЕ ОТНЕСЕНИЯ

Для азоксисоединений возможны несколько видов изомерии: валентная изомерия азоксисоединение — оксадиазиридин, *цис* — *транс*-изомерия и изомерия положения атома кислорода при азоте.

Изомерия в паре азоксисоединение — оксадиазиридин является частным случаем кольчато-цепной валентной изомерии в триадной системе; полная комбинаторика атомов CNO рассмотрена в работе⁸¹. Асимметрия азоксигруппы впервые была доказана Анджели химическими методами и позднее подтверждена физико-химическими исследованиями^{61-67, 72}. Окончательные доказательства дали разделение на оптические антиподы *транс*-азоксисоединения (VI) ($R=Et$)⁸², образующегося при окислении мезо-азосоединения, получение рацемата и оптически активного соединения (VI) ($R=Me$)⁸³, асимметрический синтез *цис*-азоксисоединения (VII)⁸⁴.



После того, как была твердо доказана асимметрия азоксигруппы, равно как и ошибочность некоторых работ о выделении оксадиазиридинов, немало усилий было приложено для получения этой циклической формы.

Многочисленные попытки зафиксировать 2,3-диариллоксадиазиридины (IX) (R, R^1 -арил) оказались бесплодными. Ни действие сильных кислот на азоксисоединения^{71, 72, 85}, ни их облучение^{71, 86-94, 97, 98}, ни окисление *транс*- или *цис*-азоаренов⁹⁵⁻⁹⁷, ни другие реакции⁸⁷ не позволили получить трехчленный цикл. Однако эти отрицательные результаты не решили окончательно вопроса о том, возможна ли миграция кислорода от N(1) к N(2), т. е. превращение (VIII) \rightarrow (IX) \rightarrow (X). Наряду с категоричным мнением, что азоксиарены неспособны к такому превращению⁸⁵⁻⁸⁷, постоянно появляются работы, доказывающие возможность миграции кислорода в отдельных случаях^{92-94, 99, 100}; дискуссию по этому вопросу см. в^{71, 72, 87, 99}.

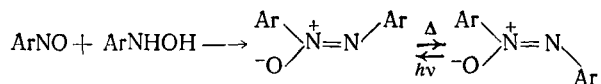
Безуспешной оказалась и попытка выделить жирноароматические оксадиазиридины (IX) ($R=Ph$, $R^1=Me$, Et) при фотоизомеризации азоксисоединений (VIII) и (X). Однако тот факт, что при фотолизе (VIII) образуется (X), а добавка O_2 не влияет на результаты фотолиза, видимо, свидетельствует о промежуточном образовании (IX)¹⁰¹. Трудность выделения оксадиазиридинов с арильными заместителями становится понятной, если учесть лабильность аналогичных N-ариллоксазиридинов в сравнении с N-алкильными производными^{102, 103}. Однако любопытно, что азоксисоединения (X) ($R=Ph$, $R^1=Me$, Et) не превращаются в (VIII)¹⁰¹, в то время как последние являются основными продуктами окисления соответствующих диазенов¹⁰⁴.

Более удачными оказались попытки синтезировать оксадиазиридины с алкильными радикалами. Соединения (IX) ($R=R^1$ -*трет* Bu^{81, 105}, *n*-Bu⁸¹, *изо*-Pr¹⁰⁶) были получены при фотолизе соответствующих азоксисоединений, в которые они вновь превращаются при обычных температурах с периодом полупревращения в несколько часов. Оксадиазиридин (IX) ($R=Me$, R^1 -*трет*-Bu) оказался неустойчивым⁸¹, а при фотолизе соединения (VII) *цис*-оксадиазиридин не образуется⁸¹. В недавней работе¹⁰⁷ методы получения и свойства оксадиазиридинов подвергнуты тщательному изучению.

Возможность миграции кислорода в азоксисульфонах (VIII) ($R=Ar$, $R^1=SO_2Ar^1$) через промежуточное образование оксадиазиридина рассмотрена в работах^{108, 109}, ср.⁸⁶.

Второй вид изомерии азоксисоединений — *цис* (E) — *транс* (Z)-изомерия является следствием двоевязанности атомов азота. В ациклическом ряду *цис*-азоксисоединения получают при фотохимической изомеризации соответствующих *транс*-изомеров^{70, 87-91, 93, 97-99, 106, 107, 110} или путем окисления *цис*-азосоединений при пониженных температурах^{95, 97, 108, 111, 112}.

Мюллер и сотр., анализируя казавшиеся вначале загадочными данные работы¹¹³, показали^{114, 115}, что конденсация гидросиламинов с нитрозосоединениями в щелочной среде дает смесь *цис*- и *транс*-азоксиаренов, в то время как в нейтральных условиях образуется лишь *транс*-изомер.

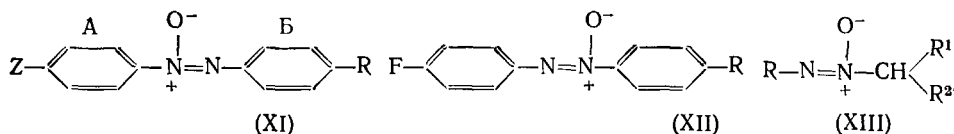


Правильность структурных отнесений для пар изомеров подтвердилась¹¹⁶⁻¹¹⁸, но сам факт влияния рН среды не получил пока хорошего объяснения¹¹⁹.

Алифатические *цис*-азоксисоединения можно получить в смеси с *транс*-изомерами при термоллизе или кислотного-каталитическом раскрытии оксадиазиридинового кольца^{106, 107}. Любопытно также наблюдение, что азоксидирование *транс*(*Z*)-азоизопропана дает наряду с *транс*-изомером и некоторое количество *цис*(*E*)-азоксипроизводного¹⁰⁷.

Ациклические *цис*-азоксисоединения представляют собой нестабильные вещества, которые при обычных или слегка повышенных температурах превращаются в *транс*-изомеры. Механизм этого превращения неясен, но, видимо, аналогичен *цис-транс*-изомеризации азосоединений^{87, 98}. Неустойчивость *цис*-азоксисоединений связана только с их легкой конверсией в *транс*-изомеры, а не с потерей функциональности. Каркасные азоксисоединения, в которых *цис-транс*-переход невозможен, проявляют высокую стабильность¹²⁰ и могут быть получены различными методами — окислением связи N=N, взаимодействием вицинальных азотсодержащих групп и т. д. Для идентификации *цис*-азоксисоединений теперь имеются надежные методы, которые позволили исправить отдельные ошибочные отнесения к *цис*-ряду^{20, 101, 121}; тем не менее ациклические *цис*-азоксисоединения остаются малоисследованными.

Третий вид изомерии — изомерия положения атома кислорода при N(1) или N(2) — является следствием асимметрии азоксигруппы. Так, в азоксибензоле (XI) ($Z=R=H$) кольцо А дезактивировано по отношению к электрофильным реакциям; кольцо Б, напротив, легко бромруется, нитруется и т. д.^{61–64, 68, 69}, причем в дистальном положении азоксигруппа действует как *орто-пара*-ориентат, в проксимальном — как *мета*-ориентат. Передача электронных эффектов по цепи сопряжения в соединениях (XI), $Z=F$, и (XII), определенная по химическому сдвигу сигнала ^{19}F в ЯМР-спектрах, осуществляется с различными трансмиссионными факторами и подтверждает анизотропию поляризуемости π -системы азоксигруппы^{112, 122}. В алифатических соединениях (XIII) группа R в дистальном положении склонна к гомолитическому отщеплению¹²³, а группа RR^1CH в проксимальном положении может быть функционализирована, например через соответствующий карбанион, и далее подвергнута классическим реакциям присоединения, дегидратации и т. д.⁸⁰.



Задачи синтеза веществ с определенными свойствами диктуют необходимость решения вопроса о месте фиксации кислорода в азоксисоединениях. При этом методы ИК- и УФ-спектроскопии едва ли окажутся полезными. В алифатической серии структурные отнесения *транс*-изомеров базируются на классической работе Фримена¹⁰⁴ с применением ПМР-спектроскопии; для *цис*-изомеров могут оказаться полезными систематические данные работы¹²⁴, см. также^{107, 119}. В случае азоксиаренов химические сдвиги протонов в *о*- и *п*-положениях, а также сигналы метильных групп в *п*-положениях (например в азокситолуоле) различаются вследствие дистальной и проксимальной ориентации арильных заместителей^{53, 95, 125}. Более плодотворно применение ПМР-спектроскопии с использованием сдвиг-реагентов^{53, 54, 126–128}. Масс-спектрометрические данные пока немногочисленны^{125, 129–134}.

В настоящий момент можно наметить некоторые подходы к решению проблемы: во-первых, поиск новых направленных методов синтеза,

не требующих структурных доказательств для каждого индивидуального соединения; во-вторых, выявление общих закономерностей реакций получения с целью унификации методов разделения и идентификации изомеров. Объединяя все эти задачи, исследователи разрабатывают методы наиболее простого и быстрого определения структуры, о чем свидетельствуют цитированные выше работы по спектральным исследованиям.

IV. ОКИСЛЕНИЕ АЗО- И ГИДРАЗСОЕДИНЕНИЙ

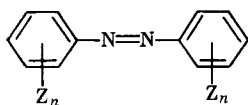
Окисление азосоединений надкислотами является препаративно наиболее удобным способом введения азоксигруппы. Начиная с работ Анджели^{135–139}, этот способ неоднократно применялся многими авторами (обзоры ранних работ см. в^{68, 69, 140}). Реакция равно применима к ароматической и алифатической сериям, а окисление *цис*- и *транс*-азосоединений идет с сохранением геометрии связи $N=N$ ^{63, 95, 106}. Наиболее полно изучено окисление азоаренов; значительное место в объяснении механизма этого процесса занимают работы Баджера и сотр.^{111, 111, 112}. Было показано, что окисление азобензолов^{111, 141} и других азоаренов¹⁴² надбензойной кислотой является бимолекулярной реакцией, скорость которой возрастает с увеличением электронной плотности на атомах азота. Введение электронодонорных заместителей увеличивает, а электроноакцепторных — уменьшает скорость окисления, причем константа скорости хорошо коррелирует с σ -константами Гаммета¹⁴¹ (из-за некоторого выпадения точек для *n*-NO₂ и *n*-MeO лучшая корреляция достигается с σ^* -константами¹⁴³). Окисление *цис*-азобензола протекает в 50—60 раз быстрее, нежели *транс*-изомера, и отношение $\lg(k_{\text{цис}}/k_{\text{транс}})$ довольно постоянно в интервале 20—30°. Баджер и сотр. объяснили это тем, что молекула *транс*-азобензола планарна, и возможна делокализация электронов по всей цепи сопряжения. В *цис*-изомере из-за стерического взаимодействия фенильных групп они выведены на 56° из плоскости азогруппы, и копланарность системы нарушена¹¹¹ (см. также^{95, 112}). Это приводит к уменьшению сопряжения, локализации электронной плотности на соседних атомах азота и, как следствие, к увеличению скорости взаимодействия с электрофилом — надкислотой^{111 *}.

Влияние двух заместителей, находящихся в *m*- и *p*-положениях азобензола, на скорость окисления соответствует ожидаемому на основе суммы их σ -констант. Окисление 1-фенил-2-(2-нафтил)диазена дает смесь изомерных азоксиаренов в пропорции, соответствующей отношению констант скоростей окисления индивидуальных азобензола и 2,2'-азонафталена¹⁴².

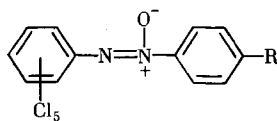
Вывод об электрофильном механизме окисления связи $N=N$ надкислотами получил экспериментальную поддержку во многих последующих работах. Так, азобензолы ** (XIV) не окислялись обычно применяемыми надкислотами (надмуравьиной, надуксусной, надбензойной) и лишь трифторнадуксусная кислота превращала их в азоксибензолы. Аналогично соединение (XV)¹²⁵ получается при действии этого окислителя, в то время как другие окислительные агенты образуют его медленно и лишь при повышенных температурах.

* Разница теплот образования *цис*- и *транс*-изомеров азобензола, составляющая ~10 ккал¹⁴⁴, вносит дополнительный вклад в свободную энергию активации и объясняет увеличение скорости окисления для *цис*-изомера. Соответствующая величина для стильбена мала (3,0 ккал)¹⁴⁵, что находит отражение в незначительном различии скоростей эпексидирования его *цис*- и *транс*-изомеров^{146, 147}.

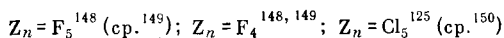
** Здесь, как и везде в данном обзоре, подразумевается *транс*-конфигурация азозосоединений, если не оговорено особо.



(XIV)

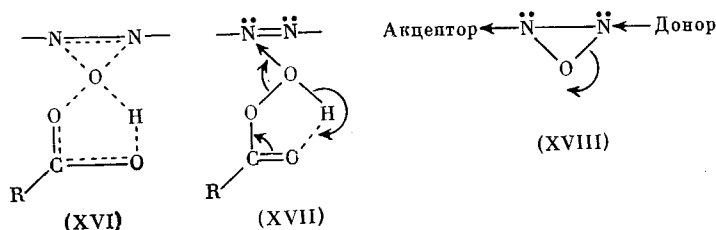


(XV)



Так как окислительная способность надкислоты симбатна pK_a соответствующей ей кислоты (ацилокси-анион сильной кислоты более стабилен и является хорошо уходящей группой), то среди всех надкислот CF_3COOH является наиболее мощным окислителем¹⁵¹. Потребность в ее использовании возникает вследствие обеднения электронами связи $N=N$.

Все эти факты логично приводят к вопросу, включает ли окисление азосоединений спироциклическое переходное состояние (XVI), аналогичное предложенному Бартлеттом для окисления $C=C$ -связи¹⁵¹⁻¹⁵⁴, или реакция идет путем прямого переноса электрофильного кислорода на атом азота (XVII)^{96, 154, 155}.



Вывод об асимметрии присоединения к связи $N=N$, видимо, следует из работы¹⁴², в которой показано, что при окислении азосоединений с различными радикалами образуется смесь двух изомеров в пропорции, соответствующей их донорному влиянию. Если переходное состояние имеет симметричное строение (XVI), то превращение его в конечные продукты через (XVIII) приведет к соотношению изомеров, обратно пропорциональному их донорному влиянию. Эта мысль была развита в работе⁹⁶.

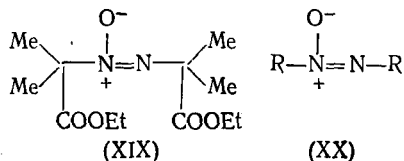
Предположение о симметричной структуре переходного состояния (XVI) и, как следствие, о возможности образования оксадиазиридинов, опровергнуто также исследованием окисления *цис*-азоаренов⁹⁵. В алифатическом ряду, где стабильность оксадиазиридинов достаточно велика для их идентификации^{81, 101, 107}, низкотемпературное окисление *азо*-*трет*-бутана, например, дает сразу азокисоединение, что было доказано методом ИК-спектроскопии⁸¹ (см. также¹⁰⁷).

В настоящий момент вопрос о строении переходного состояния при окислении связи $N=N$ надкислотами следует считать решенным в пользу несимметричной структуры. Сравнение констант скоростей окисления стильбенов^{146, 147, 151} и азобензолов^{141, 141} показывает, что последние окисляются на порядок быстрее. Возможно, это также является некоторым доказательством предпочтительности взаимодействия электрофильного кислорода со свободной электронной парой, а не с π -электронной системой. Электрофильное окисление различных гетероатомов (N, P, S) рассматривалось в ряде работ^{154, 155} и, как показывает анализ имеющихся данных, обычно протекает быстрее, нежели эпоксидирование. В полном соответствии с этим найдено^{156, 157}, что окисление соеди-

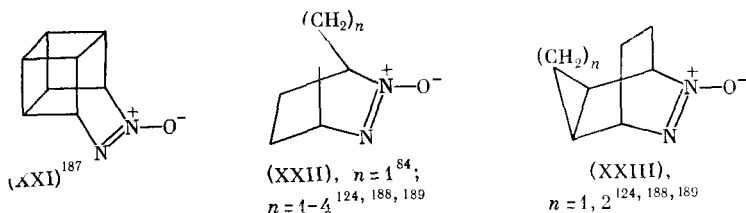
нений со структурным звеном $C=C-N=N$ или $C=C-C-N=N$ приводит к азоксидированию, а не к образованию α -окисей.

Реакция окисления связи $N=N$ надкислотами широко используется на практике, в особенности для получения азоксиаренов (см. обзоры ^{61-64, 68, 69, 74-76, 140}, уже цитированные выше примеры, а также работы ¹⁵⁸⁻¹⁷⁸).

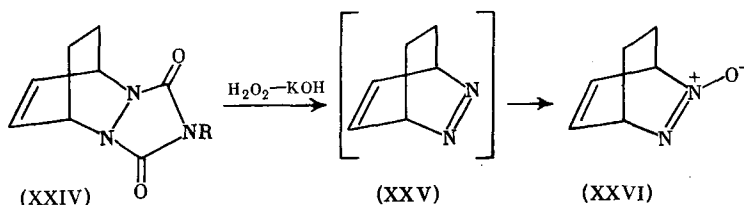
Значительно меньше азоксидирование применяли в алифатической серии. Так, Астон и Паркер ¹⁷⁹ впервые получили дитретичное азоксисоединение (XIX) действием смеси $H_2O_2 + MeCOOH$ на азосоединение.



В дальнейшем было показано, что эта окислительная смесь иногда непригодна для получения дипервичных и дивторичных азоксисоединений, так как катализируемое уксусной кислотой превращение исходных азоалканов в гидразоны протекает быстрее, нежели азоксидирование. Трудность удалось преодолеть использованием ароматических надкислот, например, надбензойной; при этом с хорошим выходом получены соответствующие азоксисоединения (XX) ($R=Me$, *n*-Pr, *изо*-Pr, $PhCH_2$) ^{3, 4}. То, что смесь $MeCOOH + H_2O_2$ неэквивалентна $MeCOOOH$, не раз отмечалось ¹⁵¹. Применение первой создает избыточную кислотность среды из-за высокой концентрации $MeCOOH$ в начале реакции и медленной стадии установления равновесия с надкислотой. Поэтому неудивительно, что азоизобутан (XX), $R=iso-Bu$ (дивторичный азоалкан) гладко окислялся под действием $MeCOOOH$ ¹⁰⁴. Очевидно, что для окисления дитретичных и дивторичных азоалканов хорошо применимы как надуксусная, так и надбензойные кислоты. Для окисления дипервичных азоалканов, например, азобутана и, в особенности, соединений типа ω -азотолуола, где облегчена возможность прототропного превращения в гидразоны, необходимо применение надкислот ароматического ряда ^{104, 150}. Применение трифторнадуксусной кислоты может осложниться ее вторичными реакциями с азоксиалканами ^{81, 181, 182}. Известны соединения, в которых структурное звено $N=N(O)$ — является частью ароматической системы (см., например, обзоры ¹⁸³⁻¹⁸⁵). В 1962 г. Фримен получил также несколько Δ^2 -пиразолин-N-оксидов ¹⁸⁶, изомерных азоксисоединениям. И все же легкость, с которой окисляются циклические азосоединения, давая каркасные азоксиалканы (XXI) — (XXIII), и высокая термическая стабильность последних были восприняты с некоторым удивлением.



Для получения азоксиалканов (XXI) — (XXIII), а также некоторых других, например, (XXVI), использовано окисление би- и полициклических триазолиндионов перекисью водорода в щелочной среде ^{120, 188-190}

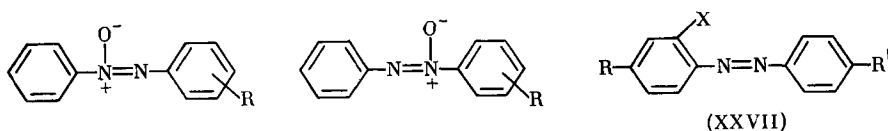


Сходный синтетический прием — снятие защиты с одновременным окислением — был использован ранее для получения 3-алкилдиазирин-ов^{191, 192}, так как последние не окисляются далее в соответствующие азоксисоединения¹⁹³ (см. также¹²⁰). Однако азосоединение (XXV), которое могло бы быть предшественником соединения (XXVI), чрезвычайно нестабильно (период полураспада при $-78^\circ \leq 30 \text{ сек}$), в то время как превращение (XXIV) \rightarrow (XXVI) протекает при гораздо более высоких температурах ($80-100^\circ$). Очевидно, азоксидирование в щелочной среде включает иную последовательность, нежели (XXIV) \rightarrow (XXV) \rightarrow (XXVI) (см. ^{120, 124}).

Помимо триазилиндионов, окислению могут подвергаться и другие предшественники азосоединений, например, диалкил- или диарилгидразины. *симм*-Дизамещенные гидразины окисляются уже при хранении на воздухе; разнообразные окислители, включая H_2O_2 , используются для их превращения в азосоединения¹⁹⁴⁻¹⁹⁶. Поэтому естественно, что азоксиарены получают одностадийным окислением гидразобензолов избытком надкислоты^{197, 198}. Интересно, что при соотношении реагентов 1:1 наряду с азосоединением может образоваться и азоксипроизводное¹⁹⁸, видимо, из-за соизмеримости скоростей окисления групп $\text{NH}-\text{NH}$ и $\text{N}=\text{N}$.

Серьезным препятствием для более интенсивного синтетического использования окисления азосоединений или их предшественников является образование изомеров с различным положением N-оксидного кислорода. Уже в 1911 г. Анджели констатировал, что окисление 3-нитро- и 4-нитроазобензолов не дает индивидуальных веществ^{136, 137}; этот вывод был подтвержден позднее^{99, 171-173, 197}.

В обзорах^{68, 69}, систематизирующих ранние данные, и в многочисленных работах итальянских химиков^{136-139, 158-173} приводятся десятки примеров образования смеси азоксиаренов при окислении азобензолов надкислотами, отсутствие количественной оценки изомерного состава сильно снижает значение этих работ. Благодаря кинетическим измерениям скоростей окисления азосоединений, казалось бы, наметилась возможность оценки соотношения изомеров исходя из σ -констант заместителей в азобензолах^{141, 142} (см. также⁹⁸). Однако Ризалити^{172, 173} нашел, что хотя электроноакцепторные группы и направляют окисление преимущественно в дистальное положение, но линейной зависимости между количественным соотношением изомеров и σ -константами нет.

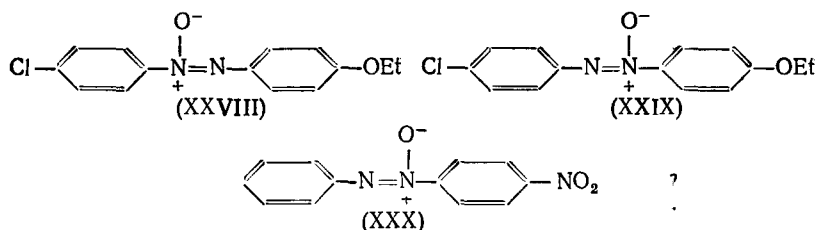


$\text{R} = m\text{- и } p\text{-NO}_2, \text{SO}_2\text{Ar}, \text{NHAc}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$

Для дизамещенных азобензолов картина усложняется. Так, в работах^{54, 199, 200} показано, что при окислении соединений (XXVII), $\text{X}=\text{H}$,

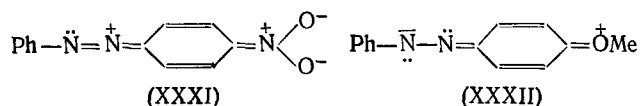
заместители R и R' = H, Me, MeO, COOR, Cl, взятые в различных комбинациях, почти не изменяют стандартное соотношение изомерных азоксибензолов (1 : 1). Эти данные для своего объяснения требуют привлечения более тонких особенностей азогруппы и приводят к довольно сложной картине. Во-первых, авторы сообщений^{54, 199, 200} работали со смесью H₂O₂—MeCOOH—(H₂SO₄) *, а кинетические опыты проведены с надбензойной кислотой^{96, 141, 142}, причем Баджер¹¹¹ особо подчеркнул, что надбензойная кислота не содержала даже примеси бензойной кислоты. Очевидно, что при наличии более сильных кислот, чем гидроперекиси ацилов, протонируется (и, следовательно, блокируется) именно тот атом азота несимметрично замещенного азоарена, который должен предпочтительно азоксидироваться. Сумма этих эффектов приводит к усредненному соотношению изомеров. В пользу такого предположения свидетельствует тот факт, что *трет*-бутилгидроперекись в присутствии хелата Mo^{VI}-дипивалоилметан окисляет 4-метоксиазобензол исключительно до одного изомера¹³³; механизм действия этого окислителя аналогичен механизму электрофильного окисления надкислотами, но реакция не осложняется протонированием. В то же время надуксусная и надбензойная кислоты приводят к смеси азоксисоединений.

Имеются и другие наблюдения, которые могут быть истолкованы с этих позиций. Так, окисление 4-метокси-4'-хлоразобензола перекисью водорода в 100%-ной уксусной кислоте дает соединение (XXVIII), в то время как в 80%-ной CH₃COOH образуется изомер (XXIX)²⁰¹.



Аналогично, окисление 4-нитроазобензола 30%-ной H₂O₂ в AcOH дает смесь с преобладанием α-изомера (в терминологии Анджели) (XXX), в то время как безводная перекись водорода в AcOH дает преимущественно β-изомер⁹⁹.

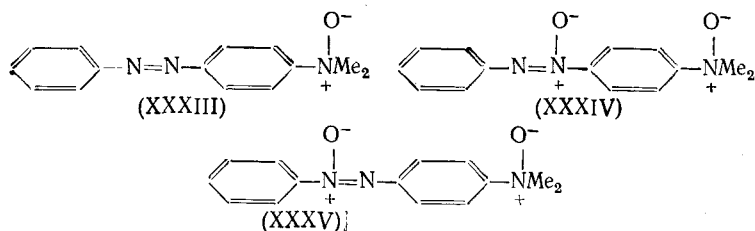
Во-вторых, наличие в *пара*-положении групп, подобных NO₂ и MeO, приводит к значительному вкладу граничных структур (XXXI) и (XXXII) в основное состояние замещенного азобензола. Как видно, нитрогруппа дезактивирует оба атома азота, но дистальный атом в значительно меньшей степени; метоксигруппа активирует оба положения, но дистальное в большей степени. В соответствии с этим при азоксидировании *n*-нитро и *n*-метоксипроизводных (XXXI) и (XXXII) дистальный изомер преобладает в обоих случаях¹³³.



Сложность учета всех этих факторов хорошо иллюстрируется на примере окисления *n*-диметиламиноазобензола. Начиная с работы Анд-

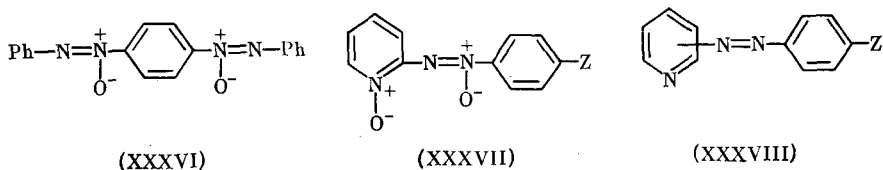
* При получении азоксиаренов иногда используют смесь H₂O₂—MeCOOH с добавлением небольших количеств серной кислоты, не выделяя надуксусную кислоту перергонкой.

жели в 1915 г., когда продуктам моно- и диокисления он приписал строение (XXXIII) и (XXXIV)^{68, 202}, периодически предпринимаются попытки объяснить ход реакций с использованием новых достижений электронной теории строения и приборной техники²⁰³⁻²⁰⁷.



Если строение первого продукта окисления (XXXIII) ныне не вызывает сомнений, то в отношении продукта диокисления, который может иметь строение (XXXIV)^{68, 202, 205, 207} или (XXXV)^{204, 206}, мнения исследователей разделились.

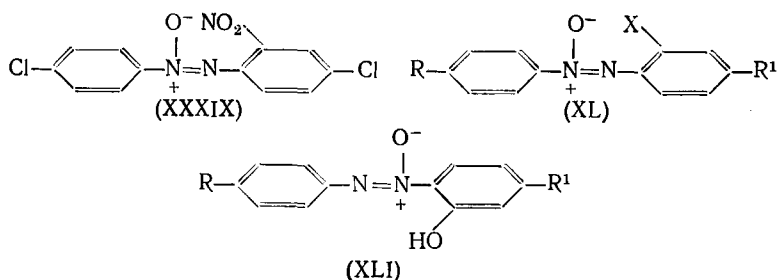
Расхождение мнений относительно ориентирующего действия диметиламинооксидной группы распространяется и на другие случаи. Азокси-группа является электронным аналогом группы $\text{Me}_2\text{N}^+\text{O}^-$, и так как продукту диокисления диметиламиноазобензола Анджели приписал строение (XXXIV), то и для продукта диокисления бис-азобензола он отставивал формулу (XXXVI)^{208, 209}.



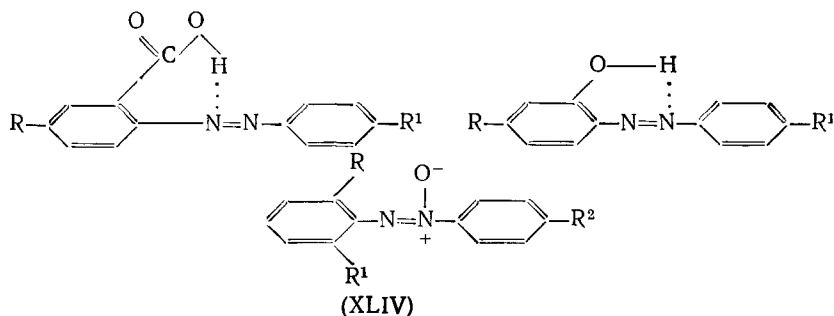
По мнению других исследователей, диметиламинооксидная группа как ориентант направляет окисление в дистальное положение. Поэтому ее аналоги, например, пиридиноксидная группа, действуют сходно, и азоарены (XXXVIII) ($Z = \text{H}$ ²¹⁰⁻²¹⁴, NO_2 ²¹⁵), в которых первым окисляется азот в пиридиновом кольце, дают азоксипроизводные (XXXVII).

Интересно конкурентное участие атомов азота при окислении надкислотами соединения (XXXVIII) ($Z = \text{NMe}_2$). Вначале окисляется азот группы NMe_2 , затем пиридинового кольца, а связь $\text{N}=\text{N}$ при этом не затрагивается²¹⁶. Некоторые примеры конкурентных процессов окисления рассмотрены в обзоре⁶⁹.

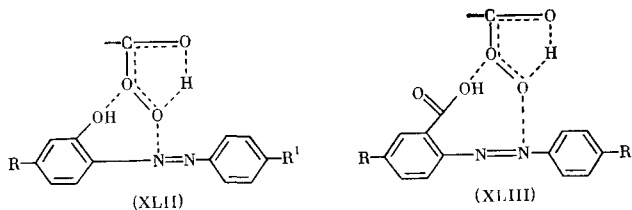
Важной закономерностью в процессах окисления азоаренов является сильное влияние орто-замещения на положение N-оксидного атома кислорода. Впервые влияние орто-заместителя (OH , COOMe , OSOPh) на ход окисления азоаренов исследовали Бигиави с сотр.¹⁵⁹⁻¹⁶³, но не получили однозначного результата. Более определенными в этом отношении явились работы^{54, 197, 217, 218}. Было показано, например, что азоксибензолы (XXXIX), (XL), (XLI) образуются в качестве единственных продуктов при окислении соответствующих азобензолов.



Эти, казалось бы, малосовместимые данные получили свое объяснение и развитие в работе⁵⁴. Было найдено, что азобензолы при наличии *орто*-заместителя $\text{X}=\text{Me}$, MeO , Cl , COOMe , COOH в одной из арильных групп, вне зависимости от характера R и R^1 , предпочтительно образуют изомер (XL) с дистальной фиксацией атома кислорода по отношению к этой группе. Селективность (величина, определяемая как соотношение образующихся изомеров с дистальной и проксимальной фиксацией кислородного атома) меняется для различных X , и хотя эффективный объем группы COOMe больше, чем COOH , селективность процесса при наличии COOH выше, чем в случае COOMe . Еще удивительнее действие *о*-ОН-группы, которая вызывала полную переориентацию положения кислорода в сторону проксимального изомера (XLI). Все эти факты авторы работы⁵⁴ (см. также²¹⁷) объяснили тем, что действие *орто*-заместителя в общем связано с экранированием соседнего атома азота. Введение же специфических заместителей (COOH , HO), способных к образованию водородной связи с $\text{N}=\text{N}$ -группой, приводит к увеличению селективности β -окисления (для COOH) или, напротив, к полной переориентации (для OH -группы)*.



* Другим объяснением ориентирующего действия гидроксилсодержащих заместителей может быть ускорение азоксидирования связи $\text{N}=\text{N}$ в проксимальном (для OH -группы) или дистальном (для COOH) положении в результате дополнительной стабилизации переходного комплекса (XLII) или (XLIII) соответственно.

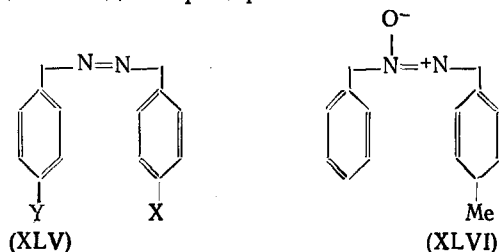


Образование водородной связи облегчает уход аниона. Примеры ускорения реакций соседними группами, а также следствия водородного связывания при эпексидировании аллиловых спиртов, *орто*-аллилфенолов и т. д. хорошо известны²¹⁹⁻²²¹.

Протонирование дистального атома азота (и, следовательно, его дезактивация по отношению к окислению) создает беспрецедентную ситуацию, когда группа в *орто*-положении направляет окисление в проксимальное положение^{54, 217}. Естественно поэтому, что окисление 2-окси-2'-алкилазоаренов дает исключительно один изомер²¹⁷.

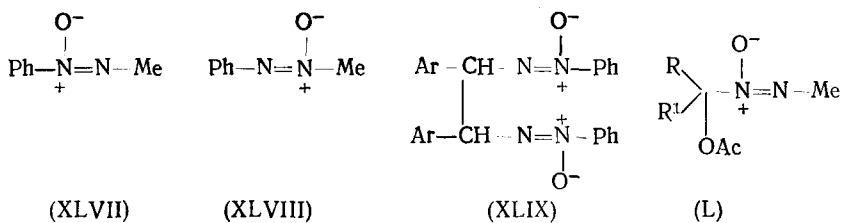
При наличии двух заместителей в положениях 2 и 6 фенильной группы их ориентирующее действие значительно усиливается, и окисление таких азосоединений надкислотами^{167, 222} или смесью $\text{CrO}_3\text{—HNO}_3$ ^{223, 224} приводит к одному дистальному изомеру (XLIV).

При окислении *цис*-азоарена (XLV), $\text{Y}=\text{H}$, $\text{X}=\text{Me}$ удалось выделить лишь один изомер (XLVI). Показано, однако, что в действительности образуются оба изомера, но азоксисоединение с проксимальной ориентацией кислорода по отношению к толильной группе гораздо легче превращается в соответствующий *транс*-изомер, нежели (XLVI), и поэтому его не удалось идентифицировать⁹⁵.



При окислении соединений (XLV) ($\text{Y}=\text{F}$, $\text{X}=\text{Me}$, MeO , CF_3) также получили один изомер; высказано предположение о проксимальном положении атома кислорода по отношению к фторсодержащему арилу¹¹². В случае *цис*-азоаренов (XLV), $\text{Y}=\text{H}$, $\text{X}=\text{Cl}$, Br , выделили лишь одно *цис*-азоксисоединение, но структура его не определена⁹⁵.

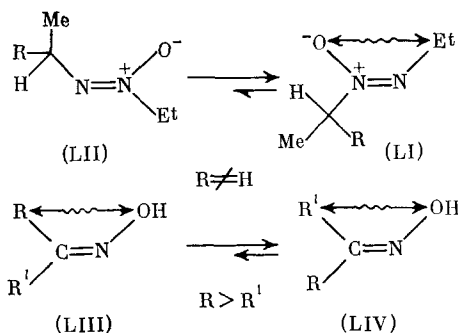
Вопрос о месте фиксации кислорода при окислении жирноароматических азосоединений и несимметричных азоалканов надкислотами систематически не исследовался; имеется всего лишь несколько наблюдений. Окисление метилфенилдиазена дает преимущественно азоксисоединение (XLVII) с небольшой примесью изомера (XLVIII)¹⁰⁴ *. Аналогично азоксисоединение (XLIX) получено при окислении *бис*-азосоединения¹²¹, и место фиксации кислорода согласуется с уже цитированными данными Фримена¹⁰⁴ о преимущественном образовании соединения (XLVII) по сравнению с (XLVIII)



При окислении α -ацетоксиазоалканов образуются азоксисоединения (L) ($\text{R}=\text{R}'=\text{Me}$; $\text{R}, \text{R}'=(\text{CH}_2)_5$)²²⁶, хотя в природных продуктах макрозамина²⁻⁴ и сайказине^{9, 12, 13, 21}, содержащих агликон метилазоксиметанол, атом кислорода фиксирован в проксимальном положении по отношению к метильной группе, а не в дистальном, как в соединениях

* Заметим попутно, что окисление фенилазоформамида дает $\text{PhN}(\text{O})=\text{NCONH}_2$ ^{48, 225}, т. е. кислород также фиксируется при азоте арильной группы.

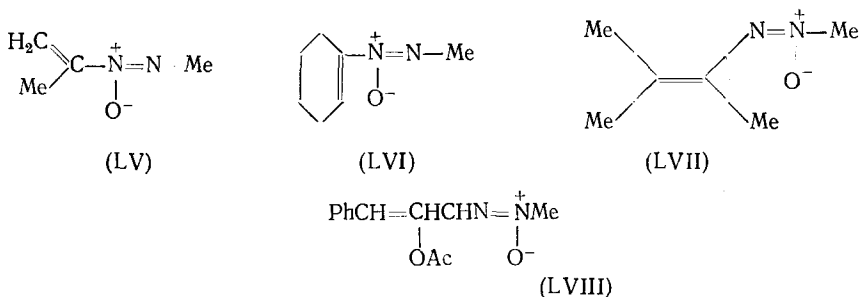
(XLVII) и (L). В связи с этим следует упомянуть, что фотооблучение (254 нм) в гексане азоксиалканов (LI) или (LII) приводит к стационарной смеси двух изомеров в соотношении (LI) : (LII) = 1,28²²⁷, что отражает меньшие стерические взаимодействия алкильной группы с атомом кислорода в соединении (LI), по сравнению (LII).



Аналогично этому в случае кетоксимов (LIII) и (LIV) предпочтительна Z-конфигурация (LIV)²²⁸.

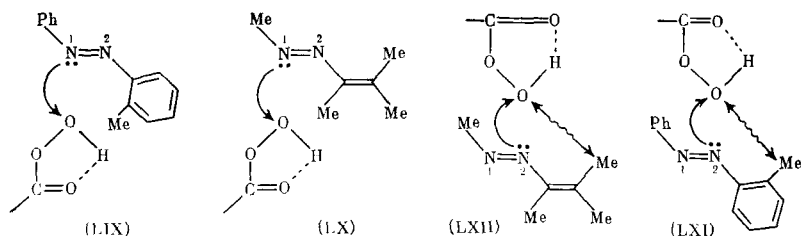
Вопрос об устойчивости изомерных азоксиалканов при несимметричном замещении у атомов N(1) и N(2), возникающий при изучении их фотопревращений и раскрытия оксадиазиридинового кольца, обсуждается в работе¹⁰⁷.

Природные антибиотики и канцерогены элайомицин^{5,6} и LL-BH872 α ¹⁸⁻²⁰ являются α, β -ненасыщенными азоксисоединениями, поэтому несколько работ посвящено окислению модельных соединений со структурными элементами $\text{N}=\text{N}-\text{C}=\text{C}$ и $\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{C}=\text{C}$. Были получены соответствующие азоксисоединения (LV) — (LVII)¹⁵⁶ и (LVIII)¹⁵⁷, но региоселективность процесса окисления авторы не обсуждали.

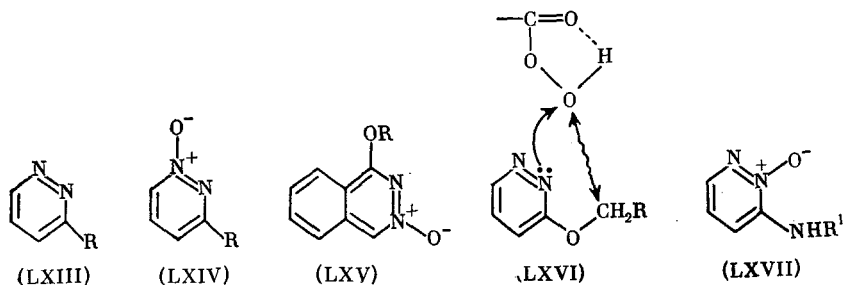


Все эти данные об окислении алифатических и жирноароматических азосоединений не проясняют вопроса, какие факторы определяют атаку кислородом того или иного атома азота связи $\text{N}=\text{N}$ — индукционные, резонансные или пространственные эффекты заместителей. И все же, видимо, многие экспериментальные данные об изомерном составе азоксисоединений можно объяснить, предположив, что место фиксации кислорода при азоксидировании определяется кинетическими параметрами неравновесной реакции и в сильной степени подвержено стерическому действию групп, расположенных при связи $\text{N}=\text{N}$. Дистальные группы оказывают слабое влияние при подходе электрофильного кислорода (см. (LIX), (LX)); влияние близлежащей группы более существенно (см. (LXI), (LXII)), и в процессе окисления нижеприведенных азосое-

динений, кислород фиксируется при N(1).

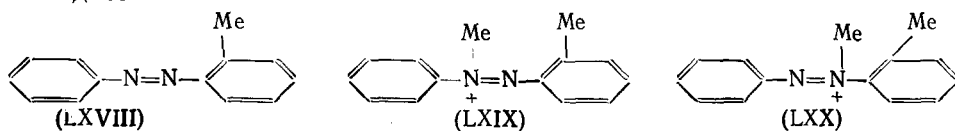


Данные по окислению 3-замещенных пиридазинов (LXIII)^{185, 229} подтверждают сильное влияние заместителя на ход окисления. Например, при R=Me получается смесь N-1- и N-2-оксидов^{185, 229, 230}, а при R=MeO, EtO, PrO, C₆H₅CH₂O^{185, 229-233} — только N-1-оксиды (LXIV). При окислении 1-алкоксифталазинов образуются N-3-оксиды (LXV)^{229, 234, 235}.



Структура (LXVI) не реализуется (ср. (LXI), (LXII)^{54, 197, 217}). Из соединений (LXIII), R=NH₂^{185, 229, 236-239} или R=NHR^{185, 229, 240} получается исключительно 2-оксид (LXVII), и аналогия с проксимальным ориентирующим действием *орто*-ОН-группы при окислении азоаренов^{54, 217} очевидна.

Реакцию азоксилирования интересно сравнить с другими процессами электрофильного присоединения к связи N=N. Так, Фергюссон²⁴¹ изучил кватернизацию азоаренов метилфторсульфатом и нашел, что азоарен (LXVIII) образует смесь изомеров (LXIX) и (LXX). При азоксилировании, как уже известно, дистальный изомер значительно преобладает⁵⁴.

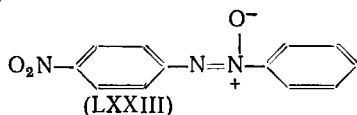
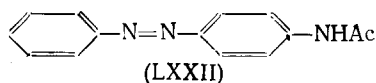
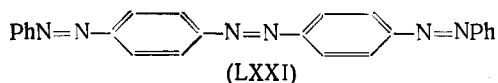


Это можно объяснить тем, что кватернизация является равновесной реакцией и приводит к соотношению, определяемому термодинамикой процесса, в то время как азоксилирование необратимо, и конечное соотношение изомеров отражает результат кинетически контролируемой реакции. О сравнительном изучении стерических факторов в реакции окисления и кватернизации пиридинов см.²⁴²

Неравновесный характер азоксилирования подтверждается на опыте. Например, окисление метилфенилдиазена дает изомер (XLVII)¹⁰⁴, который при фотолизе превращается в изомер (XLVIII)¹⁰¹. Так как при фотооблучении азоксисоединений, видимо, достигаются условия равновесия, а вещество (XLVIII) не удастся превратить в (XLVII)¹⁰¹, изомер

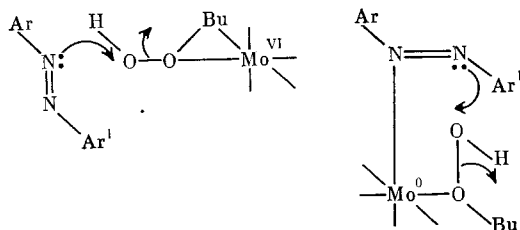
(XLVIII) очевидно является термодинамически более устойчивым, чем изомер (XLVII).

Помимо трудностей идентификации структурных изомеров, надкислотный метод имеет еще один недостаток, связанный с действием надкислоты на другие функциональные группы. Так, при окислении 4-аминоазобензола в первую очередь затрагивается аминогруппа и получается *трис*-азобензол (LXXI)²⁴³. Последний может окисляться дальше, давая моноазокси-*бис*-азобензол и *трис*-азоксибензол^{243, 244}.



Ацильная защита аминогруппы в соединении (LXXII) благоприятствует «нормальному» окислению связи $\text{N}=\text{N}$ с образованием проксимального и дистального изомеров²⁴³, но в этом случае побочно образуется нитроазоксиарен (LXXIII) из-за гидролиза амидной связи^{169, 170, 245}. Несколько примеров вторичных реакций при азоксидировании рассмотрены на стр. 306, а более полно они даны в обзоре⁶⁹.

Помимо надкислот, для азоксидирования связи $\text{N}=\text{N}$ эпизодически использовались и другие реагенты. Любопытным вариантом надкислотного метода является окисление азосоединений гидроперекисями алкилов в присутствии комплексов переходных металлов¹³³. Координация с переходными металлами вызывает поляризацию связи $\text{O}-\text{O}$, и гидроперекиси, обычно подвергающиеся гомолизу по этой связи, становятся источниками электрофильного кислорода^{153, 246-249}. Комплексы $\text{Mo}^{\text{VI}}[\text{MoO}_2(\text{дипивалоилметан})_2]$ или $\text{Mo}^0[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ с *трет*-бутилгидроперекисью окисляют замещенные азобензолы в азоксисоединения, а комплексы V^{IV} , Mn^{III} , Co^{II} , способствующие гомолитическому распаду *трет*- BuOOH , оказались инертны¹³³ (о принципах подбора переходного металла см.²⁴⁹). Предложены два различных типа переходного состояния, учитывающие селективность в фиксации кислорода при $\text{N}=\text{N}$ -связи для комплекса Mo^{VI} и статистическое распределение изомеров для Mo^0 .



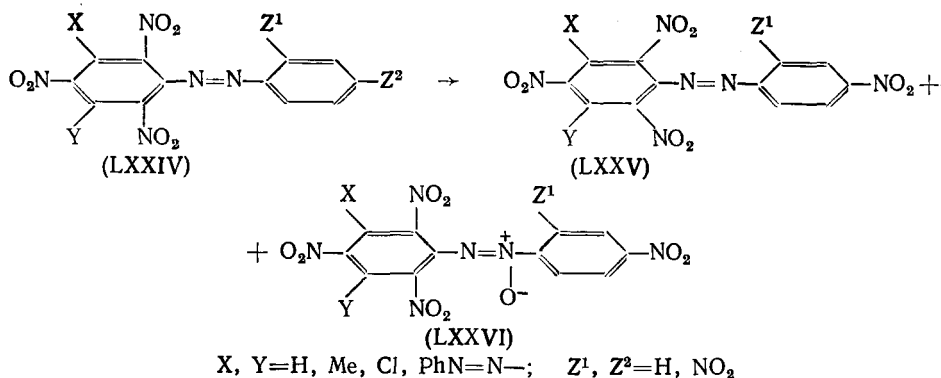
Участие переходных металлов и мягкие условия реакции сближают эти процессы с происходящими в живых организмах. Наряду с окислением диацетилгидразинов в азоксиалканы, протекающем минуя стадию азосоединений^{120, 124}, а также с фиксацией кислорода гидразильными радикалами²⁵⁰ показывает множественность путей образования $\text{N}=\text{N}(\text{O})$ -группы в условиях, близких к биологическим. Азоксисоединения²⁻²¹ и образующиеся при микробиологическом или фотохимическом окислении аминов²⁵¹⁻²⁵³, могут получаться не только классической реакцией $\text{RNO} + \text{RNHOH}$, но и прямым микросоматическим окислением азо- и гидр-

азогрупп N-оксидазой. Обнаружение известных канцерогенов и мутагенов — азоксиметана и метилазоксиметанола в продуктах метаболизма 1,2-диметилгидразина с очевидностью доказывает подобную точку зрения^{254, 255}. Общие вопросы биогенетических соотношений в ряду азотсодержащих функциональных групп рассмотрены в работах^{17, 22}.

Впервые об азоксидировании связи N=N при нитровании азобензолов сообщил Петриев²⁵⁶, и это наблюдение подтверждено последующими работами^{223, 224, 257–261}. Нормально процесс нитрования сопровождается образованием *n*-изомера, но если оба положения блокированы, как в 4,4'-дихлор-^{257, 260} или 4,4'-динитроазобензоле²⁵⁹, то наряду с продуктами нитрования в *орто*-положение образуется азоксипроизводное.

Сообщалось также о получении 2,4,3'-тринитроазоксibenзола при нитровании азобензола²⁵⁸ (ср.²²³; обзор ранних работ по нитрованию азо- и азоксиаренов, см.²⁵⁹). В алифатической серии окисление азотной кислотой было использовано для получения азоксициклогексана из азоциклогексана³, но дало отрицательный результат для 1-азогептана и 2-азопропана⁴. При действии азотной кислоты на ментилгидразон ментона²⁶² получен азоксиментан²⁶².

Подробное исследование^{223, 224} показало, что нитрование азоаренов (LXXIV) с различными агентами (98%-ный HNO₃, HNO₃—H₂SO₄, HNO₃—CrO₃) приводит к продуктам моно- и динитрования (LXXV), а также азоксипроизводным (LXXVI).



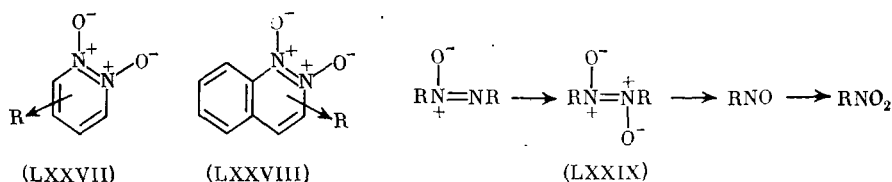
Авторы работ^{223, 224} обнаружили несколько интересных закономерностей: 1) в процессах окисления образуются азоксисоединения (LXXVI) с дистальной фиксацией кислорода по отношению к пикрильной группе; 2) азосоединения (LXXIV) (Z¹=NO₂, Z²=H, NO₂) не дают совсем азоксисоединений или дают их с большим трудом, под действием наиболее сильного окислителя (CrO₃+HNO₃); 3) накопление электроотрицательных заместителей в пикрильном ядре соединений (LXXIV) (X, Y=Cl) затрудняет образование азоксисоединений.

Как видно, закономерности здесь те же, что и при электрофильном окислении азоаренов надкислотами, в частности: сильное проявление ориентирующего эффекта *орто*-заместителя, замедление окисления при наличии 2,2'-заместителей, дистальное ориентирующее действие акцепторных групп при связи N=N, потребность в более «электрофильном» окислителе при накоплении электроотрицательных заместителей при N=N-связи. Все это, видимо, свидетельствует об электрофильном механизме переноса кислорода на азогруппу.

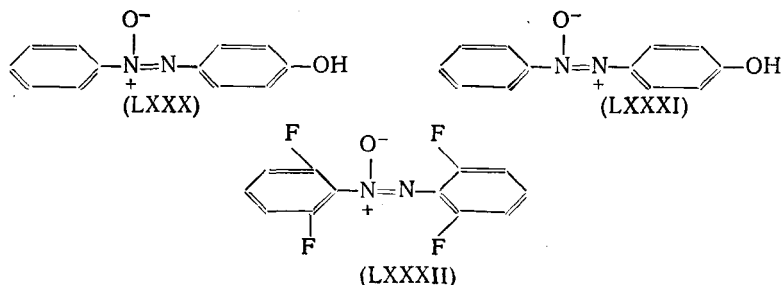
Образование азоксисоединений наблюдается при окислении азо- и гидроазаренов хромовым ангидридом в MeCOOH²⁵⁸, диметилсульфоксидом при 110°¹⁹⁸, озоном²⁶³, перекисью водорода^{188–190, 264, 265} (ср.¹⁸²),

смесью перекиси водорода и вольфрамата натрия²⁶⁶. Появились работы о применении полимеров, содержащих надкислотные группы, для окисления азобензола^{267, 268}. Такие полимеры получают, например, модифицированием шитых структур полиакриловой кислоты.

При окислении азосоединений фиксируется один атом кислорода; интересно попытаться ввести и второй атом и перейти, таким образом, к азодиоксипроизводным. В гетероароматической серии такие случаи описаны. Например, при действии надкислот на пиридазины²⁶⁹, циннолины^{270–274}, бензцинолины²⁷⁴ в условиях более жестких, нежели для обычного азоксидирования, наряду с азоксипроизводными получают и диоксиды (LXXVII) и (LXXVIII). Ступенчатый ход процесса был доказан превращением монооксидов в диоксиды в условиях реакции^{269–274}.

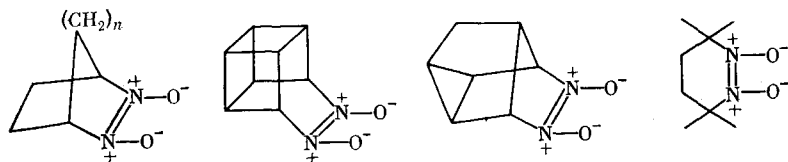


В случае линейных азоксисоединений зафиксировать отдельные стадии трудно, так как получающиеся диазендиоксиды (LXXIX) в результате мономеризации и последующего окисления дают нитросоединения²⁰². Так, соединение (LXXX) окисляется перекисью водорода в нитрофенол¹⁵⁸, что, однако, не доказывает правильности приведенной схемы и может объясняться первичным воздействием окислителя на гидроксильную группу и последующим распадом хиноидного интермедиата по связи азот — азот.



В согласии с этим предположением было найдено, что азоксифенол (LXXXI) в противоположность соединению (LXXX) не окисляется при действии H_2O_2 , KMnO_4 или HNO_3 , так как азоксигруппа дезактивирует соседнюю арильную группу^{158, 275, 276}. С другой стороны, косвенные данные свидетельствуют, что последовательность азоксисоединение → азодиоксисоединение → нитрозосоединение → нитросоединение возможна. Так, азоксиарены (LXXXII)²⁷⁷ и (LXXVI) (см. стр. 312) исключительно стойки к действию самых энергичных окислителей (CF_3COOH , HNO_3 — CrO_3), так как некваaternизованный атом азота блокирован орто-заместителями и его основность понижена вследствие их электроноакцепторного эффекта.

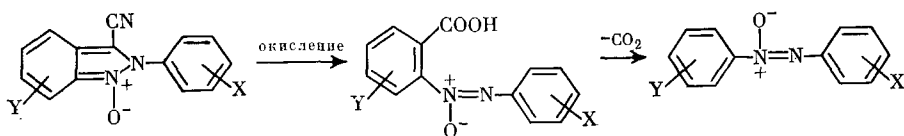
В недавней серии работ показано, что диазендиоксиды можно получить прямым окислением соответствующих азокси- или азосоединений перекисью водорода, *m*-хлорнадбензойной кислотой^{189, 268} и трифторнадуксусной кислотой¹⁸².



Сделана попытка объяснить, почему обычная мономеризация нитрозо-
димеров не происходит в случае высоконапряженных циклов^{189, 268}.

В. ОКИСЛЕНИЕ ИНДАЗОЛОВ

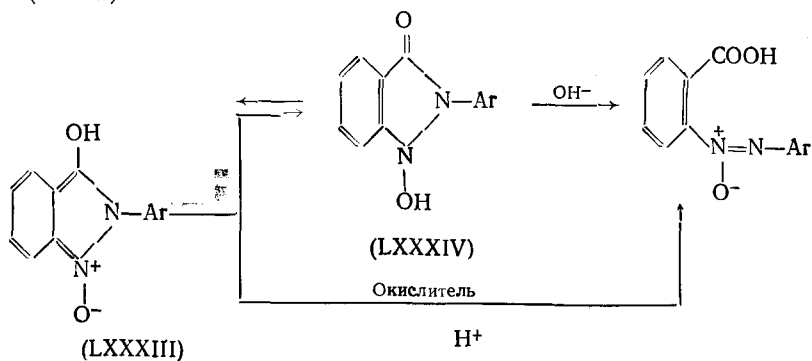
Изящный метод синтеза азоксиаренов разработан Бером^{278, 279}:



Y = H, X = 4-Br, 4-EtO, 3-NO₂; X = H, Y = 4-Br, 4-EtO, 3-NO₂

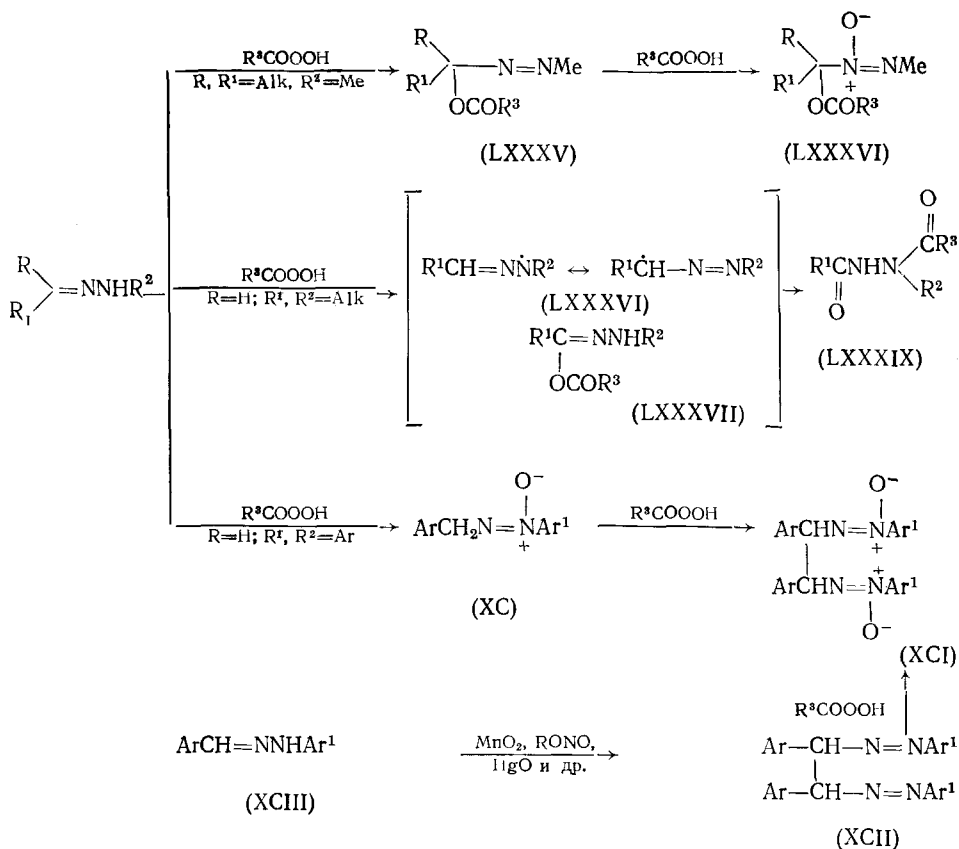
Сравнительно легко доступные 2-арил-3-цианоиндазол-1-N-оксиды, получаемые из соответствующих *орто*-замещенных нитробензальдегидов (или нитрилов *о*-нитроминдальных кислот) и ариламинов (см. обзор методов их получения в^{280, 281}), подвергают окислительному расщеплению. Исходя из хорошо известных соединений, положение заместителей в которых определено, причем все последующие стадии синтеза не включают потерю асимметрии N=N(O)-фрагментом, можно получить определенные изомеры замещенных азоксибензолов. Метод Бера в свое время сыграл важную роль в решении запутанного вопроса. Заметим, однако, что структурные отнесения пар изомеров *п*-бром- и *п*-этоксизамещенных азоксибензолов, сделанные этим методом, совпали с определениями Анджели.

Анализируя процедуру Бера для получения азоксибензолов, можно прийти к выводу, что защита положения 3 в индазоле CN-группой избыточна, так как эта группа подвергается окислительному декарбоксилированию. При этом образуется 1-оксиндазол-3-он (LXXXIV), таутомерный 3-оксиндазол-1-N-оксиду (LXXXIII). Последующее расщепление таутомерной пары в кислой среде (через LXXXIII) включает распад полуаминальной связи и нитрон — азокси-миграцию двойной связи¹⁸⁶. Окислительный гидролиз связи N—CO в промежуточном продукте (LXXXIV) протекает и в щелочной среде, подобно окислению соединений (XXIV).



VI. ОКИСЛЕНИЕ ГИДРАЗОНОВ

Гидразоны изомерны азосоединениям, но окисление их надкислота-ми протекает совершенно иначе. Типичные случаи представлены схемой.



Наиболее прост случай окисления алкилгидразонов кетонов (ацетона, циклогексанона)^{157, 226}. При соотношении надкислота:гидразон, равном 1:1, образуется смесь азосоединения (LXXXV) и азоксисоединения (LXXXVI); при соотношении реагентов 2:1 образуется только азоксисоединение, однако с плохим выходом (17%). Окисление алкилгидразонов α, β -ненасыщенных кетонов (циклогексенона, цикlopентенона) одним эквивалентом надкислоты подтверждает, что первичными продуктами являются ацилоксиазаоалканы¹⁵⁷.

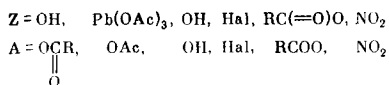
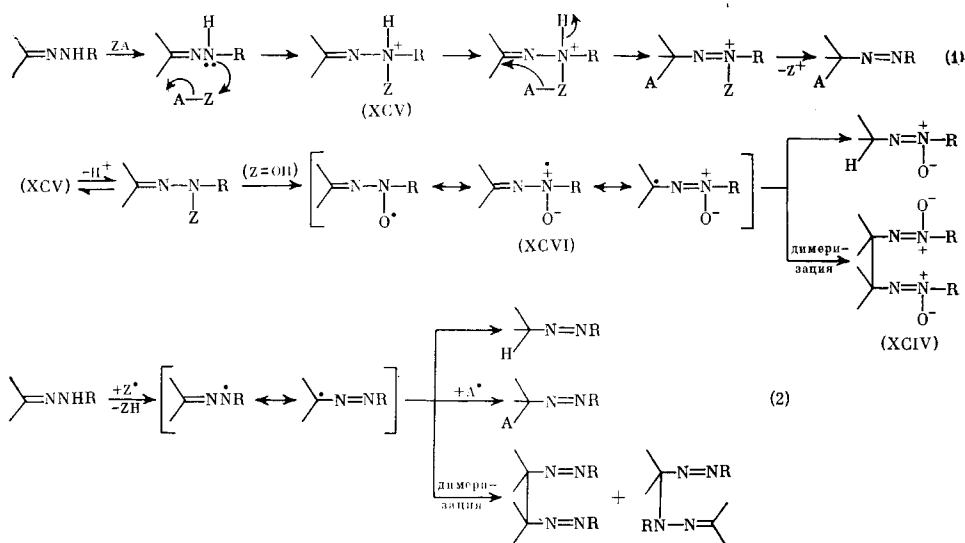
Окисление алкилгидразонов алифатических альдегидов не дает азоксисоединений, а приводит к диацилгидразинам (LXXXIX)²²⁶. Можно предположить различные схемы процессов, включающие промежуточные ацилоксигидразоны (LXXXVII) или радикалы (LXXXVIII). Окисление метилгидразона коричневого альдегида дает азоксисоединение (LVIII)¹⁵⁷.

Окисление алкил(арил)гидразонов ароматических альдегидов надкислотами изучалось многократно²⁸²⁻²⁸⁹. Образующимся в результате реакции высокоплавким продуктам приписывалось различное строение, и когда общее мнение склонилось в пользу *цис*-азоксисоединений (XC)^{154, 288, 289}, Вудворд и Винтнер¹²¹ показали, что в действительности они являются *бис*-азоксисоединениями (XCI). При окислении *n*-бромфенил-

гидразона *n*-хлорбензальдегида им удалось выделить промежуточное вещество (XC), которое при дальнейшем окислении давало димерное азоксисоединение (XCI); таким образом, первичным продуктом окисления в противоположность алифатическому аналогу является азокси-, а не азосоединение¹²¹. Вещество (XC) выделяли и ранее, но его превращения были неправильно интерпретированы (см., например,²⁸⁸). Известно также, что при окислении фенилгидразонов ароматических альдегидов под действием HgO, MnO₂, C₃H₁₁ONO и т. д. получается *бис*-азосоединение (XCII) (наряду с другими продуктами) в результате димеризации С-центрированного радикала²⁹⁰⁻²⁹³. Окисление этого димера надбензойной кислотой приводит к образованию *бис*-азоксисоединения (XCI), идентичного продукту окисления гидразона или моно-азоксисоединения (XC)¹²¹.

Взаимодействие надкислот с NH-группой может быть интерпретировано двояко — с позиций электрофильного присоединения кислорода по атому азота или радикального отрыва водорода из NH-группы. При окислении арилгидразонов ароматических альдегидов (XCIII) авторы работы²⁸⁸ нашли прямую зависимость между электронодонорными свойствами заместителя в ароматическом ядре Ag¹, связанном с крайним атомом азота, и константой скорости реакции второго порядка, что согласуется с электрофильным механизмом окисления (см. также²⁸³). Гиллис¹⁵⁷, однако, защищал радикальный механизм с первичным захватом NH-протона (см. также^{121, 292}).

В соответствии с этим могут быть предложены две схемы*, включающие в качестве первичного акта электрофильное присоединение надкислоты (1) или радикальный захват водорода (2) (Z=OH, A=OCOR).



* В схемах (1) и (2) обобщены механизмы окисления гидразонов надкислотами, тетраацетатом свинца, перекисью водорода, галогенами, диацилперекисями, тетраоксисью азота.

Предположение о возможности пути (1), включающего первичное (электрофильное) присоединение окислителя к атому N, было высказано впервые Бушем²⁹⁴ и не потеряло своей привлекательности и поныне. В частном случае окисления надкислотами такая возможность подкрепляется следующими фактами: 1) при окислении вторичного атома азота, например, в диариламинах, образуется азотокислый радикал^{295—298}; 2) прямая зависимость скорости реакции надкислот от электронной плотности на NH-группе в соединении (XCIII), найденная в работе²⁸⁶, согласуется с медленной стадией бимолекулярной реакции (1); 3) димеризация C-центрированного радикала, содержащего уже готовую N=N(O)-функцию, приводит к бис-азоксисоединению (XCIV), так как о выделении азоксиазосоединения продукта моноокисления N=N-связи в бис-азосоединении (XCII) не сообщалось^{121, 282—289}; 4) при окислении *n*-бромфенилгидразона *n*-хлорбензальдегида побочно образуется 4,4'-дибромазоксibenзол¹²¹, который, видимо, является димером фрагмента, получающегося при гомолизе N=N-связи в промежуточных соединениях (XCV) или (XCVI).

Отметим, что окисление фенилгидразонов 2- или 4-пиридинкарбонowego альдегида надбензойной кислотой происходит по пиридиновому атому азота²⁹⁹. Основные схемы окисления гидразонов под действием различных агентов рассмотрены подробно в монографии³⁰⁰.

* *

*

Итак, методы получения азоксисоединений просты и разнообразны, что является одной из причин большого интереса к этим веществам. Тем не менее как в ряду рассмотренных здесь методов, так и среди других возможностей окисление азосоединений применяется наиболее часто для их получения. Доступность исходных азосоединений, простота выделения конечных веществ определяют практическую значимость метода. Об этом свидетельствуют, например, многочисленные патентные данные по синтезу азоксиаренов, используемых в качестве жидких кристаллов или входящих в состав таких композиций.

Со времени написания обзора опубликовано немало работ по азоксисоединениям, в основном посвященных их практическому применению в качестве жидких кристаллов и изучению физико-химических свойств. Интенсивно исследуются канцерогенные свойства азоксиметана^{301—308} и влияния различных веществ на ингибирование канцерогенеза^{309—314}. В действии 1,2-диметилгидразина и азоксиметана обнаруживается значительное сходство, но схема окислительного превращения *in vivo* для этой пары соединений неясна; в продуктах их метаболизма обнаружен метилазоксиметанол.

Интенсивно изучаются физико-химические свойства азоксисоединений. Исследованы спектры ЯМР на ядрах ¹H и ¹⁹F полифторзамещенных азоксибензолов³¹⁵, на ядрах ¹H частично дейтерированных азоксианизолов³¹⁶, на ядрах ¹⁴N и ¹⁵N различных соединений, содержащих фрагмент N(O)=N^{317, 318}, а также спектры ЯКР ¹⁴N для *n*-азоксианизола и родственных ему соединений³¹⁹. Расчеты методом ППДП констант спин-спинового взаимодействия для соединений, содержащих простые и двойные связи азот—азот, показывают хорошее соответствие с экспериментом³²⁰. Рассмотрены УФ-спектры азоксибензолов^{317, 321}, а также масс-спектры азоксибензолов³²¹, азоксицианидов ArN(O)=NCN³²², тетранитроазокситолуолов³²³ и соединений вида PhN(O)=NOR, где R=алкил, CH₂C(OH)R¹R²^{324—326}.

Изучены кристаллические и молекулярные структуры дейтерированного азоксифенетол³²⁷, *цис*-1-метил-2-циклогексил- и *цис*-1-циклогек-

сил-2-метилдiazен-1-оксидов³²⁸, а также строение комплексов азоксибензолов с хлоранилом, 2,3-дихлор-5,6-дициано-*n*-бензохиноном и т. д.^{329–331}. Проведены расчеты методом CNDO электронной плотности, дипольных моментов и общей энергии различных конформаций *n*-азоксианизола³³². В работах^{333–335} рассмотрены термо- и фотохимические превращения азоксиалканов и родственных им оксадиазиридинов. Новые данные получены относительно фотохимического превращения азоксибензолов в 2-гидроксиазобензолы, свидетельствующие об участии диазониевого иона в этой реакции^{321, 336, 337}. Изучено радикальное разложение *n*-алкоксиазоксибензолов в твердой фазе под действием рентгеновского излучения³³⁸.

Для синтеза азоксиаренов общего вида $4\text{-RC}_6\text{H}_4\text{N(O)=NC}_6\text{H}_4\text{R}^1\text{-4}$ (R и R¹ — алкильные или алкоксильные группы с числом атомов углерода от 1 до 10), широко используемых в качестве жидких кристаллов, фазы в ГЖХ, сенсibilизаторов красителей и т. д., применяли окисление смесями $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{AsOH}$ ^{321, 339–344}. Добавки ангидридов кислот, в частности борного ангидрида, улучшают процесс³⁴⁵. В патенте³⁴⁶ описано прямое окисление смесей AgNO и AgNH_2 в азоксиарены, минуя стадию выделения соответствующих азосоединений. Во всех этих случаях обычно получали смесь изомеров. Для синтеза несимметричных азоксисоединений вида $4\text{-RC}_6\text{H}_4\text{N(O)=NR}^1$ (XCVIII), где R¹ = COOMe, CN, C(O)Ph, содержащих электроноакцепторные группы, используют надмалеиновую кислоту или смесь $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CF}_3\text{COOH}$ ^{347–349}. Азоксицианиды (XCVIII), R¹ = CN, R = алкил, галоген, NO₂) интересны своей микробиологической активностью^{347–350}.

В работе³⁵¹ показано, что одноэлектронное восстановление $\text{PhN(O)=NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-4}$ циклооктатетраенидом калия в ТГФ не сопровождается миграцией атома кислорода к соседнему атому азота. Показано также, что не наблюдается обмена ¹⁸O между меченым ДМСО и азоксибензолом при длительном нагревании их смеси в толуоле³⁵².

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Zinin J. Prakt. Chem., 36, 93 (1845).
2. B. W. Langley, B. Lythgoe, N. V. Riggs. Chem. Ind., 1951, 75.
3. B. W. Langley, B. Lythgoe, N. V. Riggs, J. Chem. Soc., 1951, 2309.
4. B. W. Langley, B. Lythgoe, L. S. Rayner, Там же, 1952, 4191.
5. C. L. Stevens, B. T. Gillis, J. C. French, T. H. Haskell, J. Am. Chem. Soc., 80, 6088 (1958).
6. C. L. Stevens, B. T. Gillis, T. H. Haskell, Там же, 81, 1435 (1959).
7. K. Nishida, A. Kobayashi, T. Nagahama, Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, 17, 77 (1955); C. A., 50, 13756 (1956).
8. N. Y. Riggs, Chem. Ind., 1956, 926.
9. B. H. Korsch, N. V. Riggs, Tetrahedron Letters, 1964, 523.
10. H. J. Teas, H. J. Sax, Science, 149, 541 (1965).
11. D. W. E. Smith, Там же, 152, 1273 (1966).
12. G. L. Laqueur, M. Spatz, Cancer Res., 28, 2262 (1968).
13. M. Spatz, Ann. N. Y. Acad. Sci., 163, 848 (1969).
14. E. Freese, в кн. Chemical Mutagens, Principles and Methods for their Detection, v. 1, ed. A. Hollaender, Plenum Press, N. Y.—London, 1971, p. 38.
15. E. C. Miller, J. A. Miller, Там же, v. 1, ch. 3.
16. M. S. Legator, H. V. Mallin, Там же, v. 2, p. 569.
17. M. S. Legator, в кн. Chemical Mutagenesis in Mammals and Man, ed. F. Vogel, G. Röhrborn, Springer, Berlin, 1970, p. 260.
18. W. J. McGahren, M. P. Kunstmann, J. Am. Chem. Soc., 91, 2808 (1969).
19. W. J. McGahren, M. P. Kunstmann, Там же, 92, 1587 (1970).
20. W. J. McGahren, M. P. Kunstmann, J. Org. Chem., 37, 902, (1972).
21. A. Kobayashi, H. Matsumoto, Arch. Biochem. Biophys., 110, 373 (1965).
22. R. Preussman, H. Druckrey, S. Ivancovic, A. von Hondenberg, Ann. N. Y. Acad. Sci., 163, (Art 2), 697 (1969).

23. M. S. Zedeck, S. S. Sternberg, J. McGovan, R. W. Poynter, Fed. Proc., Fed. Amer. Soc. Exp. Biol., *31*, 1485 (1972); C. A., *77*, 148285 (1972).
24. R. K. Haddad, A. Rabe, E. Dumas, Там же, *31*, 1520 (1972); C. A., *77*, 148286 (1972).
25. K. Jacobsohn, Rev. Port. Quim., *8*, 192 (1966); C. A., *67*, 19573 (1967).
26. H. Druckrey, S. Ivancovic, R. Preussmann, Experientia, *24*, 561 (1968); C. A., *69*, 25672 (1968).
27. H. Druckrey, в кн. Carcinoma Colon Antecedent Epithelium, ed. W. J. Burdette, Thomas, Springfield, 1970, p. 267.
28. J. H. Weisburger, Top. Chem. Carcinog., Proc. II. Int. Symp., Bethesda, 1971 (publ. 1972), p. 159; C. A., *80*, 91844 (1974).
29. H. Druckrey, A. Lange, Fed. Proc., Fed. Amer. Soc. Exp. Biol., *31*, 1482 (1972); C. A., *77*, 148284 (1972).
30. J. M. Ward, R. S. Yamamoto, J. H. Weisburger, J. Natl. Cancer Inst., *51*, 713 (1973).
31. U. Griesbach, Naturwiss., *60*, 555 (1973).
32. B. C. Casto, W. J. Pieczynski, J. A. DiPaolo, Cancer Res., *34*, 72 (1974).
33. K. Fushimi, Gifu Diagaku Igakubu Kivo, *22*, 729 (1974); C. A., *83*, 158858 (1975).
34. R. Kroes, J. M. Berkvens, J. H. Weisburger, Cancer Res., *35*, 2651 (1975).
35. N. D. Nigro, D. V. Singh, R. L. Campbell, M. S. Park, J. Natl. Cancer Inst., *54*, 439 (1975); C. A., *83*, 23264 (1975).
36. L. A. Wheeler, J. H. Carter, F. D. Soderberg, P. Goldman, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, *72*, 4607 (1975); C. A., *84*, 55119 (1976).
37. J. M. Ward, Vet. Pathol., *12*, 165 (1975); C. A., *84*, 85344 (1976).
38. R. Kroes, J. M. Weiss, J. H. Weisburger, Recent Results Cancer Res., *52*, 65 (1975); C. A., *84*, 85345 (1976).
39. J. M. Ward, R. S. Yamamoto, T. Benjamin, J. Amer. Vet. Med. Ass., *164*, 729 (1974); C. A., *81*, 22096 (1974).
40. H. Druckrey, Biochem. Soc. Trans., *2*, 705 (1974).
41. J. M. Ward, E. K. Weisburger, T. Benjamin, R. A. Moss, J. Natl. Cancer Inst., *53*, 1181 (1974); C. A. *82*, 107305 (1975).
42. B. S. Reddy, T. Narisawa, P. Wright, Cancer Res., *35*, 287 (1975).
43. T. Narisawa, C.-Wong, J. H. Weisburger, J. Natl. Cancer Inst., *56*, 653 (1976); C. A., *85*, 73219 (1976).
44. S. Kitaoka, K. Fujisaki, Bochu-Kagaku, *36*, 27 (1971); C. A., *76*, 82167 (1972).
45. R. G. Child, S. G. Svokos, A. S. Tomcujcik, Пат. США 3642990 (1972); C. A., *76*, 99321 (1972).
46. S. Tsunenari, Nippon Hoigaki Zasshi, *27*, 123 (1973); C. A., *79*, 49594 (1973).
47. Y. Umeda, Y. Nakanishi, T. Nakamura, A. Obayashi, O. Tanabe, Японск. пат. *76*, 11735 (1976); C. A., *85*, 46215 (1976).
48. Y. Umeda, Y. Nakanishi, T. Nakamura, A. Obayashi, O. Tanabe, Японск. пат. *76*, 26844 (1976); C. A., *85*, 94106 (1976).
49. В. Т. Лазарева, В. В. Тurov, Е. И. Ковшов, Ж. общ. химии, *45*, 244 (1975).
50. В. Т. Лазарева, В. В. Тurov, К. В. Ройтман, Ж. орг. химии, *12*, 149 (1976).
51. J. W. Grawford, J. M. Melvin, Пат. ФРГ 2245145 (1973); C. A., *79*, 18345 (1973).
52. J. Van der Veen, A. H. Grobбен, Пат. ФРГ 2214327 (1972); C. A., *78*, 15769 (1973).
53. R. E. Rondeau, M. A. Berwick, R. N. Steppel, M. P. Serue, J. Am. Chem. Soc., *94*, 1096 (1972).
54. M. A. Berwick, R. E. Rondeau, J. Org. Chem., *37*, 2409 (1972).
55. T. Suzuki, Японск. пат. *75* 111031 (1975); C. A., *84*, 73884 (1976).
56. M. J. S. Dewar, J. P. Schroeder, D. C. Schroeder, J. Org. Chem., *32*, 1692 (1967).
57. M. A. Andrews, D. C. Schroeder, J. P. Schroeder, J. Chromatograph., *71*, 233 (1972).
58. Г. Г. Майдаченко, Р. В. Вигалок, М. С. Вигдургауз, Авт. свид. СССР № 455276 (1974); Бюлл. изобр., 1974, № 51, 79.
59. З. П. Ветрова, Д. А. Вяхирев, Н. Т. Карабанов, Г. Г. Майдаченко, Я. И. Яшин, Хроматография, *8*, 643 (1975).
60. E. Müller, Die Azoxyverbindungen, F. Enke, Stuttgart, 1936; C. A., *30*, 7120 (1936).
61. H. Zollinger, Azo and Diazo Chemistry. Aliphatic and Aromatic Compounds, Intersci. Publ. N. Y., 1961, pp. 59, 294, 322.
62. I. T. Millar, H. D. Springall, Sidgwick's Organic Chemistry of Nitrogen, Clarendon Press, Oxford, 1966, p. 566.
63. P. A. S. Smith, Open-Chain Nitrogen Compounds, v. 2, Benjamin, N. Y., 1966, ch. 11.
64. K. H. Schundehutte, в кн. Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie, Bd. 10/3, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, S. 745.
65. E. Müller, Там же, Bd. 10/2, 1967, S. 757.
66. E. Enders, Там же, Bd. 10/3, 1965, S. 467.
67. S. R. Sandler, W. Karo, Organic Functional Group Preparations, v. 2, Acad. Press, N. Y., 1971, p. 343.
68. A. Angeli, Gazz. chim. Ital., *46*, II, 67 (1916).
69. H. E. Bigelow, Chem. Rev., *9*, 117 (1931).
70. G. G. Spence, E. C. Taylor, O. Buchardt, Chem. Rev., *70*, 231 (1970).

71. M. M. Shemyakin, V. I. Maimind, в кн. Recent Progress in the Chemistry of Natural and Synthetic Colouring Matters and Related Fields, ed. T. S. Gore, B. S. Joshi, S. V. Sunthakar, B. D. Tilak, Acad. Press, N. Y.—London, 1962, p. 441.
72. E. Bunzel, в кн. Mechanisms of Molecular Migrations, v. 1, ed. B. S. Thyagarajan, Intersci. Publ., N. Y., 1968, p. 61.
73. E. Bunzel, Accounts Chem. Res., 8, 132 (1975).
74. The Chemistry of the Hydrazo, Azo, and Azoxy Groups, ed. S. Patai, pt. 1, pt. 2, Wiley, N. Y., 1975.
75. E. V. Brown, H. G. Padeken, in Method. Chim., v. 6, ed. F. Zymalkowsky, Academic, N. Y., 1975, p. 127, C. A., 85, 20168 (1976).
76. M. Yamamoto, Senryo To Yakuhin, 21, 30, 58 (1976); C. A., 85, 178948 (1976).
77. International Union of Pure and Applied Chemistry. Nomenclature of Organic Chemistry, Sect. C., 1965, p. 204; Pure Appl. Chem., 11, 210 (1965).
78. F. R. Sullivan, E. Luck, P. Kovacic, J. Org. Chem., 39, 2967 (1974).
79. T. E. Stevens, Там же, 32, 1641 (1967).
80. R. A. Moss, G. M. Love, Tetrahedron Letters, 1973, 4701.
81. F. D. Greene, S. S. Hecht, J. Org. Chem., 35, 2482 (1970).
82. T.-T. Chu, C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc., 55, 2841 (1933).
83. E. Muller, R. Illgren, Lieb. Ann., 521, 72 (1935).
84. F. D. Greene, S. S. Hecht, Tetrahedron Letters, 1969, 575.
85. G. A. Olah, K. Dunne, D. P. Kelly, Y. K. Ma, J. Am. Chem. Soc., 94, 7438 (1972).
86. L. A. Neiman, V. S. Smolyakov, Yu. S. Nekrasov, M. M. Shemyakin, Tetrahedron, 26, 4963 (1970).
87. Л. А. Нейман, В. С. Смоляков, Т. А. Салуверс, Ж. орг. химии, 9, 2382 (1973).
88. R. Tanikaga, K. Maruyama, R. Goto, A. Kaji, Tetrahedron Letters, 1966, 5925.
89. S. Tanikaga, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1664 (1968).
90. S. Tanikaga, Там же, 41, 2151 (1968).
91. M. Iwata, S. Emoto, Там же, 43, 946 (1970).
92. H. Mauser, H. Heitzer, Z. Naturforsch., 21b, 109 (1966).
93. H. Mauser, G. Gauglitz, F. Stier, Lieb. Ann., 739, 84 (1970).
94. N. J. Bunce, Canad. J. Chem., 53, 3477 (1975).
95. D. L. Webb, H. H. Jaffe, J. Am. Chem. Soc., 86, 2419 (1964).
96. T. Mitsuhashi, O. Simamura, Y. Tezuka, Chem. Commun., 1970, 1300.
97. D. L. Webb, H. H. Jaffe, Tetrahedron Letters, 1964, 1875.
98. S.-B. Rhee, H. H. Jaffe, J. Am. Chem. Soc., 95, 5518 (1973).
99. В. С. Смоляков, Л. А. Нейман, Ж. орг. химии, 12, 1342 (1976).
100. D. Duffey, E. C. Hendiey, J. Org. Chem., 33, 1918 (1968).
101. K. G. Taylor, T. Riehl, J. Am. Chem. Soc., 94, 250 (1972).
102. Э. Шмитц, Трехчленные циклы с двумя гетероатомами, «Мир», М., 1970, стр. 55—65.
103. J. S. Splitter, M. Calvin, J. Org. Chem., 30, 3427 (1965).
104. J. P. Freeman, Там же, 28, 2508 (1963).
105. S. S. Hecht, F. D. Greene, J. Am. Chem. Soc., 89, 6761 (1967).
106. J. Swigert, K. G. Taylor, Там же, 93, 7337 (1971).
107. K. G. Taylor, S. R. Isaac, J. L. Swigert, J. Org. Chem., 41, 1146 (1975).
108. E. A. Dorko, T. E. Stevens, Chem. Commun., 1966, 871.
109. M. Kobayashi, K. Ochiai, H. Minato, Chem. Letters, 1976, 433.
110. G. Belot, C. Degrand, Anal. Letters, 8, 787 (1975).
111. G. M. Badger, R. G. Buttery, G. E. Lewis, J. Chem. Soc., 1953, 2143.
112. P. J. Mitchell, L. Phillips, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1974, 109.
113. A. Reissert, Chem. Ber., 42, 1364 (1909); C. A., 3, 2167 (1909).
114. E. Müller, E. Hory, W. Kruger, W. Kreutzmann, Lieb. Ann., 493, 166 (1932).
115. E. Müller, W. Kreutzmann, Там же, 495, 132 (1932).
116. E. Müller, E. Hory, Z. Phys. Chem., A 162, 281 (1932).
117. K. A. Gehrckens, E. Müller, Lieb. Ann., 500, 296 (1933).
118. K. E. Calderbank, R. J. W. Le Fevre, J. Chem. Soc., 1948, 1949.
119. K. G. Taylor, M.-S. Chi, M. S. Clark, J. Org. Chem., 41, 1131 (1976).
120. J. P. Snyder, L. Lee, V. T. Bandurco, C. Y. Yu, R. J. Boyd, J. Am. Chem. Soc., 94, 3260 (1972).
121. R. B. Woodward, C. Wintner, Tetrahedron Letters, 1969, 2693.
122. P. J. Mitchell, L. Phillips, S. J. Roberts, V. Wray, Org. Magnet. Resonance, 6, 126 (1974).
123. T. E. Stevens, J. P. Freeman, J. Org. Chem., 29, 2279 (1964).
124. J. P. Snyder, V. T. Bandurco, F. Darack, H. Olsen, J. Am. Chem. Soc., 96, 5158 (1974).
125. E. T. McBee, G. W. Calundann, C. J. Morton, T. Hodgins, E. P. Wesseler, J. Org. Chem., 37, 3140 (1972).
126. R. E. Rondeau, R. E. Sievers, Anal. Chem., 45, 2145 (1973).
127. R. E. Rondeau, Пат. США 3730687 (1973); C. A., 78, 168341 (1973).

128. R. E. Rondeau, R. N. Steppel, H. M. Rosenberg, L. E. Knaak, J. Heterocycl. Chem., 10, 495 (1973).
129. J. H. Bowie, R. G. Cooks, G. E. Lewis, Austral. J., Chem., 20, 1601 (1967).
130. J. H. Bowie, S. O. Lawesson, B. S. Larsen, G. E. Lewis, G. Schroll, Там же, 21, 2031 (1968).
131. J. H. Bowie, G. E. Lewis, R. G. Cooks, Chem. Commun., 1967, 284.
132. T. Blumenthal, J. H. Bowie, Org. Mass Spectrom., 6, 1083 (1972).
133. N. A. Johnson, E. S. Gould, J. Org. Chem., 39, 407 (1974).
134. J. P. Snyder, M. L. Heyman, V. T. Bandurco, D. N. Harpp, Tetrahedron Letters, 1971, 4693.
135. A. Angeli, Atti accad. Lincei, 19, I, 793 (1910); C. A., 4, 2634 (1910).
136. A. Angeli, L. Alessandri, Там же, 20, 11, 170 (1911); C. A., 5, 3808 (1911).
137. A. Angeli, L. Alessandri, Там же, 20, 1, 896 (1911); C. A., 5, 3405 (1911).
138. A. Angeli, B. Valori, Там же, 21, I, 155 (1912); C. A. 6, 1137 (1912).
139. A. Angeli, B. Valori, Там же, 21, I, 729 (1912); C. A. 6, 2747 (1912).
140. D. Swern, Chem. Rev., 45, 1 (1949).
141. G. M. Badger, G. E. Lewis, J. Chem. Soc., 1953, 2147.
142. G. M. Badger, G. E., Lewis, Там же, 1953, 2151.
143. P. A. S. Smith, см. ⁶³, p. 307.
144. L. G. Cole, E. C. Gilbert, J. Am. Chem. Soc., 73, 5423 (1951).
145. K. Yates, R. S. McDonald, J. Org. Chem., 38, 2465 (1973).
146. B. M. Lynch, K. H. Pausacker, J. Chem. Soc., 1955, 1525.
147. D. R. Campbell, J. O. Edwards, J. MacLachlan, K. Polgar, J. Am. Chem. Soc., 80, 5308 (1958).
148. J. M. Birchall, R. N. Haszeldine, J. E. Kemp, J. Chem. Soc., C, 1970, 1519.
149. J. Burdon, C. J. Morton, D. F. Thomas, J. Chem. Soc., 1965, 2621.
150. M. Hedayatullah, C. Olle, L. Denivelle, Compt. rend., C., 264, 106 (1967).
151. Е. Н. Прилежаева, Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление, «Наука», М., 1974, стр. 34.
152. А. А. Ахрем, А. М. Моисеенков, В. И. Добрынин, Успехи химии, 37, 1042 (1968).
153. F. Freeman, Chem. Rev., 75, 439 (1975).
154. J. B. Lee, B. C. Uff, Quart. Rev., 21, 429 (1967).
155. Е. Н. Прилежаева, см. ¹⁵¹, стр. 301.
156. B. T. Gillis, J. D. Hagarty, J. Org. Chem., 32, 95 (1967).
157. B. T. Gillis, M. P. LaMontagne, Там же, 33, 762 (1967).
158. D. Bigiavi, G. Carrara, Gazz. Chim. Ital., 53, 285 (1923); C. A., 17, 2874 (1923).
159. D. Bigiavi, R. Poggi, Там же, 54, 114 (1924); C. A., 18, 1277 (1924).
160. D. Bigiavi, B. de Benedetti, Там же, 54, 363 (1924); C. A., 19, 43 (1925).
161. D. Bigiavi, P. Guarducci, Там же, 57, 145 (1927); C. A., 21, 1971 (1927).
162. D. Bigiavi, G. Grechi, Там же, 57, 355 (1927); C. A., 21, 3050 (1927).
163. D. Bigiavi, G. Giannini, Atti accad. Lincei, 31, II, 109 (1922); C. A., 17, 2277 (1923).
164. D. Bigiavi, G. Kindt, Gazz. Chim. Ital., 55, 83 (1925); C. A., 19, 2646 (1925).
165. D. Bigiavi, Там же, 57, 555 (1927); C. A., 22, 392 (1928).
166. D. Bigiavi, V. Sabatelli, Там же, 57, 557 (1927); C. A., 22, 395 (1928).
167. A. Angeli, B. Valori, Atti accad. Lincei, 22, I, 132 (1913).
168. A. Angeli, Там же, 24, I, 1185 (1915); C. A., 10, 1345 (1916).
169. D. Bigiavi, C. Albanese, Gazz. chim. Ital., 64, 897 (1934); C. A., 29, 3318 (1935).
170. D. Bigiavi, Atti accad. Lincei, 5, 587 (1927); C. A., 21, 2466 (1927).
171. G. Leandri, A. Risaliti, Ann. Chim. (Rome), 44, 1036 (1954); C. A., 49, 8849 (1955).
172. A. Risaliti, A. Monti, Gazz. Chim. Ital., 91, 299 (1961).
173. A. Risaliti, Там же, 93, 585 (1963).
174. M. J. S. Dewar, R. S. Goldberg, Tetrahedron Letters, 1966, 2717.
175. Y. Murakami, K. Morimoto, Японск. пат. 75160260 (1975); C. A., 85, 20823 (1976).
176. В. П. Севостьянов, Т. И. Гниломедова, Ж. орг. химии, 12, 2400 (1976).
177. M. Hedayatullah, O. Robisson, L. Denivelle, Comp. rend., C, 276, 863 (1973).
178. N. J. Bunce, D. J. W. Goon, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1976, 688.
179. J. G. Aston, G. T. Parker, J. Am. Chem. Soc., 56, 1387 (1934).
180. R. Biela, R. Hoering, W. Pritzkow, J. Prakt. Chem., 36, 197 (1967).
181. J. P. Snyder, M. L. Heyman, E. N. Suci, J. Org. Chem., 40, 1395 (1975) (см. ссылку ¹² в этой работе).
182. P. Singh, J. Org. Chem., 40, 1405 (1975).
183. E. Ochiai, Aromatic Amine Oxides, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1967.
184. A. R. Katritzky, J. M. Lagowski, Chemistry of Heterocyclic N-Oxides, Acad. Press, London — N. Y., 1971.
185. T. Itai, в кн. Pyridazines, ed. R. N. Castle, Wiley, N. Y., 1973, p. 675.
186. J. P. Freeman, J. Org. Chem., 27, 1309, 2881 (1962).
187. J. P. Snyder, L. Lee, D. G. Farunum, J. Am. Chem. Soc., 93, 3816 (1971).

188. H. Olsen, J. P. Snyder, Там же, 96, 7839 (1974).
189. J. P. Snyder, M. L. Heyman, E. N. Suci, J. Org. Chem., 40, 1395 (1975).
190. V. T. Bandurco, J. P. Snyder, Tetrahedron Letters, 1969, 4643.
191. E. Schmitz, R. Ohme, Chem. Ber., 95, 795 (1962).
192. H. M. Frey, I. D. R. Stevens, J. Chem. Soc., 1965, 3101.
193. M. T. H. Liu, J. C. W. Li, Tetrahedron Letters, 1974, 1329.
194. H. Zollinger, см.⁶¹, p. 195.
195. S. R. Sandler, W. Karo, см.⁶⁷, p. 285.
196. M. L. Heyman, V. T. Bandurco, J. P. Snyder, Chem. Commun., 1971, 297.
197. B. T. Newbold, J. Org. Chem., 27, 3919 (1962).
198. T. L. Fletcher, M. J. Namkung, Там же, 35, 4231 (1970).
199. C. S. Hahn, H. H. Jaffe, J. Am. Chem. Soc., 84, 949 (1962).
200. R. Steinstrasser, L. Pohl, Tetrahedron Letters, 1971, 921.
201. P. Haug, J. Pelz, H. Usbeck, Pharmazie, 24, 442 (1969).
202. A. Angeli, Atti accad. Lincei, 24, I, 1190 (1915); C. A., 10, 1345 (1916).
203. W. Anderson, J. Chem. Soc., 1952, 1722.
204. L. Pentimalli, Tetrahedron, 5, 27 (1959).
205. G. Costa, A. Puxeddu, Gazz. chim. Ital., 89, 1050 (1959); C. A., 54, 22433 (1960).
206. A. F. Douglas, P. H. Gore, J. W. Hooper, J. Chem. Soc., 1967, 674.
207. R. H. Ellerhorst, H. H. Jaffe, J. Org. Chem., 33, 4115 (1968).
208. A. Angeli, Atti accad. Lincei, 22, I, 356 (1913).
209. A. Angeli, Там же, 22, I, 844 (1913).
210. M. Colonna, Boll. Sci. fac. chim. ind. Bologna, 11, 101 (1953); C. A., 48, 7009 (1954).
211. M. Colonna, A. Risaliti, Gazz. Chim. Ital., 85, 1148 (1955); C. A., 50, 9416 (1956).
212. M. Colonna, A. Risaliti, L. Pentimalli, Там же, 86, 1067 (1956).
213. L. Pentimalli, Там же, 90, 1203 (1960); C. A., 56, 5920 (1962).
214. L. Pentimalli, Ann. Chim. (Rome), 55, 435 (1965); C. A., 63, 6963 (1965).
215. L. Pentimalli, Gazz. chim. Ital., 93, 404 (1963).
216. L. Pentimalli, Там же, 89, 1843 (1959); C. A., 55, 4505 (1961).
217. В. М. Дзиомко, К. А. Дунаевская, Ж. общ. химии, 31, 3385 (1961).
218. Б. М. Болотин, Л. К. Тарыгина, Р. В. Попонова, Д. Е. Остроогольский, Ж. орг. химии, 11, 782 (1975).
219. H. V. Henbest, B. Nicholls, J. Chem. Soc., 1959, 221.
220. Е. Н. Прилежаева, см.¹⁵¹, стр. 165, 182.
221. В. Н. Яндовский, В. С. Караван, Т. И. Темникова, Успехи химии, 39, 571 (1970).
222. D. J. W. Coon, N. G. Murray, J.-P. Schoch, N. J. Bunce, Canad. J. Chem., 51, 3827 (1973).
223. Г. П. Шарнин, Б. И. Бузыкин, Ж. орг. химии, 4, 1622 (1968).
224. Г. П. Шарнин, Б. И. Бузыкин, Там же, 6, 1476 (1970).
225. A. Angeli, Atti accad. Lincei, 26, I, 210 (1917).
226. B. T. Gillis, K. F. Schimmel, J. Org. Chem., 32, 2865 (1967).
227. R. A. Moss, G. M. Love, J. Am. Chem. Soc., 95, 3070 (1973).
228. P. A. S. Smith, E. P. Antoniadis, Tetrahedron, 9, 210 (1960).
229. A. R. Katritzky, J. M. Lagowski, см.¹⁸⁴, p. 22.
230. T. Nakagome, Yakugaku Zasshi, 82, 249 (1962); C. A., 58, 3426 (1963).
231. T. Nakagome, Там же, 81, 1048 (1961); C. A., 55, 27330 (1961).
232. T. Nakagome, Там же, 82, 244 (1962); C. A., 58, 3425 (1963).
233. T. Itai, S. Sako, Chem. Pharm. Bull., 10, 989 (1962).
234. S. Kanahara, M. Yamamoto, Kanazawa Daigaku Yakugakubu Kenkyu Nempo, 12, I (1962); C. A., 59, 3917 (1963).
235. E. Hayashi, T. Higashino, C. Iijima, Y. Kono, T. Doihara, Yakugaku Zasshi, 82, 584 (1962); C. A., 58, 3425 (1963).
236. T. Itai, T. Nakashima, Chem. Pharm. Bull., 10, 347 (1962).
237. T. Horie, Yakugaku Zasshi, 82, 627 (1962); C. A., 58, 525 (1963).
238. T. Horie, T. Ueda, Chem. Pharm. Bull., 11, 114 (1963).
239. T. Itai, T. Nakashima, Там же, 10, 936 (1962).
240. S. Sako, Там же, 11, 261 (1963).
241. A. N. Fergusson, Tetrahedron Letters, 1973, 2889.
242. J. Foucart, J. Nasielski, E. vander Donckt, Bull. Soc. chim. Belg., 75, 17 (1966); C. A., 64, 17375 (1966).
243. M. Passerini, Gazz. chim. Ital., 51, I, 229 (1921); C. A., 16, 68 (1922).
244. B. Valori, Atti accad. Lincei, 23, I, 213, (1914).
245. D. Bigiavi, C. Albanese, Gazz. chim. Ital., 65, 249 (1935); C. A., 29, 6216 (1935).
246. K. B. Sharpless, J. M. Townsend, D. R. Williams, J. Am. Chem. Soc., 94, 295 (1972).
247. И. П. Скибуда, П. Кок, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 2691.
248. J. Kaloustian, L. Lens, J. Metzger, Tetrahedron Letters, 1975, 599.
249. E. S. Gould, R. R. Hiatt, K. C. Irwin, J. Am. Chem. Soc., 90, 4573 (1968).
250. V. Malatesta, K. U. Ingold, Tetrahedron Letters, 1973, 3311.

251. D. D. Kaufman, J. R. Plimmer, J. Iwan, U. I. Klingebiel, J. Agr. Food Chem., 20, 916 (1972).
252. D. D. Kaufman, J. R. Plimmer, U. I. Klingebiel, Там же, 21, 127 (1973).
253. M. Mansour, H. Parlar, F. Korte, Chemosphere, 4, 235 (1975); C. A., 83, 173524 (1975).
254. E. S. Fiala, Cancer (Philadelphia), 36, 2407 (1975).
255. E. S. Fiala, G. Bobotas, C. Kukalis, J. H. Weisburger, J. Chromatogr., 117, 181 (1976).
256. H. Petriew, Ber., 6, 557 (1873).
257. A. Calm, K. Heumann, Ber., 13, 1180 (1880).
258. H. Klinger, J. Zuurdeeg, Lieb. Ann., 255, 310 (1889).
259. A. Werner, E. Stiasny, Ber., 32, 3256 (1899).
260. C. D. Houghton, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1950, 1018.
261. J. Singh, P. Singh, J. L. Boivin, P. E. Gagnon, Canad. J. Chem., 40, 1921 (1962).
262. Н. Киснер, ЖРФХО, 31, 894 (1899).
263. С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Ж. орг. химии, 8, 468 (1972).
264. Y. Murakami, K. Morimoto, Японск. пат. 7601426 (1976); C. A. 85, 20838 (1976).
265. T. Jinnai, K. Totani, Пат. ФРГ 2519659 (1976); C. A., 85, 159721 (1976).
266. F. D. Greene, K. E. Gilbert, J. Org. Chem., 40, 1409 (1975).
267. T. Takagi, Yakugaku, 24, 319 (1975); C. A., 83, 164782 (1975).
268. T. Takagi, J. Appl. Polym. Sci., 19, 1649 (1975).
269. I. Suzuki, M. Nakadate, S. Sueyoshi, Tetrahedron Letters, 1968, 1855.
270. M. H. Palmer, R. R. Russell, Chem. Ind., 1966, 157.
271. M. H. Palmer, E. R. Russell, J. Chem. Soc., C, 1968, 2621.
272. J. T. Gleghorn, R. B. Moodie, E. A. Qureshi, K. Schofield, Там же, B, 1968, 316.
273. I. Suzuki, M. Nakadate, T. Nakashima, N. Nagasawa, Chem. Pharm. Bull., 15, 1088 (1967).
274. I. Suzuki, N. Nakadate, T. Nakashima, N. Nagasawa, Tetrahedron Letters, 1966, 2899.
275. A. Angeli, D. Bigiavi, G. Carrara, Atti accad. Lincei, 31, I, 439 (1922); C. A., 17, 1447 (1923).
276. D. Bigiavi, A. Angeli, Там же, 33, 319 (1924); C. A., 19, 2481 (1925).
277. A. M. Roe, R. A. Burton, G. L. Wiley, M. W. Baines, A. C. Rasmussen, J. Med. Chem., 11, 814 (1968).
278. L. C. Behr, J. Am. Chem. Soc., 76, 3672 (1954).
279. L. C. Behr, E. G. Alley, O. Levand, J. Org. Chem., 27, 65 (1962).
280. P. N. Preston, G. Tennant, Chem. Rev., 72, 634 (1972).
281. L. C. Behr, в кн. Pyrazoles Pyrazolines, Pyrazolidines, Indazoles and Condensed Rings, ed. R. H. Wiley, Intersci. Publ., N. Y., 1967, p. 353.
282. M. Bergmann, R. Ulpts, C. Witte, Chem. Ber., 56, 679 (1923).
283. K. H. Pausacker, J. Chem. Soc., 1950, 3478.
284. B. M. Lynch, K. H. Pausacker, Там же, 1953, 2517.
285. B. Witkop, H. M. Kissman, J. Am. Chem. Soc., 75, 1975 (1953).
286. B. M. Lynch, K. H. Pausacker, J. Chem. Soc., 1954, 1131.
287. B. M. Lynch, K. H. Pausacker, Там же, 1954, 3340.
288. J. N. Brough, B. Lythgoe, P. Waterhouse, Там же, 1954, 4069.
289. B. T. Gillis, K. F. Schimmel, J. Org. Chem., 27, 413 (1962).
290. I. Bhalnagar, M. V. George, Там же, 32, 2252 (1967).
291. C. Wintner, J. Wiecko, Tetrahedron Letters, 1969, 1595.
292. R. B. Woodward, C. Wintner, Там же, 1969, 2697.
293. M. K. Saxena, M. N. Gudi, M. V. George, Tetrahedron, 29, 101 (1973).
294. M. Busch, W. Dietz, Ber., 47, 3277 (1914).
295. Э. Г. Розанцев, Свободные иминоксильные радикалы, «Химия», М., 1970, стр. 16, 54.
296. Р. И. Жданов, Иминоксильные радикалы в химии и биологии, «Знание», М., 1973.
297. K. Tokumaru, H. Sakuragi, O. Simamura, Tetrahedron Letters, 1964, 3945.
298. J. A. Cella, J. A. Kelley, E. F. Kenehan, Tetrahedron Letters, 1975, 2869.
299. L. Pentimalli, P. Bruni, Ann. Chim. (Rome), 54, 180 (1964); C. A., 61, 11961 (1964).
300. Ю. П. Китаев, Б. И. Бузыкин, Гидразоны, «Наука», М., 1974, стр. 305.
301. T. Narisava, C.-Q. Wong, J. H. Weisburger, J. Natl. Cancer Inst., 56, 633 (1976).
302. K. Watanabe, B. S. Reddy, C.-Q. Wong, J. H. Weisburger, Cancer Res., 38, 4427 (1978).
303. R. L. Campbell, J. D. Supnick, J. M. Hettrick, N. D. Nigro, Там же, 38, 4585 (1978).
304. V. Veljkovic, D. I. Lalovic, Experientia, 34, 1342 (1978).
305. G. L. Petzold, J. A. Swenberg, Cancer Res., 38, 1589 (1978).

306. N. D. Nigro, R. L. Campbell, J. S. Gantt, Y. N. Lin, D. V. Singh, Там же, 37, 3198 (1977).
307. T. Hayashi, N. Morita, K. Yunoki, Kagoshima Daigaku Igaku Zasshi, 28 (2, Suppl.), 727 (1976).
308. N. D. Nigro, R. L. Campbell, D. V. Singh, Y. N. Lin, J. Natl. Cancer Inst., 57, 883 (1976).
309. E. S. Fiala, G. Bobotas, C. Kulakis, L. W. Wattenberg, J. H. Weisburger, Biochem. Pharmacol., 26, 1763 (1977).
310. E. K. Weisburger, P. P. Evarts, M. L. Wenk, Food. Cosmet. Toxicol., 15, 139 (1977).
311. D. V. Singh, R. L. Campbell, Y. N. Lin, N. D. Nigro, Experientia, 33, 1516 (1977).
312. N. D. Nigro, R. L. Campbell, Cancer Letters, 5, 91 (1978).
313. E. S. Fiala, C. Kulakis, G. Christiansen, J. H. Weisburger, Cancer Res., 38, 4515 (1978).
314. E. S. Fiala, Cancer, 40 (5, Suppl.), 2436 (1977).
315. О. И. Андреевская, Г. Г. Фурин, Г. Г. Якобсон, Ж. орг. химии, 13, 1684 (1977).
316. K. Hayamizu, O. Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 52, 25 (1979).
317. J. Mason, W. Van Bronswijk, J. G. Vinter, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1977, 469.
318. H. Schultheiss, E. Fluck, Z. Naturforsch., 32b, 257 (1977).
319. C. P. Cheng, T. L. Brown, J. Chem. Phys., 67, 1797 (1977).
320. T. Khin, G. A. Webb, J. Magn. Reson., 33, 159 (1979).
321. N. J. Bunce, J. P. Schoch, M. C. Zerner, J. Am. Chem. Soc., 99, 7986 (1977).
322. G. A. Vaglio, V. Mortarini, C. Frattini, A. Gasco, Ann. Chim. 66, 521 (1976).
323. D. A. Kubose, D. J. Glover, Gov. Rep. Announce Index (U. S.), 77, 110 (1977).
324. В. Н. Яндовский, А. Д. Мишарев, И. В. Целинский, У. Траоре, Ж. орг. химии, 14, 2505 (1978).
325. В. Н. Яндовский, Е. Ю. Добродумова, И. В. Целинский, А. Д. Мишарев, Там же, 16, 284 (1980).
326. В. Н. Яндовский, А. Д. Мишарев, И. В. Целинский, Е. Ю. Добродумова, У. Траоре, Там же, 16, 292 (1980).
327. О. С. Филипенко, В. И. Пономарев, Л. О. Атовмян, ДАН СССР, 242, 99 (1978).
328. M. S. Baker, D. E. Williams, Acta Crystallogr., 33 B, 2325 (1977).
329. В. И. Березин, Н. В. Богачев, Ю. И. Недранец, В. П. Севастьянов, Ж. физ. химии, 51, 1814 (1977).
330. В. И. Березин, Н. В. Богачев, М. Л. Кац, Ю. И. Недранец, Там же, 52, 1077 (1978).
331. В. И. Березин, Н. В. Богачев, Ю. И. Недранец, Ж. структ. химии, 20, 167 (1979).
332. М. Куманова, Докл. Болг. АН, 29, 645 (1976).
333. R. Cimraglia, M. Persico, J. Tomasi, Chem. Phys., 24, 251 (1977).
334. F. D. Greene, J. D. Burrington, A. M. Karkowsky, ACS Symp. Ser., 1978, 69 (Org. Free Radicals), 122; C. A., 89, 106950 (1978).
335. R. Cimraglia, M. Persico, J. Tomasi, Theor. Chim. Acta, 49, 13 (1978).
336. N. J. Bunce, Canad. J. Chem., 55, 383 (1977).
337. D. Döpp, D. Müller, Tetrahedron Letters, 1978, 3863.
338. J. J. Tria, R. H. Johnson, J. Phys. Chem., 81, 1274, 1279 (1977); 82, 1235 (1978).
339. L. V. Dang, H. P. Tran, N. T. Thin, N. T. Yen, N. Vietnam, Tap. Chi Hoa Hoc, 14, 20 (1976); C. A., 87, 184090 (1977).
340. Яп. пат. 7680831 (1976); C. A., 86, 55151 (1977).
341. Пат. США 4005064 (1977); C. A., 86, 149142 (1977).
342. Пат. ФРГ 2627215 (1977); C. A., 86, 141609 (1977).
343. R. Dabrowski, K. Kenig, Biul. Woisk. Akad. Tech., 27, 137 (1978).
344. A. H. Beckett, G. R. Jones, R. T. Coutts, Tetrahedron, 32, 1267 (1976).
345. Авт. свид. СССР № 629210 (1978); Бюлл. изобр., 55, № 39, 87 (1978).
346. Яп. пат. 78105436 (1978); C. A., 90, 38662 (1979).
347. V. Mortarini, A. Serafino, E. Menziani, A. Gasco, Gazz. Chim. Ital., 106, 1107 (1977).
348. V. Mortarini, G. Rua, A. Gasco, M. A. Bianco, A. Sanfilippo, Europ. J. Med. Chem.—Chim. Ther., 12, 59 (1977).
349. V. Mortarini, M. A. Bianco, A. Gasco, Chim. Ind., 59, 385 (1977).
350. Яп. пат. 7771444 (1977); C. A., 87, 167770 (1977).
351. В. С. Смоляков, Э. В. Тодрес, А. Н. Ушаков, Л. А. Нейман, Ж. орг. химии, 13, 1242 (1977).
352. T. Sakurai, S. Kozuka, S. Oae, Mem. Fac. Eng. Osaka City Univ., 17, 109 (1976); C. A., 88, 22285 (1978).

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