

УДК 547.22+547.228+547.539

**МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ  
С ГАЛОГЕНИМИДОИЛЬНЫМИ ГРУППИРОВКАМИ**

*Петрова Т. Д., Платонов В. Е.*

Обобщены сведения о методах синтеза соединений различных классов, содержащих галогениимидоильную группировку  $\text{—N}=\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{—Hal}$ . Рассмотрено использование известных методов синтеза таких соединений применительно к новым объектам. Приведены данные о новых методах получения соединений с группировкой  $\text{—N}=\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{—Hal}$ , разработанных в последние годы. Библиография — 239 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1973
II. Получение из аминов, N-галогенаминов и гидразинов	1974
III. Синтезы из соединений с группировкой $\text{—NHCO—}$ или $\text{—NHCS—}$	1978
IV. Превращения соединений с кратной связью азот — углерод	1981
V. Превращения соединений с кратной связью азот — азот	1992
VI. Превращения соединений с кратной связью углерод — углерод	1993
VII. Термолиз 3,3-дигалогеназиридинов	1993
VIII. Другие методы	1994

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Соединения, содержащие в своем составе галогениимидоильную группировку  $\text{—N}=\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{—Hal}$ , весьма разнообразны и постоянно вызывают интерес исследователей вследствие высокой реакционной способности этой группировки, которая позволяет вовлекать их в большое число реакций с образованием различных ациклических и гетероциклических веществ [1—3]. Кроме того, интерес к ним обусловлен широким спектром физиологической активности либо самих этих соединений, либо продуктов их превращений [4—7].

В настоящее время имеются монографии и обзоры, посвященные методам получения и реакциям этого обширного класса соединений, однако они опубликованы более 15 лет тому назад [1, 2]. Обстоятельные обзоры, охватывающие работы последних лет, относятся, главным образом, к имидоилфторидам и фторированным имидоилгалогенидам [8—11], гидразоногалогенидам и галогеназинам [12—14]. Отрывочные сведения о соединениях с галогениимидоильными группами приведены в монографиях [15—22].

Цель настоящего обзора состоит в обобщении данных по методам получения соединений, содержащих группировку  $\text{—N}=\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{—Hal}$ , опубликованных с 1970 по 1986 гг. В него, как правило, включены работы, не вошедшие в имеющиеся обзоры и появившиеся после их публикации. По этой причине приведено мало данных по имидоилфторидам и дифторидам, а также N-галогенсодержащим соединениям. В случае гидразоногалогенидов и галогеназинов основное внимание уделено работам, появившимся после 1974 и 1977 гг. соответственно. В обзоре не рассматриваются, за исключением нескольких примеров, гетероциклические соединения, у которых галогениимидоильная группировка входит в состав гетероцикла или присоединена к гетероциклическому кольцу.

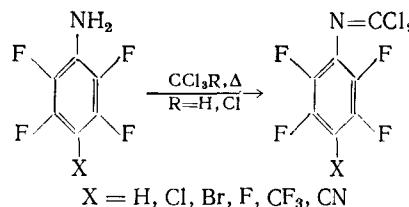
Анализ появившихся после 1970 г. литературных данных по получению различных соединений с галогениимидоильными группировками по-

зволяет сделать вывод, что наряду с развитием традиционных методов получения таких соединений, в последние 15 лет разработаны принципиально новые методы их синтеза, которые расширили круг этих соединений и возможности их использования.

## II. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ АМИНОВ, N-ГАЛОГЕНАМИНОВ И ГИДРАЗИНОВ

### 1. Термолитические и фотохимические реакции аминов и N-галогенаминов

Сравнительно недавно предложен оригинальный термолитический метод получения не описанных ранее полифторированных N-(арил)карбонимидоилдихлоридов, который заключается в сопиролизе полифторированных первичных ароматических аминов с  $\text{CHCl}_3$  или  $\text{CCl}_4$  в проточной системе при  $600-670^\circ$  [23, 24].



Реакция является достаточно общей для полифторированных производных бензола и распространена также на 2-аминогептафторнафталин и 4-амино-2,3,5,6-тетрафторпиридин. Выход карбонимидоилдихлоридов составляет 14—34 %. Сопиролиз с  $\text{CCl}_4$  осуществляется при более низкой температуре, с меньшим избытком галогенметана и более высоким выходом, чем с  $\text{CHCl}_3$ . Полифторированные N-(арил)карбонимидоилдихлориды образуются и при сопиролизе N-хлораминов с  $\text{CHCl}_3$ .

К недостаткам метода относятся невысокий выход карбонимидоилдихлоридов, большое содержание в реакционных смесях полихлорированных продуктов термолиза  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$ , а в некоторых случаях — побочное превращение заместителей исходных аминов.

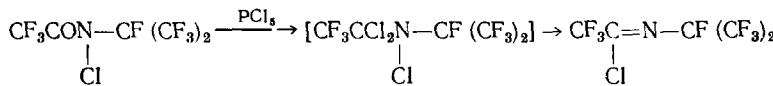
Образование карбонимидоилдихлоридов из аминов и  $\text{CHCl}_3$ , по-видимому, включает предварительную генерацию дихлоркарбена. Однако имеющиеся данные формально не противоречат и участию в реакциях с  $\text{CHCl}_3$  трихлорметильного радикала. Последний процесс, по-видимому, является основным при сопиролизе аминов с  $\text{CCl}_4$ .

Указанный способ получения карбонимидоилдихлоридов не имеет аналогий в нефторированном ряду. Попытка распространить его на нефторированные амины, например анилин, оказалась безуспешной. Причиной, возможно, является термическая нестабильность исходных аминов при высоких температурах.

Сопиролиз полифторароматических аминов с пентафторбензотрихлоридом при  $500-520^\circ$  приводит к N-(полифторарил)пентафторбензимидоилдихлоридам [25]. Выход в большинстве случаев составляет 50—77 %. Предполагается, что реакция осуществляется по радикальному пути, хотя не исключается возможность нуклеофильного замещения хлора в пентафторбензотрихлориде в жестких условиях сопиролиза.

В работе [26] при пиролизе в проточной системе N-4-дихлорперфторциклогекса-2,5-диенилиденамина ( $550^\circ$ , 1 мм рт. ст.) отмечено образование в качестве одного из продуктов N-(пентафторфенил)карбонимидоилфторхлорида, протекающее по радикальному пути.

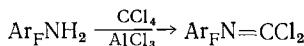
Неустойчивые N-хлорамины, имеющие также атом хлора у  $\alpha$ -углеродного атома, очень легко претерпевают дехлорирование и уже при комнатной температуре превращаются в соответствующие имидоилдихлориды [27].



При фотолизе смеси *трет*-бутиламина с бензотрифторидами в качестве основных продуктов получаются N-(*трет*-бутил)бензимидоилфториды, однако выходы их невелики и процесс не может рассматриваться как препаративный [28].

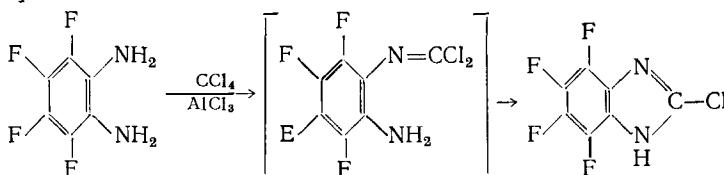
## 2. Реакции аминов, N-хлораминов и гидразинов в присутствии кислот Льюиса

Новым способом получения карбонимидоилдихлоридов и хлоридов является реакция малоосновных аминов с соединениями типа  $\text{CCl}_3\text{R}$  в присутствии  $\text{AlCl}_3$ . Так, нагревание полифторароматических аминов с  $\text{CCl}_4$  и  $\text{AlCl}_3$  при  $40-80^\circ$  приводит к N-(полифторарил)карбонимидоилдихлоридам с выходом 40—90% [29, 30].



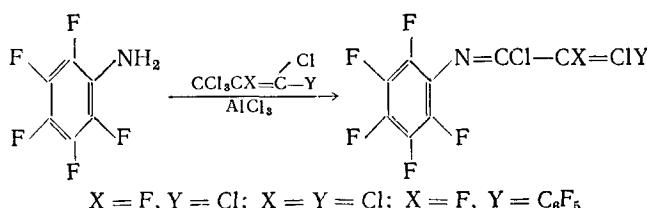
Реакция является достаточно общей для полифторированных производных бензола, дифенила, нафталина и гетероциклических аминов. Таким путем из пентафторанилина и *n*-замещенных тетрафторанилинов (*n*-Br, Cl, NO<sub>2</sub>, CN, H, CH<sub>3</sub>), а также пентахлоранилина получены соответствующие карбонимидоилдихлориды. При этом, по сравнению с пиролитическим методом [23, 24], повышается выход продуктов и расширяется их круг.

Тетрафтор-*m*- и *n*-фенилендиамины также вступают в эту реакцию. Процесс осуществляется ступенчато и приводит к смеси моно- и дикарбонимидоилдихлоридов с преобладанием последних. В то же время взаимодействие тетрафтор-*o*-фенилендиамина с  $\text{CCl}_4$  и  $\text{AlCl}_3$  протекает более сложно и приводит к 2-хлор-4,5,6,7-тетрафторбензимидазолу. Возможно, реакция идет через промежуточный N-(2-амино-3,4,5,6-тетрафторфенил)карбонимидоилдихлорид подобно образованию бензимидазольных производных из промежуточных *o*-аминозамещенных арилимидоилфторидов [31].



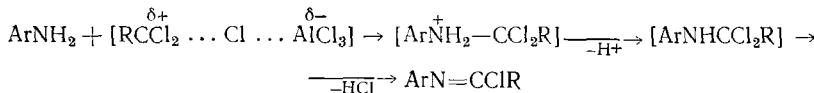
Достаточно гладко идет реакция с 4-амино-2,3,5,6-тетрахлорпиридином [32]. В отличие от этого 4-амино-2,3,5,6-тетрафторпиридин не вступает в реакцию [30]. Нефторированные амины с  $\text{CCl}_4$  и  $\text{AlCl}_3$  дают карбонимидоилдихлориды только в том случае, если основность их достаточно низка. Так, *n*-нитроанилин превращается в N-(*n*-нитрофенил)карбонимидоилдихлорид, в то время как анилин образует высокоплавкий продукт солеобразного типа [30].

Хлористый алюминий является специфическим катализатором в данном процессе. Другие кислоты Льюиса оказались практически не эффективны [30]. Замена  $\text{CCl}_4$  на бензотрихлорид и его производные приводит к получению соответствующих имидоилхлоридов уже при комнатной температуре [30, 33]. Очень легко вступают в реакцию с пентафторанилином и полигалогенированные пропилены, содержащие  $\text{CCl}_3$ -группу у алифатической связи C=C, давая с высоким выходом соответствующие азидиены [34].



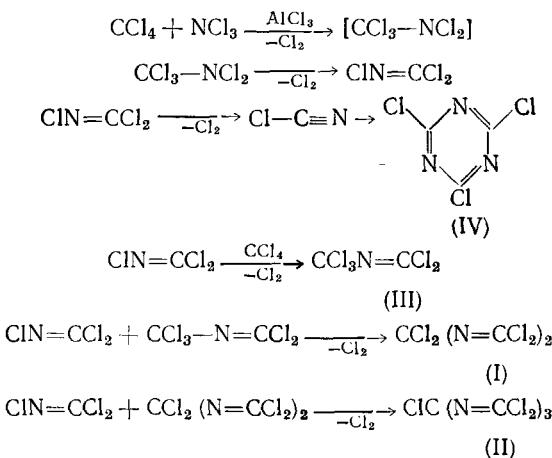
Инертными растворителями для этих реакций являются гексафторбензол,  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . При получении карбонимидоилдихлоридов и хлоридов указанным методом следует учитывать побочные процессы, обусловленные действием  $\text{AlCl}_3$ , например обмен фтора на хлор во фторалкильных группах [30].

Одна из возможных схем образования имидоилхлоридов и дихлоридов из ароматических аминов и соединений с трихлорметильной группой в присутствии  $\text{AlCl}_3$  включает комплексообразование  $\text{AlCl}_3$  с трихлорметильным производным и амином, с последующим превращением амина в хлоралкильное производное и далее — в конечный продукт [30].

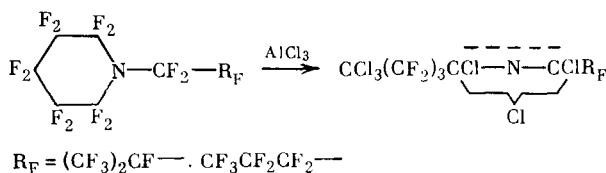


Реакция трихлорида азота с  $\text{CCl}_4$  в присутствии  $\text{AlCl}_3$ , также приводит к карбонимидоилхлоридам [35, 36]. Однако в этом случае образуется смесь соединений, соотношение которых можно изменять варьированием условий реакции. Интересно, что таким путем получены *бис*- и *трис*(карбонимидоилдихлориды) (I), (II). Наряду с ними из реакционной смеси выделены небольшие количества соединения (III) и цианурхлорида (IV).

Предложен следующий механизм реакций:

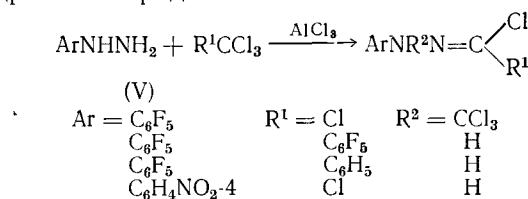


При действии  $\text{CCl}_4$  и  $\text{AlCl}_3$  на перфторированные циклические третичные амины образуются имидоилхлориды линейного строения [37, 38]. В этом случае в комплексе амина и  $\text{AlCl}_3$  под действием избыточного  $\text{AlCl}_3$  идет обмен подвижных атомов фтора в  $\alpha$ -положении к атому азота на хлор с последующей перегруппировкой нестабильных в этих условиях  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -полихлораминов в менее пространственно-затрудненные имидоилхлориды. Перегруппировка сопровождается разрывом связи C—N кольца.



В реакцию с соединениями с трихлорметильными группами и  $\text{AlCl}_3$  вступают и малоосновные гидразины (V) [39]. Пентафторфенилгидразин и *n*-нитрофенилгидразин с  $\text{CCl}_4$  или бензотрихлоридами и  $\text{AlCl}_3$  превращаются в соответствующие N-(арил)гидразонодихлорметаны или N-

(арил)бензгидразонохлориды.

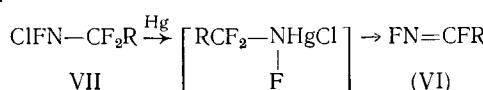


Ранее непосредственное превращение арилгидразинов в арилгидразоно-хлориды в литературе не отмечалось.

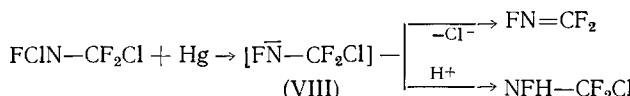
N-(Трифторметил)карбонимидоилдигалогенид получены с выходом 93% реакцией *bis*(трифторметил)амина с  $CF_2Cl_2$  и  $Br_2$  [40].

### 3. Другие реакции аминов и N-галогенаминов

Предложен метод получения N-фторимидоилфторидов (VI) с хорошим выходом дегалогенированием аминов типа  $NFClAlH_F$  (VII) нагреванием с ртутью в отсутствие растворителя [41, 42]. Механизм реакции точно не установлен, но предполагается, что он связан с внедрением ртути по связи N—Cl и последующим превращением промежуточного соединения ртути.

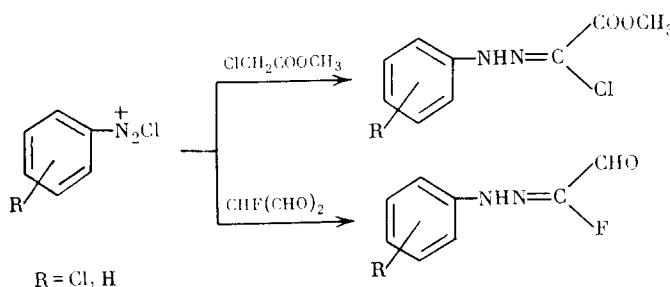


Таким путем из амина (VII),  $R=F$ , с выходом до 60% образуется N-фторкарбонимидоилдифторид (VI),  $R=F$ , однако его не удается от-делить от образующихся примесей. Легко очищаемый продукт с выхо-дом 90% получен проведением реакции в трифторуксусном ангидриде. Использование в качестве растворителя трифторуксусной кислоты при  $0^\circ$  привело к смеси дифторида (VI),  $R=F$ , и N-(дифторхлорметил)-N-фторамина. По-видимому, в ходе реакции в растворителях идет образо-вание промежуточного аниона (VIII), который либо теряет  $Cl^-$ , давая имидоилдифторид, либо отрывает протон от растворителя и превраща-ется в амин.



Другие амины типа  $R_FNCI$  в этих условиях переходят только в N-(фторалкил)-N-фторамины. Из N,N-дихлор-N-(перфторэтил)амина при взаимодействии с ртутью в трифторуксусной кислоте с умеренным выходом получен N-(хлор)-трифторацетимидоилфторид.

Сочетание диазотированных анилинов с метиловым эфиром  $\alpha$ -хлоруксусной кислоты или фтормалоновым альдегидом приводит соответственно к N-(арил)гидразонохлоридам или фторидам [43—45].

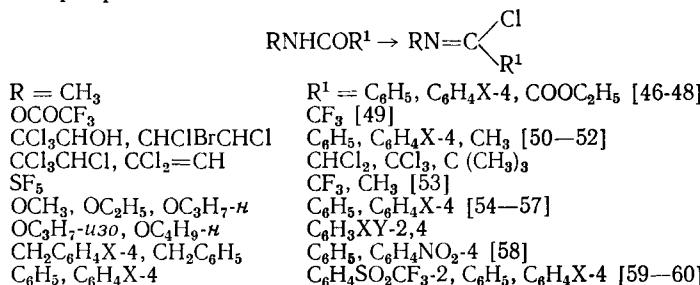


### III. СИНТЕЗЫ ИЗ СОЕДИНЕНИЙ С ГРУППИРОВКОЙ —NHCO ИЛИ —NHCS

Превращение группировок —NHCO или —NHCS в  $-\text{N}=\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{R}^1}{\text{C}}}-\text{Hal}$  под действием различных галогенсодержащих реагентов лежит в основе хорошо известных и широко применяемых методов синтеза галогенимидильных производных. Большая часть работ последних лет в этом направлении связана с вовлечением новых объектов в реакции, уже описанные ранее.

#### 1. Реакции с галогенпроизводными фосфора, серы и галогенами

Одним из наиболее простых и удобных методов получения имидоил-галогенидов является галогенирование амидов действием галогенидов фосфора или  $\text{SOCl}_2$ . С использованием  $\text{PCl}_5$  и  $\text{SOCl}_2$  были осуществлены следующие превращения:



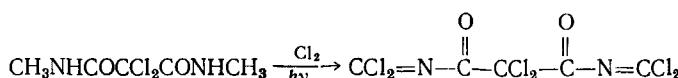
Из соединения (IX),  $\text{R}=\text{OCH}_3, \text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_5$ , с  $\text{PBr}_3$  получен и соответствующий имидоилбромид, однако выход его невысок [56]; альтернативный путь синтеза с выходом 51% включает нитрозативное дезаминирование *o*-метилбензамидоксима в  $\text{HBr}$  [57]. *N*-(Фенил)бензимидоилбромид из бензанилида и  $\text{PBr}_3$  удается получить лишь в смеси с продуктом бромирования *n*-положения *N*-ароматического кольца [61].

Интересно отметить, что трихлорацетильное производное пентахлоранилина с  $\text{PCl}_5$  превращается в *N*-(пентахлорфенил)трихлорацетимидоилхлорид [62], в то время как *N*-(пентафторфенил)трихлор- или -трифторацетимидоилхлориды из соответствующих анилидов и  $\text{PCl}_5$  получить не удается. В условиях реакции они превращаются в трихлорфосфазопентафторфенил [63]. Образование фосфорорганических соединений вместо ожидаемых гидразонохлоридов наблюдалось и при взаимодействии *N*-(фенил)- и *N*-(метил)-*N*-трифторацетидазидов с  $\text{PCl}_5$  [64].

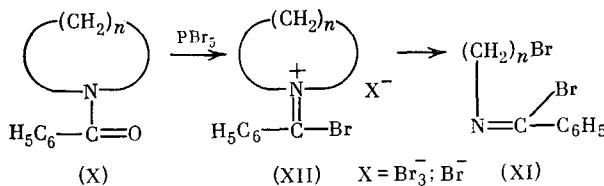
В случае *o*-азидобензанилидов или *N*-(*o*-азидобензоил)анилидов образующиеся имидоилхлориды быстро циклизуются в производные 2Н-индазола или бензимидазола, так что выделить их не удается, хотя их промежуточное образование не вызывает сомнений [65, 66].

*o*-Аллилзамещенный имидоилхлорид получен из *o*-аллилбензоильного производного *n*-нитробензиламина [67]. Различные 2-фенетиламиды с реагентами типа  $\text{PCl}_5, \text{POCl}_3, \text{SOCl}_2$  в мягких условиях дают имидоилгалогениды с высоким выходом [68, 69]. Этот факт оказался весьма существенным для понимания механизма образования производных дигидроизохинолина из амидов и  $\text{POCl}_3$  в классической реакции Бишлера — Напиральского. Он позволил сделать вывод о промежуточном образовании имидоилхлоридов в этой реакции и дал возможность модифицировать условия ее проведения для достижения наиболее высокого выхода продуктов циклизации.

Хлорирование *N,N'*-диметилдихлормалонамида хлором при УФ-облучении протекает отлично от описанных выше реакций амидов, хотя тоже приводит к соединению с имидоилдихлоридными группами [70].

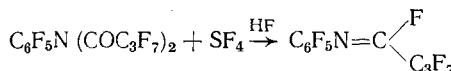


Амидные группировки, входящие в гетероциклическое кольцо, под действием  $\text{PCl}_5$  или  $\text{POCl}_3$  переходят в имидоилхлоридные. Таким образом синтезированы хлорсодержащие хиназолины [71], фталазины [72], 1,2,4-триазины [73], пиразины [74], пиридазины [75, 76], изоиндоленины [77], фенантридины [78, 79]. Циклические бензамиды типа (X) реагируют с  $\text{PBr}_5$  с раскрытием кольца и образованием  $\text{N}$ -( $\omega$ -бромалкил)имидоилбромидов (XI). Реакция идет через промежуточные иминийбромиды (XII) (см. [80]).



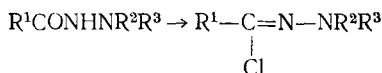
Смесь  $\text{SOCl}_2$  и  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , как правило, используют для синтеза карбонимидоилдихлоридов из амидов. Таким путем из форманилида и его 2,6-дихлор- и 2,4,5-трихлорпроизводных получены соответствующие  $\text{N}$ -(арил)карбонимидоилдихлориды [81]. Однако попытка использовать этот метод для синтеза  $\text{N}$ -(пентафторфенил)карбонимидоилдихлорида оказалась мало успешной [82].

Описано получение  $\text{N}$ -(пентафторфенил)перфторпропилимидоилфторида обработкой третичного амида  $\text{SF}_4$  в  $\text{HF}$  [83].



Выход продукта составляет 73 %. Предполагаемый путь реакции включает разрыв связи  $\text{N}$ -ацил под действием  $\text{HF}$  и образование вторичного амида, который далее переходит в имидоилфторид. Тиобензанилид с  $\text{SF}_4$  превращается в  $\text{N}$ -(фенил)бензимидоилфторид с выходом 52 % [84].

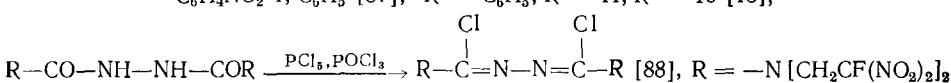
Гидразиды подобно амидам легко хлорируются  $\text{SOCl}_2$  или  $\text{PCl}_5$ , превращаясь в соответствующие гидразонохлориды.



$\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}-2, \text{C}_6\text{H}_4\text{F}-2; \text{R}^2 = \text{H}; \text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$  [85];  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{C}_6\text{F}_5$  [86];

$\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{C}_6\text{F}_5; \text{R}^2 = \text{H}; \text{R}^1 = m\text{pem}-\text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5; \text{R}^2 = \text{CH}_3; \text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-2,4,$

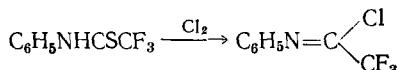
$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-4, \text{C}_6\text{H}_5$  [87];  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5; \text{R}^2 = \text{H}; \text{R}^3 = \text{Ts}$  [13],



Удобной модификацией способа является обработка гидразидов комплексом  $\text{POCl}_3$ ·пиридин в избытке  $\text{POCl}_3$  [12, 89—91]. Некоторые гидразиды под действием  $\text{PCl}_5$  претерпевают перегруппировку, в ходе которой постулируется промежуточное образование соединений с имидоилхлоридной функцией [92].

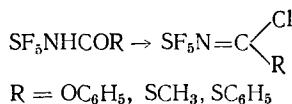
Арилмочевины при действии  $\text{PCl}_5$  с высоким выходом превращаются в  $\text{N}$ -арилбензимидоилхлориды [93], а  $\text{N}$ -алкилиденмочевины — в хлорзамещенные 1,3-диазадиены-1,3 [94]. Соединения подобного типа с двумя сопряженными имидоилхлоридными группировками получаются при хлорировании  $\text{N}$ -тиоароил- $\text{N}'$ -арилтиомочевин [95].

Хлорирование перфторалкилтиоанилидов приводит к  $\text{N}$ -(фенил)имидоилхлоридам с хорошим выходом [84].



В реакциях  $\text{N}$ -(пентафтортио)уретанов или тиоуретанов с  $\text{PCl}_5$  отмечено образование небольшого количества (до 10 %) малостабильных

N-(пентафтортио)имидоилхлоридов, охарактеризованных спектрально [96].



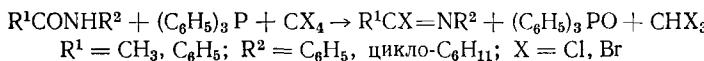
## 2. Реакции с реагентом Вильсмайера и его аналогами

Реакции амидов с реагентом Вильсмайера идут более сложно. Так, при взаимодействии ацетанилидов с этим реагентом имидоилхлориды образуются только в качестве промежуточных соединений, которые далее, в зависимости от заместителей в ацетанилиде и условий реакции, превращаются в формамины, 2-хлорхинолины или другие гетероциклические производные [97—101]. Взаимодействие реагента Вильсмайера с 2- и 3-ацетамиотиофенами осуществляется аналогично [98, 102]. О реакции реагента с N,N-диметилмочевиной см. [103].

Промежуточное образование имидоилхлоридов постулировано в реакциях анилидов типа  $ArNHCOC_6H_5$  с азааналогами реагента Вильсмайера, полученными из  $POCl_3$  и N-нитрозодиметиламина или его гомологов [100]. Однако в случае 3-метилпропионанилида одним из побочных продуктов является N-(*m*-толил)карбонимидоилхлорид.

## 3. Реакции с трифенилфосфином и дигалофосфоранами

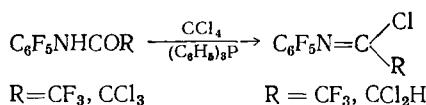
Новый удобный способ получения имидоилхлоридов и бромидов с хорошим выходом предложен в работах Аппеля с соавт. [104, 105], исходя из вторичных амидов, соответствующего тетрагалогенметана и трифенилфосфина.



Исследование механизма реакции позволило высказать предположение, что она осуществляется через промежуточное O-фосфорилированное соединение, образующееся из амида под действием комплекса тетрагалогенметана с трифенилфосфином или продукта их реакции — дигалофосфорана. С учетом этого разработан метод синтеза имидоилхлоридов и бромидов из соответствующих дигалофосфоранов в присутствии оснований (для связывания образующегося  $HNH_4^+$ ). Выходы имидоилгалогенов по этому методу также достаточно высоки. Процесс с менее реакционноспособным дихлорфосфораном осуществляется при более высокой температуре, чем с дигалофосфораном.

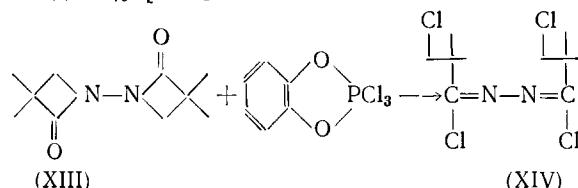
Мягкие условия синтеза имидоилхлоридов и бромидов этим методом позволяют получать даже относительно малоустойчивые соединения, которые без выделения можно использовать для дальнейших превращений. Удобный вариант проведения реакции предложен в работе [106] с применением трифенилфосфина на подложке, что облегчает отделение фосфорных соединений от имидоилгалогенидов.

Реакция с трифенилфосфином и  $CCl_4$  успешно реализована в случае тригалоацетильных производных пентафторанилина для синтеза N-(пентафторфенил)галоацетимидаилхлоридов [107].



Аналогично амидам, с  $CCl_4$  и  $(C_6H_5)_3P$  реагируют N,N,N'-замещенные мочевины [105, 108, 109] и S-эфиры тиокарбаминовой кислоты [105]. Дион (XIII) с 1,2-фенилендиокситрихлорфосфораном превращается в

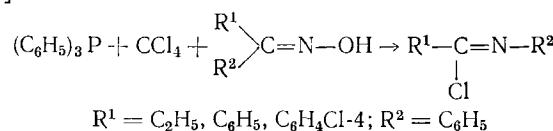
азин (XIV); выход 70% [110].



#### IV. ПРЕВРАЩЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ С КРАТНОЙ СВЯЗЬЮ АЗОТ – УГЛЕРОД

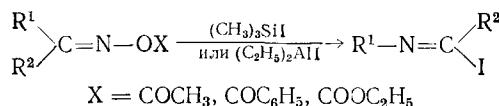
## 1. Реакции кетоксимов и альдоксимов

Ароматические и арилалифатические кетоксимы с  $\text{CCl}_4$  и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  претерпевают перегруппировку Бекмана, давая имдоилхлориды. При этом в диароматических кетоксимах мигрирует незамещенная арильная группа, в арилалифатических — арильная группа. Выходы составляют 70—90% [111].



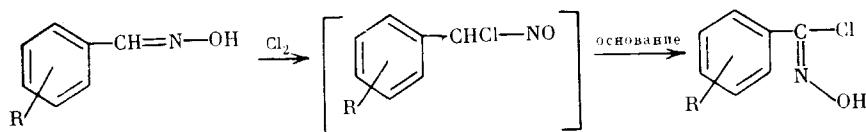
Диалифатические кетоксими в этих условиях, по-видимому, также превращаются в имидоилхлориды, однако выделить последние не удается [112]. Имидоилхлориды получаются и в реакции кетоксимов с дихлорфосфораном в присутствии триэтиламина [111]. В этих реакциях перегруппировку Бекмана претерпевают промежуточно образующиеся N-хлоркетимины, либо их предшественники — О-fosфорилированные кетоксими [111].

Перегруппировка Бекмана О-производных оксимов под действием триметилсилилиодида или диэтилалюминий иодида в аprotонной среде в мягких условиях позволяет получать с высоким выходом имидоилиодиды, которые могут быть использованы для дальнейших превращений без выделения в чистом виде [113].



В этих превращениях исследовались производные оксимов ацетона, ди-этилкетона, ацетофенона, циклогексанона и циклододеканона.

Альдоксимы превращаются в соединения с имидоилхлоридной группировкой под действием различных хлорирующих агентов. Хлорирование бензальдоксимов хлором в хлороформе или хлористом метилене, содержащих примесь этанола, или в присутствии триэтиламина как катализатора, позволяет получать бензогидроксимиол — хлориды с удовлетворительным выходом [114—122]. Промежуточными продуктами реакции являются хлорнитрозосоединения, которые изомеризуются в гидроксимиолхлориды.



$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5-4; \text{NH}_2-4; \text{Cl}_2-2,6; \text{H, NO}_2-3 \text{ и } -4; \text{Cl}-2,-3 \text{ и } -4; \text{Cl}_2-2,6$

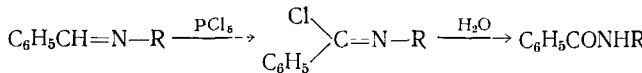
Хлорирование пентахлорбензальдоксима осуществляется без катализатора. Для получения пентафторбензогидроксимиолхлорида в качестве

хлорирующего агента используют хлористый нитрозил, так как с хлором реакция практически не идет.

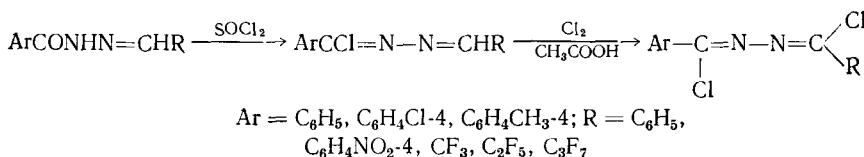
Удобный и селективный метод получения бензогидроксимиолхлоридов из соответствующих альдоксимов при действии N-хлорсукцинидом описан в работах [123, 124]. Оксим хлорала переходит под действием хлора в трихлорацетгидроксимиолхлорид [125].

## 2. Реакции альдиминов и альдазинов

Образование имидоилхлоридов постулировано в реакции N-бензилиденанилинов с  $\text{PCl}_5$ . Имидоилхлориды превращены в соответствующие амиды без выделения [126]. Хорошие результаты получены с N-бензилиденанилином, *n*-толуидином и *n*-хлоранилином, однако, N-бензилиден-*n*-нитроанилин не удается вовлечь в это превращение.



Альдазины типа 2,3-диазабута-1,3-диена превращаются в монохлор- или дихлоразины под действием хлора в инертных растворителях или безводной уксусной кислоте, в то время как бромирование и иодирование их идет более сложно. Подробно об этих реакциях см. [12, 13]. Удобный вариант получения таких хлоридов включает взаимодействие ароилгидразонов с хлористым тионилом и последующее хлорирование образующихся 1-хлорпроизводных до 1,4-дихлор-2,3-диазабута-1,3-диенов [127] (о более сложной реакции ароилгидразонов перфторированных алифатических альдегидов с  $\text{SOCl}_2$  в присутствии ДМФ см. [128]).



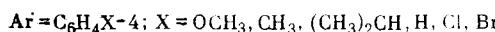
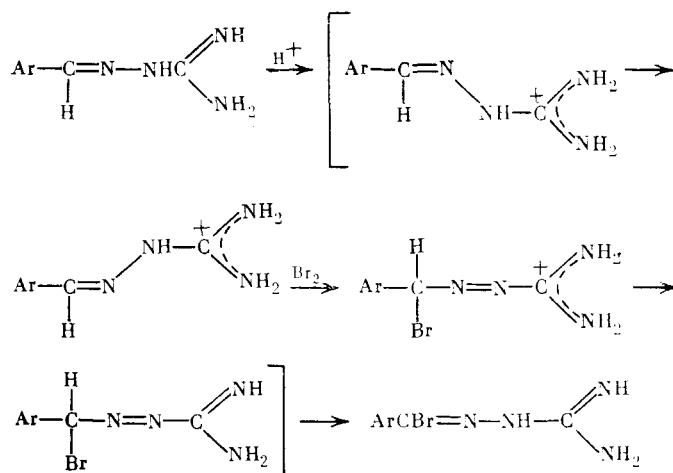
Метод позволяет получать соединения с хорошим выходом свободные от изомеров, что особенно важно в случае несимметричных производных. Однако при его использовании необходимо учитывать побочные процессы симметризации под действием  $\text{SOCl}_2$  [13].

## 3. Реакции гидразонов

Новые N-(арил)гидразонобромиды получены известным методом синтеза такого рода соединений действием брома в уксусной кислоте на арилгидразоны ароматических и алифатических альдегидов. Изучена кинетика реакции и выявлена роль электронных и стерических факторов в образовании продуктов [12, 89, 129—131].

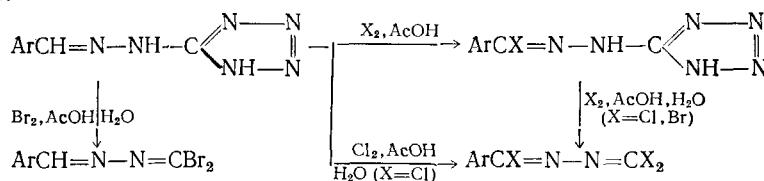
N-(Фенил)трифторацетгидразонобромид и -хлорид можно синтезировать с выходом до 70% при галогенировании фенилгидразона трифторацетальдегида N-бром- или N-хлорсукцинидом в диметилформамиде [132].

Новая группа реакционноспособных N-(амидино)гидразонобромидов синтезирована бромированием амидиногидразонов бромом в водной уксусной кислоте [133]. Соединения выделены в виде стабильных бромгидратов. Полученные кинетические данные согласуются со схемой превращения, в которой медленной, скорость определяющей стадией является геометрическая изомеризация протонированной формы исходного термодинамически стабильного *E*-изомера амидиногидразона в протонированную форму *Z*-изомера, а затем, реализуется быстрая стадия бромирования этой формы.

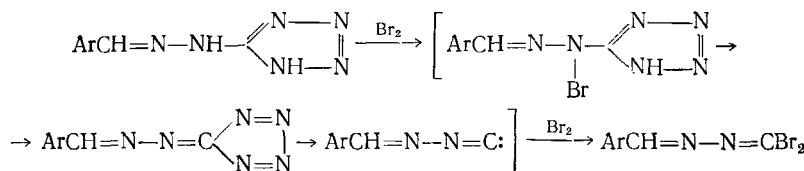


При бромировании арилиденсемикарбазонов бромом в безводной уксусной кислоте также предполагается образование гидразонобромидов, однако конечными продуктами являются триазолоны [134].

Путь реакций тетразолилгидразонов ароматических альдегидов с хлором или бромом в уксусной кислоте зависит от условий их проведения [13]. При действии галогенов в ледяной уксусной кислоте происходит медленное замещение метинового протона гидразона на галоид и получаются соответственно тетразолилбензгидразонохлориды или бромиды. Эти соединения под действием галогенов в водной уксусной кислоте претерпевают окислительное расщепление тетразольного цикла и превращаются в 1,1,4-тригалоген-2,3-диазабутадиены. Действие на исходные тетразолилгидразоны галогенов в водной уксусной кислоте также приводит к расщеплению тетразольного цикла. При этом в случае брома образуются 1,1-дигалогенпроизводные, а в случае хлора — 1,1,4-трихлорпроизводные. Бромирование 1,1-дигалогенпроизводного до 1,1,4-трибромпроизводного не идет. Таким образом, для получения 1,1,4-тригалогенпроизводных 2,3-диазадиенов необходимо, чтобы галогенирование метинового положения происходило до расщепления тетразольного кольца.

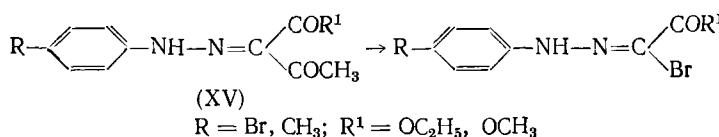


Исследование кинетики бромирования позволило предложить следующий механизм образования 1,1-дигалогенпроизводных:



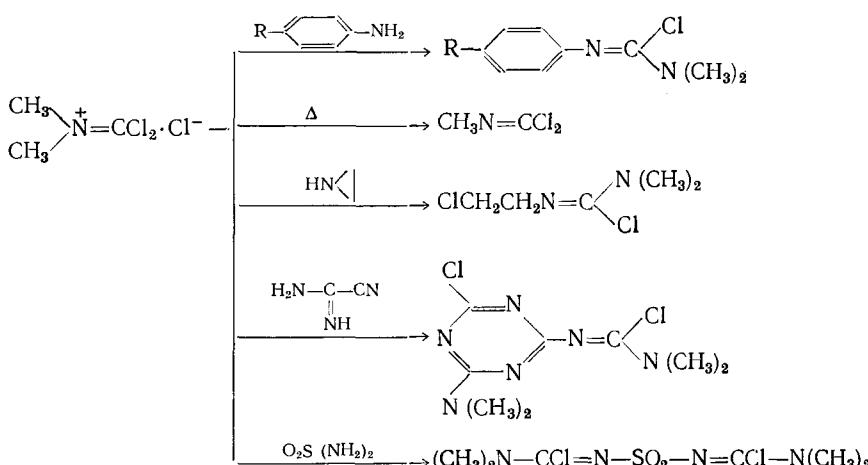
О бромировании 5-фенилтетразолилгидразонов ароматических альдегидов см. [135]. Попытки вовлечь в реакции бромирования тетразолилгидразоны кетонов были безуспешны, за исключением тетразолилгидразона бензофенона [136]. В то же время получены С-алкоксикарбонильные производные N-(арил)гидразонобромидов [137] бромированием

гидразонов (XV) в смеси ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида в присутствии ацетата натрия.



#### 4. Превращение дихлорметиленаммониевых солей

Высоко реакционноспособные дихлорметиленаммониевые соли общей формулы  $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} = \text{CCl}_2 \cdot \text{X}^-$ , которые интенсивно исследуются в последние годы, могут служить исходными продуктами для синтеза карбонимидоилдихлоридов и -хлоридов. Так, термолиз дихлорметилендиметиламмонийхлорида выше  $100^\circ$  приводит к N-(метил)карбонимидоилдихлориду, а его реакции с соединениями, содержащими аминогруппу, позволяют гладко получать хлорформамидины.

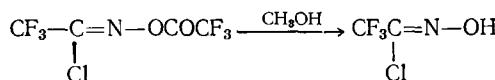


Подробнее о превращениях дихлорметиленаммониевых солей см. [138—141].

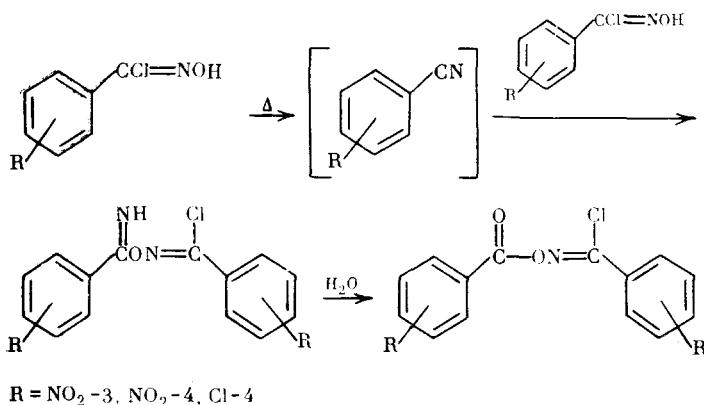
#### 5. Превращения имидоилгалогенидов

Для синтеза новых имидоилгалогенидов можно использовать реакции самих этих соединений, включающие замещение атома галогена при связи  $\text{N}=\text{C}$ , превращения других заместителей, а также изомеризации,

не затрагивающие группировку  $\text{N}=\text{C}-\text{Hal}$ . Методы, связанные с превращениями первого типа, рассмотрены в обзоре [142]. Превращения второго типа весьма разнообразны. Так, трифторацетгидроксимоилхлорид получается из O-(трифторацетил)-трифторацетгидроксимоилхлорида с метанолом [46—49, 143]. Обратная реакция позволяет синтезировать O-ацилгидроксимоилхлориды из гидроксимоилхлоридов [122, 144, 145].

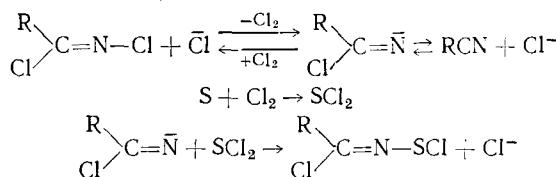


Пиролиз бензогидроксимоилхлоридов, содержащих акцепторные заместители в кольце, приводит к O-бензоилбензогидроксимоилхлоридам, однако выходы соединений низки [146]. Механизм реакции включает превращения промежуточно образующихся бензонитрилов.



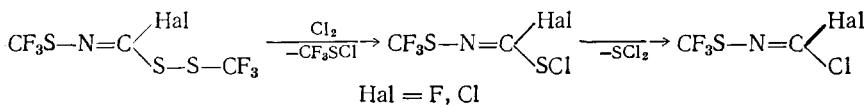
$\text{N-(Хлор)формимидоилхлориды}$  при взаимодействии с серой в присутствии донора хлорид-иона (тетрабутил- или тетраэтиламмонийхлорида) переходят в  $\text{N-(хлортио)формимидоилхлориды}$  [147].

Предполагаемая схема реакции приведена ниже:

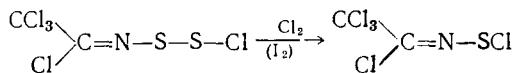


При  $\mathbf{R=Cl}$ ,  $\text{CCl}_3$  соединения могут быть выделены, в случае  $\mathbf{R=CN}$  или  $\text{--CCl}_2\text{--CN}$  идут дальнейшие превращения. В реакциях с дисульфидами образуются  $\text{N-(алкилтио)-}$  или  $\text{N-(фенилтио)формимидоилхлориды}$  [148]. *бис*- $\text{N-(Хлор)формимидоилхлориды}$  реагируют с дисульфидами аналогичным образом.

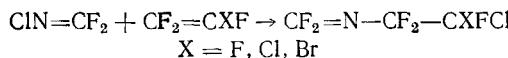
Хлорирование  $\text{N-(трифторметилтио)трифторметилдитиоимидоилфторида}$  или  $\text{хлорида}$  протекает с расщеплением связи  $\text{S--S}$  [149].



Другой пример превращений с расщеплением связи  $\text{S--S}$  представлен в работе [150]:



$\text{N-(Хлор)карбонимидоилдифторид}$  при высокой температуре реагирует радикальным путем с фторолефинами, давая  $\text{N-(галогеноалкил)карбонимидоилдифториды}$  [151, 152]. Конверсия исходного имидоилдифторида достигает 75—95 %.

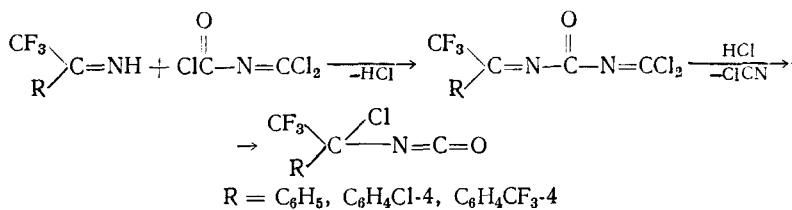


С водородсодержащими олефинами реакция не идет.

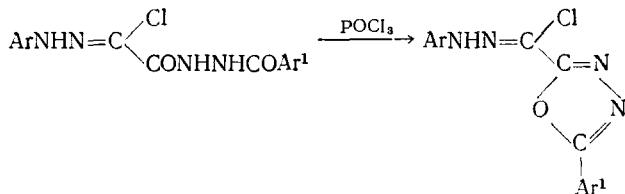
Описано превращение  $\text{N-(трихлорметил)карбонимидоилдихлорида}$  с высоким выходом в  $\text{N-(хлорформил)карбонимидоилдихлорид}$  в реакциях с алифатическими альдегидами и ангидридами кислот [153].

В реакции кетиминов с трихлорметилизоцианатом, который существует преимущественно в виде  $\text{N-(хлорформил)карбонимидоилдихлорида}$ , в мягких условиях при отсутствии  $\text{HCl}$  выделены  $\text{N,N'-бис-алкилиденмочевины}$  [154]. В присутствии  $\text{HCl}$  и при нагревании реакция идет дальше

и с выходом 75—80% образуются  $\alpha$ -хлоралкилизоцианаты.

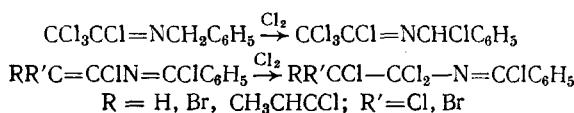


Превращение заместителя, сопровождаемое внутримолекулярной циклизацией, наблюдалось при действии  $\text{POCl}_3$  на N-арилгидразонохлор-ацетил-N-бензоилгидразины [155].



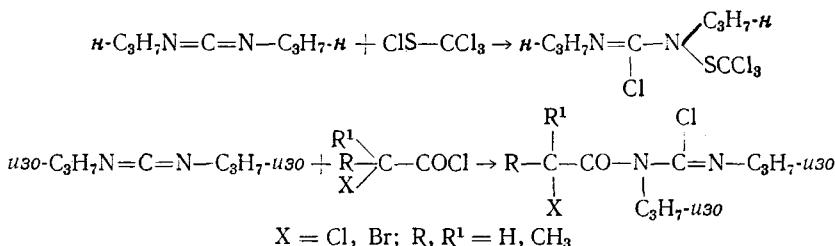
Изомеризация *Z*-изомеров О-алкилбензогидроксимиолхлоридов в *E*-изомеры происходит под действием УФ-облучения или катализируется кислотами [55, 56, 156].

Превращения заместителей в имидоилхлоридах, связанные с реакциями хлорирования, описаны в работах [51, 52, 157]. Некоторые примеры представлены ниже:

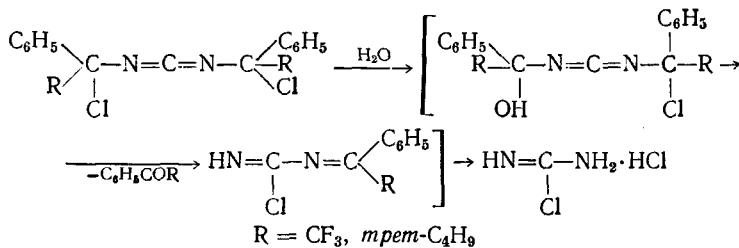


## 6. Реакции карбодиимидов

Трихлорметансульфенилхлорид или хлорангидриды  $\alpha$ -галогенкислот в мягких условиях присоединяются к связи C=N карбодиимидов, давая соответствующие хлорформамидины [20, 158].



Хлоралкилкарбодиимиды при обработке водой превращаются в хлористоводородную соль хлорформамидина [159].

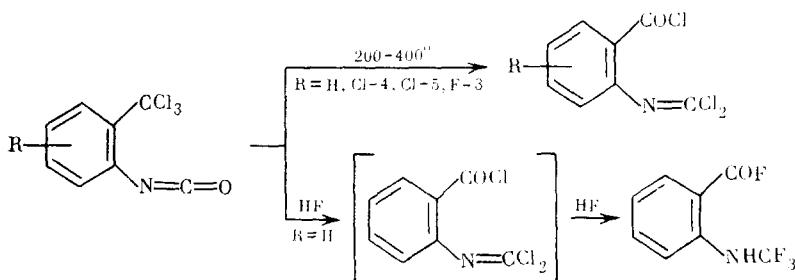


Дизопропил- или дициклогексилкарбодиимид с фенилдихлорбромметилртутью, как источником дихлоркарбена, дает соответствующий карбонимидоилдихлорид [160].

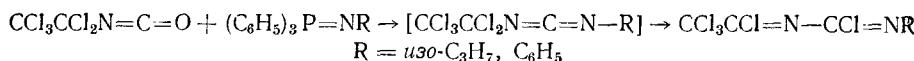


## 7. Получение из изоцианатов и изотиоцианатов

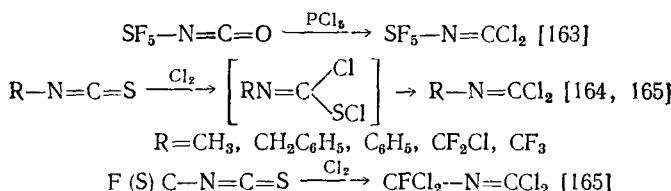
Необычная внутримолекулярная перегруппировка с переносом кислорода в ряду *o*-трихлорметилфенилизоцианатов приводит к N-(фенил)-карбонимидоилдихлоридам [161, 162]. Она была зафиксирована при высокотемпературном термолизе этих соединений и, кроме того, по-видимому, при действии на них HF.



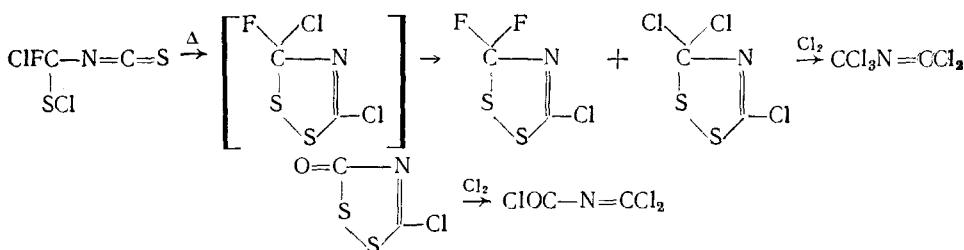
Хлорзамещенные 1,3-диаза-1,3-диены получаются из перхлорэтилизоцианата и трифенилfosфазосоединений в результате 1,3-хлоротропного сдвига в триаде  $-\text{C}=\text{N}=\text{C}-$  первоначально образующихся карбодиимидов [94].



Для получения карбонимидоилдихлоридов можно использовать хлорирование изоцианатов или изотиоцианатов.



Своеобразный путь к карбонимидоилдихлориду найден в случае хлорангидрида фторхлоризотиоцианатметансульфеновой кислоты [165]. При нагревании это соединение претерпевает внутримолекулярную циклизацию до производного 1,2,4-дитиазола. Такие дитиазолы или продукты их гидролиза дают под действием хлора карбонимидоилдихлориды.

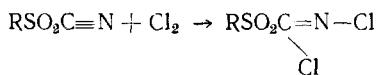


## 8. Присоединение к нитрилам, цианатам и изонитрилам

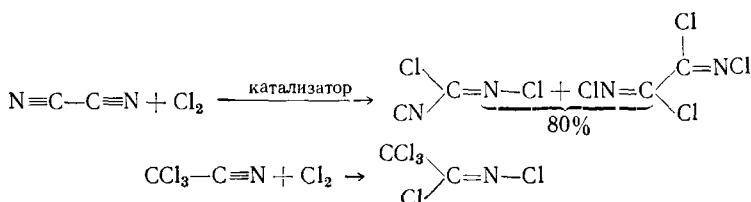
Большое число разнообразных имидоилхлоридов и дихлоридов получено присоединением хлора, сульфенилхлоридов, дисульфидов, двуххлористой серы, тионилхлорида и сульфурилхлорида по связи  $\text{C}\equiv\text{N}$  различных нитрилов.

Хлорирование нитрилов с электроноакцепторными заместителями приводит к замещенным N-(хлор)формимилоилхлоридам [166, 167].

Легко и с количественным выходом идет присоединение хлора к активированной связи  $\text{C}\equiv\text{N}$  сульфонилцианидов:

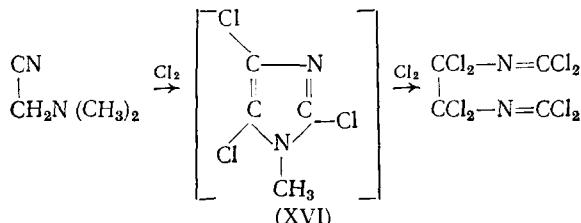


В случае менее активированных нитрилов, таких, например, как цианоген или трихлорацетонитрил, реакцию ведут в присутствии катализаторов — тетраметиламмонийхлорида или угля.



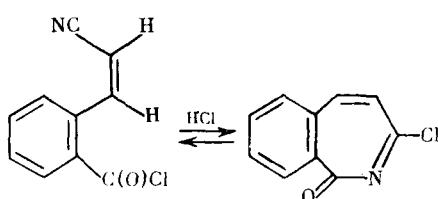
Первой стадией хлорирования является нуклеофильная атака хлорид-ионом по электронодефицитному атому углерода цианогруппы.

Высокотемпературное хлорирование диметиламиноацетонитрила до *бис*-карбонимидоилдихлорида (XVI) осуществляется через промежуточное образование производного N-метилимидазола и последующее раскрытие кольца.

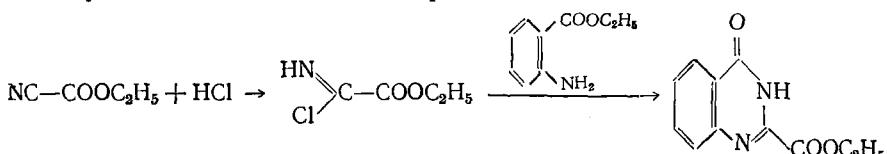


Реакции нитрилов с хлорпроизводными серы идут в присутствии катализаторов — источников хлорид-иона — и позволяют получать серусодержащие имидоилхлориды и дихлориды [148, 149, 168—171].

Циклические имидоилхлориды с удовлетворительным выходом образуются в реакциях присоединения к нитрилам  $\text{HCl}$ , сопровождающихся внутримолекулярной циклизацией [172], например:

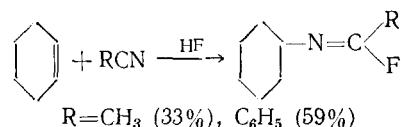


Взаимодействие этилцианоформиата и  $\text{HCl}$  в уксусной кислоте приводит к неустойчивому карбэтоксиформимиоилхлориду, который зафиксирован по продуктам его реакции с добавленными в систему нуклеофилами. Таким путем в присутствии *o*-карбэтоксианилина с выходом 50% получен 4-хиназолон-2-этилкарбоксилат [173].



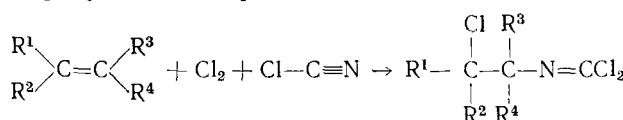
Конденсация нитрилов с олефинами по Риттеру в присутствии  $\text{HF}$  привела к имидоилфторидам, выделенным в чистом виде [174, 175]. Эта

реакция позволила получить мало известные до этого имидоилфториды и исследовать их свойства.

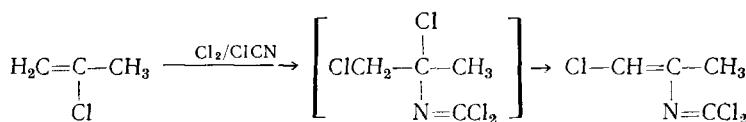


Использование в этих реакциях не только циклических, но и линейных олефинов с разветвленной и неразветвленной цепью при связи  $\text{C}=\text{C}$  показало, что алкены с разветвленными алкильными группами имидоилфториды не образуют, в то время как с неразветвленными реагируют нормально. 1-Пентен, например, с бензонитрилом дает смесь  $\text{N}$ -(2- и 3-пентил)бензимидоилфторидов с выходом 62%. Различно поведение в этих процессах двух типов олефинов определяется возможностью дальнейших превращений ионов, промежуточно образующихся при присоединении HF к олефинам.

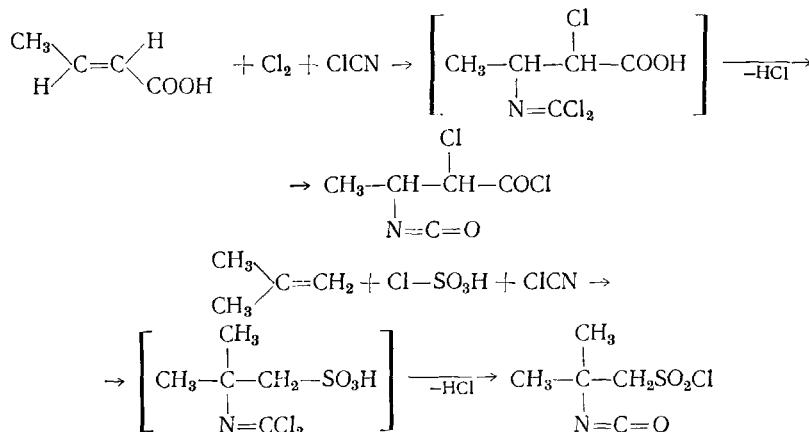
Препаративный метод синтеза алифатических  $\text{N}$ -( $\beta$ -хлоралкил)карбонимидоилдихлоридов состоит в электрофильном присоединении хлора к олефинам в присутствии хлорциана [176].



Особенно хорошие выходы получены с винилхлоридом или бутадиеном. В случае образования  $\alpha$ -галогенкарбонимидоилдихлоридов легко идущее дегидрогалогенирование позволяет сразу получать  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные карбонимидоилдихлориды.

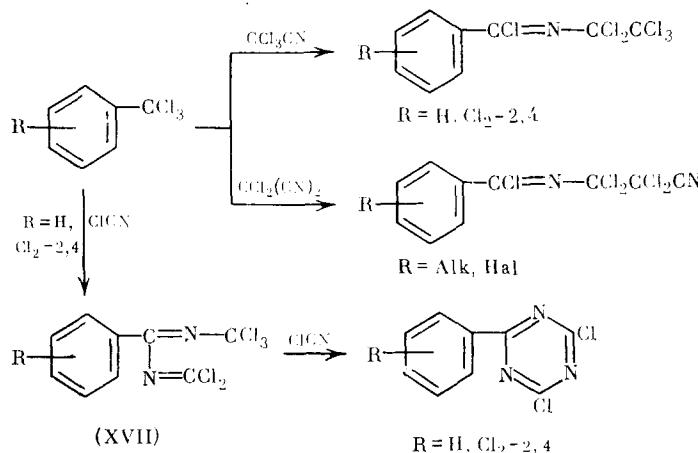


Однако в тех случаях, когда олефин содержит кислотную группу или используется электрофил, способный ввести такую группировку, реакция не останавливается на образовании карбонимидоилдихлорида:

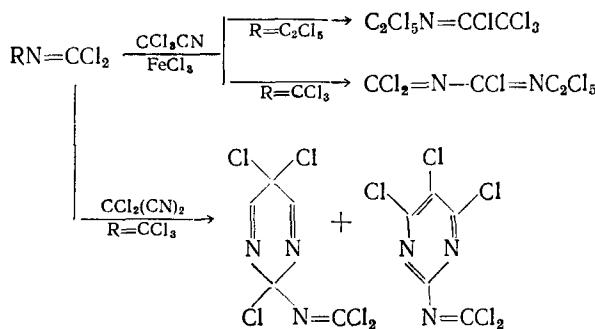


$\text{N}$ -Полихлоралкилимиодихлориды или дихлориды образуются при взаимодействии активированных нитрилов, таких как хлорциан, трихлоракетонитрил, 2,2,3-трихлорпропионитрил, дихлормалонодинитрил с соединениями, имеющими группировки  $\text{CCl}_2$  или  $\text{CCl}_2\text{H}$  [177, 178]. Реакции катализируются  $\text{FeCl}_3$  или  $\text{AlCl}_3$ . На первой стадии идет присоединение хлорсодержащих соединений к активированной нитрильной группе, а затем миграция хлора (хлоротропия), в результате которой образуются имидоилхлориды или дихлориды. В ряде случаев при невысоких температурах процесс можно остановить на этой стадии. В других случаях

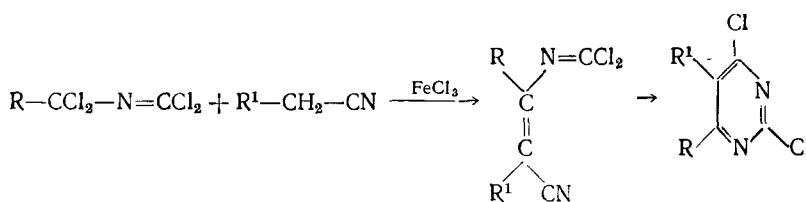
наблюдается образование гетероциклических соединений. Так, имидоилхлориды являются основными продуктами реакции трихлорацетонитрила с бензотрихлоридами [177]; однако с хлорцианом легко идет циклизация до замещенных триазинов и только в случае 2,4-дихлорбензотрихлорида в небольших количествах удалось выделить промежуточный карбонимидоилдихлорид (XVII) [178].



Имидоилхлориды выделены и при взаимодействии бензотрихлоридов с дихлормалонодинитрилом [177], в то время как с бензилиденхлоридами получены пиримидиновые производные [178]. В качестве полихлоралкильных компонент использовались также трихлорметоксибензолы и карбонимидоилдихлориды с перхлоралкильными группами [177—179].



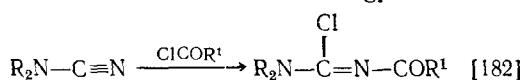
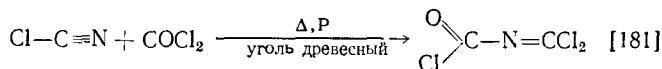
Было найдено также, что в присутствии кислот Льюиса и при повышенных температурах карбонимидоилдихлориды типа  $RC\bar{C}l_2-N=CCl_2$  реагируют с нитрилами, имеющими в  $\alpha$ -положении два атома водорода, давая хлорированные пиримидины [180]. В этой двухстадийной реакции определяющим является отщепление  $HCl$ . В большинстве случаев можно остановить реакцию на первой стадии образования карбонимидоилдихлоридов.



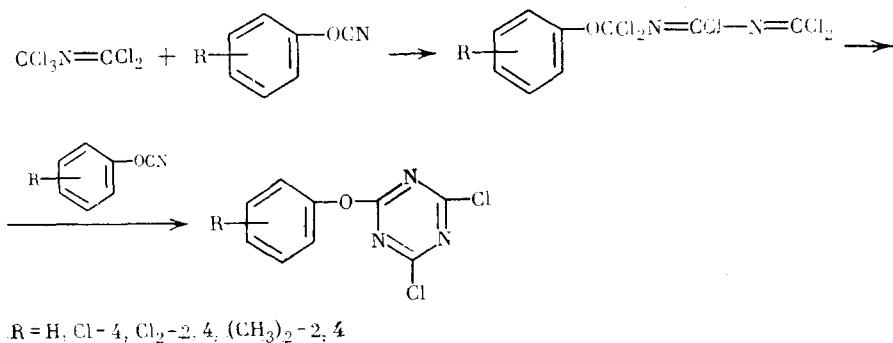
$R=Cl, CCl_3, C_6H_5$ ;  $R^1=H, Cl, CH_3, C_6H_5$  и др.

Реакция протекает аналогично и когда  $\alpha$ -атомы хлора карбонимидоилдихлорида замещены на водород, а  $\alpha$ -атомы водорода нитрила заме-

щены на хлор. N-(Ацил)имидоилхлориды и дихлориды получают из нитрилов и ацилхлоридов.

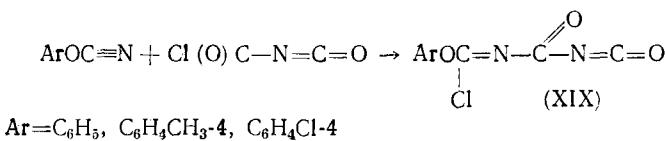


Фенилцианаты подобно нитрилам реагируют с N-(трихлорметил)карбонимидоилдихлоридом, приводя к гетероциклическим производным [178]. В некоторых случаях удается выделить небольшие количества первичных продуктов хлоротропной перегруппировки.

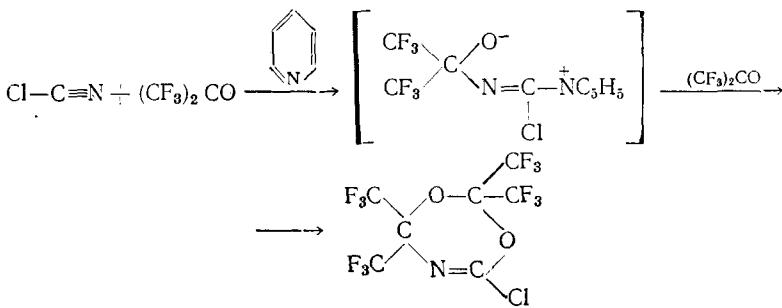


Подобно нитрилам взаимодействия цианаты и с ацилхлоридами [182]. Реакции осуществляют при нагревании в инертных растворителях; выход продуктов 45—90%. Фосген реагирует при 0—20°.

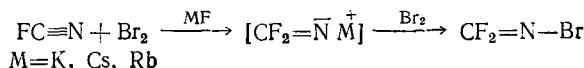
Электрофильное присоединение хлорформилизоцианата к ароматическим цианатам приводит к соединениям типа (XIX) [181, 183].



При взаимодействии хлорциана с гексафторацетоном в присутствии пиридина образуется хлордиоксазин [184].

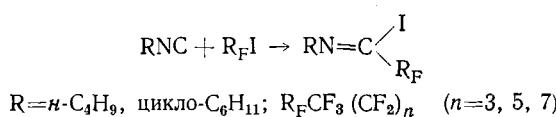


Бромированием фторциана в присутствии фторидов щелочных металлов получен N-(бром)карбонимидоилдифторид [185]:



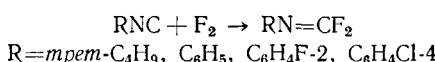
N-(Пентафтортетилур)имидоилхлорид и дихлорид предложено получать фотолизом хлорциана или трифторметилциана с  $\text{TeF}_5\text{Cl}$ . При этом побочно образуется до 10% тетрахлор-2,3-диазабутадиена-1,4 [186].

Радикальное присоединение перфторалкилиодидов к изонитридам с первичными или вторичными алкильными группами является способом получения имидоилиодидов с перфторалкильными группировками [187, 188].



Однако с *трет*-алкильными или ароматическими изонитрилами в этих условиях конденсация не идет. Проведение реакций в присутствии меди позволило вовлечь в это превращение и указанные нитрилы. Выходы имидоилиодидов составляют в основном 70—90%. Механизм катализируемой медью реакции включает окислительное присоединение  $R_F I$  к комплексу изонитрила с медью и последующую миграцию перфторалкильной группы и иода к изонитрильному лиганду.

Прямое фторирование изонитрилов током элементарного фтора, разбавленного аргоном или азотом, позволяет получать карбонимидоилдифториды [189].



$N$ -(Трифторметил)имидоилгалогениды образуются в реакциях  $N$ -трифторметилизонитрила с  $H\text{Hal}$  или  $SF_5\text{Br}$  [190].

## V. ПРЕВРАЩЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ С КРАТНОЙ СВЯЗЬЮ АЗОТ — АЗОТ

Азиды, азо- и азоксиоединения реагируют с дихлоркарбеном, генерируемым в ходе реакции из фенилтригалогенметилртуты, давая карбонимидоилдихлориды [191, 192]. Так, разложение фенилазида в присутствии фенилтрихлорметилртуты приводит к  $N$ -(фенил)карбонимидоилдихлориду с выходом 70%. Источником дихлоркарбена может быть также трихлорацетат натрия или этилтрихлорацетат. Для фенил-, *n*-метоксифенил и *n*-хлорфенилазидов изучена кинетика реакции [192].

При взаимодействии избытка азо- и азоксибензолов с фенилдихлорбромметилртутью образуется смесь одних и тех же карбонимидоилхлоридов. По-видимому, азоксиоединения первоначально деоксигенируются под действием ртутьорганического производного и образующиеся азобензолы реагируют с дихлоркарбеном. Общий выход продуктов невысок [191].

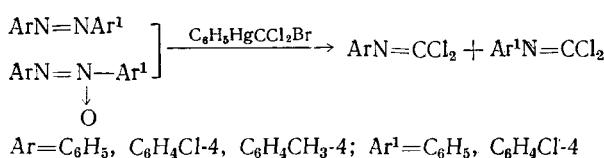
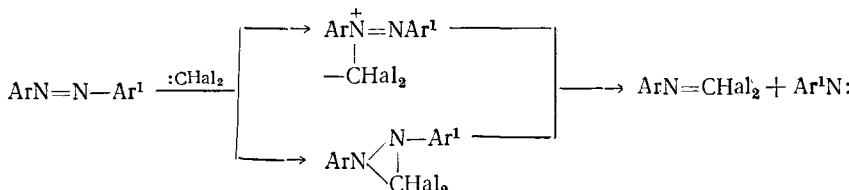
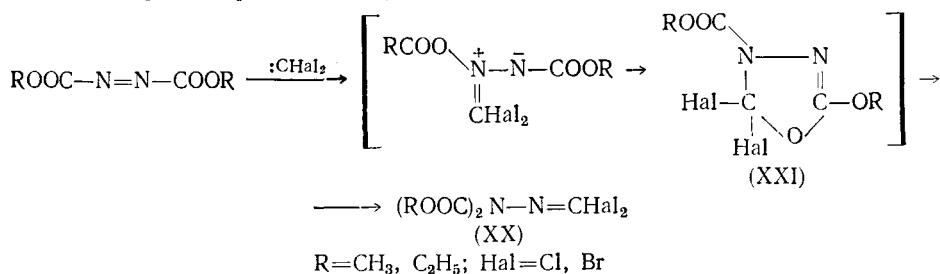


Схема образования карбонимидоилдихлоридов может включать участие открытых или циклических интермедиатов, например:



По иному осуществляется реакция тригалогенметильных производных ртути с алифатическими азосоединениями [193]. Азодикарбоксилатные эфиры в зависимости от соединения ртути дают дихлориды, диборо-

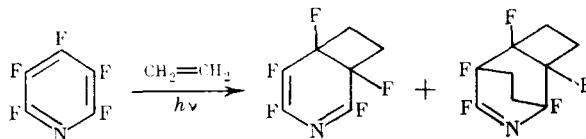
миды или бромхлориды типа (XX).



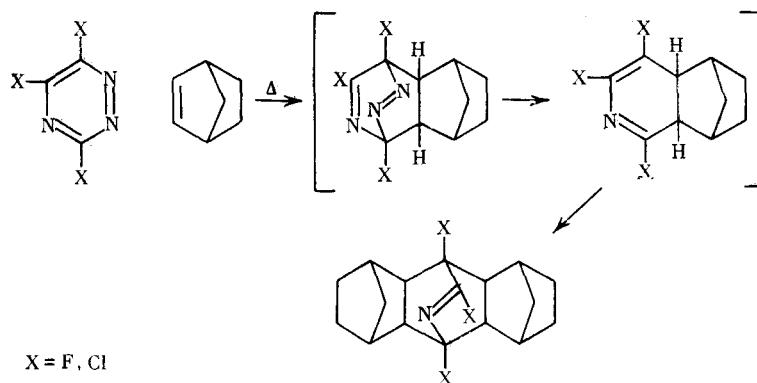
Реакция начинается электрофильной атакой дигалокарбеном атома азота с последующим образованием промежуточных 1,3,4-оксадиазолинов (XXI), которые зафиксированы спектрально.

## VI. ПРЕВРАЩЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ С КРАТНОЙ СВЯЗЬЮ УГЛЕРОД—УГЛЕРОД.

Соединения с имидоилхлоридной или имидоилфторидной группировкой, входящей в цикл, образуются в ходе фотохимического присоединения по Дильсу — Альдеру непредельных углеводородов к азотсодержащим гетероцикликам. Так, пентафторпиридин с линейными и циклическими олефинами, а также с ацетиленовыми производными дает аддукты 1:1 и 2:1 типа, содержащие имидоилфторидную группу [194—196].

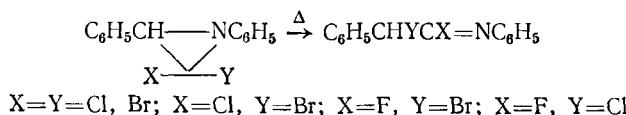


Термические реакции 3,5,6-трифтор- или 3,5,6-трихлор-1,2,4-триазинов с олефинами идут более сложно, но и в этом случае образуются соединения с галогенимидоильной группировкой [197], например:



## VII. ТЕРМОЛИЗ 3,3-ДИГАЛОГЕНАЗИРИДИНОВ

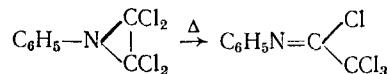
3,3-Дигалоид-1,2-дифенилазиридины при 80—100° в различных растворителях превращаются в N-(фенил) имидоилгалогениды [198].



Эта термическая изомеризация включает 1,2-миграцию галогена и разрыв противолежащей связи C—N с раскрытием азиридинового цикла. Исследование кинетики реакции и анализ расчетных данных позволил

установить ее механизм. Найденный ряд миграционной способности галогенов  $\text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$  соответствует энергии связи  $\text{C}-\text{Hal}$ . Скорость изомеризации зависит не только от природы мигрирующего галогена, но и галогена, который остается. При этом фтор по сравнению с хлором и бромом существенно облегчает миграцию.

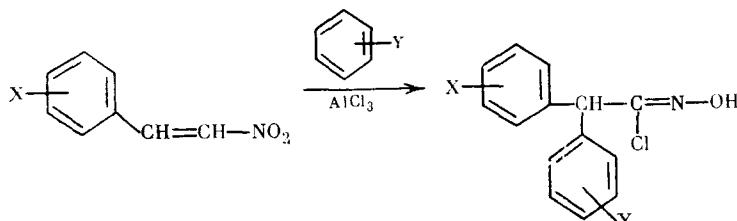
Выходы имидоилгалогенидов достаточно высокие. 3,3-Дибром-1,2-дифенилазиридин термически менее стабилен, чем соответствующее дихлорпроизводное. Тетрахлоразиридины термически более стабильны, чем дихлоразиридины, однако при  $180^\circ$  и они изомеризуются в имидоилхлориды [191].



Перегруппировка  $\text{N}$ -изопропилтетрахлоразиридина не происходит даже при длительном нагревании.

### VIII. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

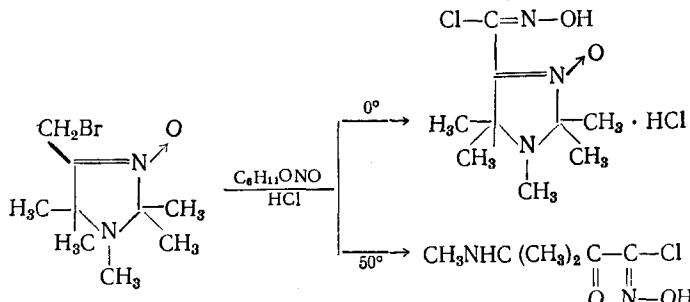
Новые (диарилацет)гидроксимиоилхлориды получены известной ранее реакцией  $\beta$ -нитrostиролов с ароматическими углеводородами в присутствии кислот Льюиса, протекающей по типу 1,4-присоединения к сопряженной нитроолеиновой цепи [199, 200].



$\text{X} = \text{Br} - 2; \text{Cl}_2 - 2,4; \text{Cl}_2 - 2,6; \text{Cl} - 2 - \text{F} - 6$

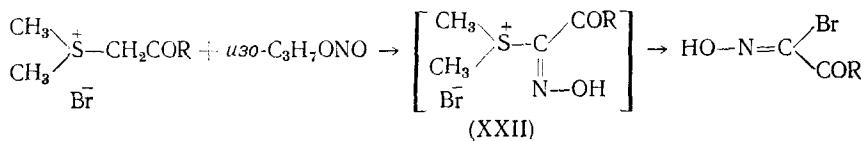
$\text{Y} = \text{H}, \text{CH}_3 - 4, \text{C}_2\text{H}_5 - 4, \text{изо-} \text{C}_3\text{H}_7 - 4, \text{Br} - 4, \text{F} - 4, \text{Cl} - 4$

С хлористым ацетилом  $\beta$ -нитrostиролы в этих условиях наряду с другими продуктами образуют  $\text{N}$ -(ацетоксигенилхлорацет)гидроксимиоилхлориды, выход которых существенным образом зависит от взятой кислоты Льюиса (наибольший для  $\text{TiCl}_4$ ) и заместителей в молекуле нитrostирола [201, 202]. Трифторнитроэтан с бензоилхлоридом в присутствии триэтиламина превращается в трифторацетгидроксимиоилхлорид (выход 30%) [203]. Некоторые гетероциклические гидроксимиоилхлориды получены оксимирированием соответствующих галогенметильных производных действием изо-амилнитрита в соляной кислоте [204, 205]. В ряду 3-имидаэозолин-3-оксида образование гидроксимиоилхлорида при повышенной температуре сопровождается раскрытием гетероциклического кольца.



Реакцией изопропилнитрита с сульфонийбромидами с хорошим выходом получены гидроксимиоилбромиды [206]. При этом, по-видимому,

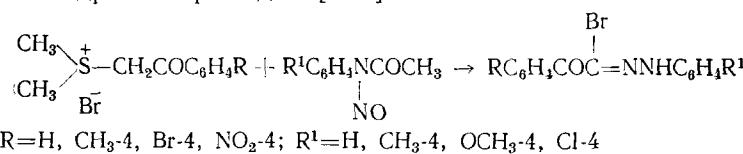
первоначально образуется соль (XXII), претерпевающая внутримолекулярное нуклеофильное замещение ионом брома с выделением сульфида.



$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5$

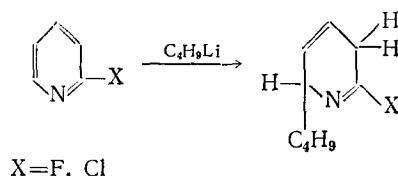
Нитрозирование диметилфенацилсульфонийбромида нитритом натрия и  $\text{HCl}$  в водном диоксане приводит к бензоилгидроксисомоилхлориду также с высоким выходом [207]. Подобные хлориды хорошо получаются и при нитрозировании нитритом натрия в  $\text{HCl}$   $\beta$ -кетосульфоксидов, что является достаточно удобным и общим методом синтеза такого рода гидроксисомоилхлоридов [208].

Реакция азосочетания сульфонийбромидов с  $\text{N}$ -нитрозоацетанилидами, сходная с их реакцией нитрозирования, в неводных растворителях приводит к гидразонобромидам [209].

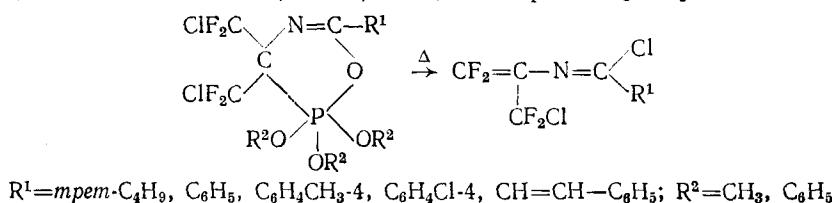


Имиодиолфториды и дифториды образуются при фотолизе различных полифторированных соединений. Таким путем из перфтораза- и -диазацлогексадиенов получены перфторимиодиолфториды и дифториды линейного строения [210]; из  $\text{N}$ -хлорперфторпиперидина с выходом 22% выделен  $\text{N}$ -(1-хлороктафтобутил)карбонимиодиолдифторид [211]. При низкотемпературном фотолизе 1-адамантинилнитрита в присутствии трихлорнитрозометана образуется до 5%  $\text{N}$ -[ $\text{O}$ -(1-адамантинил)]карбонимиодиолхлорида, который был выделен и охарактеризован [212].

Циклические малостабильные имидиолфториды и хлориды образуются из 2-фтор- и 2-хлорпиридина с бутиллитием [213].



Термолиз производных 2,3-дигидро-1,4,2, $\lambda^5$ -оксазафосфола приводит к реакционноспособным  $\text{N}$ -(винил)имиодиолхлоридам [214].



Во время подготовки рукописи к печати появились новые сведения о синтезе различных соединений с галогениимиодильными группировками или об их образовании в качестве промежуточных продуктов. Большая часть этих сообщений связана с превращениями нитрилов и изонитрилов в реакциях с ацилгалогенидами [215—219], сульфенилхлоридами или двуххлористой серой [220—222], галогенами (хлором и бромом) в присутствии дифторида ртути [223], а также с превращениями амидных группировок под действием  $\text{PCl}_5$  [224—227]. Галогениимиодильные производные получены или постулировались при хлорировании альдоксимов

[228], взаимодействии пергалогеналкиламинов со  $SbF_5$  [229] или их термолизе [223], в ходе превращения заместителей в соединениях, уже имеющих галогенимидильную группировку [222, 230], и в некоторых других реакциях [231—237].

Главное направление других работ — изучение конфигурации различных галогенимидильных производных с помощью спектральных методов, получение индивидуальных изомеров и их взаимопревращения [228, 237—239].

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Ulrich H.* The Chemistry of Imidoyl Halides, N. Y.: Plenum Press, 1968.
2. *Bonnet R.* In: The Chemistry of the Carbon Nitrogen Double Bond/Ed. Patai S. London — N. Y.— Sydney — Toronto. J. Wiley Interscience, 1970, p. 597.
3. *Kühle E., Anders B., Klauke E., Tarnow H., Zumach G.* Angew. Chem. Int. Ed., 1969, v. 8, p. 20.
4. *Freenor F. J.* Пат. США 4244959 (1981). С. А., 1981, v. 94, 156770.
5. *Atkins E. L., Macdonald R. L.* J. Apicul. Res., 1975, v. 14, p. 85; С. А. 1976, v. 84, 13472.
6. *Wratten S. J., Faulkner D. J.* Tetrahedron Letters, 1978, p. 1395.
7. *Klauke E.* Report on the 9 Internat. Symp. on Fluorine Chemistry, Avignon (France), 1979.
8. *Фокин А. В., Узун А. Т., Столяров В. П.* Успехи химии, 1977, т. 46, с. 1995.
9. *Knunyants I. L., Gontar A. F.* In: Soviet Scientific Reviews. Chem. Revs., L.— N. Y.: Harwood Acad. Publ., 1984, v. 5, p. 219.
10. *Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Кузнецова Л. Д.* В сб.: Реакции и методы исследования органических соединений. М.: Химия, 1976, т. 24, с. 3.
11. *Фокин А. В., Коломиец А. Ф., Васильев Н. В.* Успехи химии, 1984, т. 53, с. 398.
12. *Китаев Ю. П., Бузыкин Б. И.* Гидразоны. М.: Наука, 1974.
13. *Бузыкин Б. И., Лежнина Г. Д.* В сб.: Химия гидразонов/Под ред. Китаева Ю. П. М.: Наука, 1977, с. 120.
14. *Shawali A. S.* Heterocycles, 1983, v. 20, p. 2239.
15. *Fodor G., Phillips B. A.* In: The Chemistry of Amidines and Imidates/Ed. Patai S. L.— N. Y.— Sydney: J. Wiley Interscience, 1975, p. 94.
16. The Chemistry of Functional Groups. Suppl. A. The Chemistry of Double-Bonded Functional Groups/Ed. Patai S. L.— N. Y.— Sydney — Toronto: J. Wiley Interscience, 1977, Pt 1.
17. *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie*, Berlin — Heidelberg — N. Y.: Springer Verlag, 1979, B. 24. Teil 7.
18. *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie*, Berlin — Heidelberg — N. Y.: Springer Verlag, 1981, B. 24, Teil 9.
19. *Barton D., Ollis W. D.* In: Comprehensive Organic Chemistry. N. Y.— Toronto — Sydney — Paris: Pergamon Press, 1979, v. 2, p. 470.
20. *Banks R. E., Barlow M. G.* Fluorocarbon and Related Chemistry, L.: The Chemical Society Berlington House, 1971, v. 1.
21. *Banks R. E., Barlow M. G.* Ibid., 1974, v. 2.
22. *Banks R. E., Barlow M. G.* Ibid., 1976, v. 3.
23. *Savchenko T. I., Petrova T. D., Platonov V. E., Yakobson G. G.* J. Fluor. Chem., 1977, v. 9, p. 505.
24. *Савченко Т. И., Петрова Т. Д., Платонов В. Е., Якобсон Г. Г.* Журн. орг. химии, 1979, т. 15, с. 1018.
25. *Савченко Т. И., Петрова Т. Д., Платонов В. Е., Якобсон Г. Г.* Там же, 1979, т. 15, с. 1025.
26. *Al-Saleh B., Banks R. E., Barlow M. G., Hornby J. C.* J. Fluor. Chem., 1978, v. 12, p. 341.
27. *Peterman K. E., Shreeve J. M.* Inorg. Chem., 1975, v. 14, p. 1223.
28. *Gilbert A., Krestonosich S., Westover D. L.* J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1981, p. 295.
29. *Савченко Т. И., Петрова Т. Д., Колесникова И. В., Платонов В. Е.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 1213.
30. *Savchenko T. I., Kolesnikova I. V., Petrova T. D., Platonov V. E.* J. Fluor. Chem. 1983, v. 22, p. 439.
31. *Nakai T., Hassan N. M., Ishikawa N.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, p. 3014.
32. *Сологуб Л. С., Кисиленко А. А., Кухарь В. П., Вдовенко С. И.* Химия гетероциклических соединений, 1983, с. 798.
33. *Марков В. И., Грошевой И. И., Педан В. П., Карпищенко Л. С., Синельникова Л. Г.* Укр. хим. журн., 1982, т. 48, с. 663.
34. *Колесникова И. В., Рябичев А. Г., Петрова Т. Д., Платонов В. Е.* Изв. АН СССР. Сер. хим., в печати.
35. *Kühle E.* Angew. Chem. Int. Ed., 1973, v. 12, p. 630.
36. *Geevers J., Trompen W. P., Backmann J. Th.* Rec. trav. chim., 1972, v. 91, p. 331.
37. *Плашкин В. С., Пушкина Л. Н., Соколов С. В.* Журн. орган. химии, 1974, т. 10, с. 1215.
38. *Коленко И. П., Рябинин Н. А.* Тр. Ин-та химии Уральского научного центра АН СССР, Свердловск, 1974, т. 28, с. 60; С. А., 1975, v. 83, 28030.

39. Петрова Т. Д., Рябичев А. Г., Савченко Т. И., Платонов В. Е., Маматюк В. И., Гатилов Ю. В., Багрянская И. Ю. Журн. орган. химии, 1986, т. 22, с. 1297.
40. Lentz D. J. Fluor. Chem., 1984, v. 24, p. 523.
41. Sekiya A., DesMarteau D. D. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 7640.
42. Sekiya A., DesMarteau D. D. J. Org. Chem., 1981, v. 46, p. 1277.
43. Halbritter K., Kermier W. D., Reichardt C. Angew. Chem. Int. Ed., 1972, v. 11, p. 62.
44. Heubach G. D., Ludwig E., Waltersdorf A. Пат. ФРГ 2725148 (1978); С. А., 1979, v. 90, 186956.
45. Haubach G. D. Lieb. Ann. Chem., 1980, S. 1376.
46. Дорожова Е. М., Левченко Е. С., Пелькис Н. П. Журн. орган. химии, 1975, т. 11, с. 762.
47. Bartholomew D., Kay I. T. Tetrahedron Letters, 1979, p. 2827.
48. Mills J. E., Cosgrove R. M., Shah R. D., Maryanoff C. A., Paragamian V. J. Org. Chem., 1984, v. 49, p. 546.
49. Middleton W. J. J. Org. Chem., 1984, v. 49, p. 919.
50. Драч Б. С., Ковалев В. А., Кирсанов А. В. Журн. орган. химии, 1975, т. 11, с. 122.
51. Драч Б. С., Ковалев В. А. Там же, 1976, т. 12, с. 2319.
52. Драч Б. С., Ковалев В. А., Попович Т. П., Гордеев А. Д., Сойфер Г. Б., Калинин В. Н., Кисиленко А. А. Там же, 1979, т. 15, с. 38.
53. Thrasher J. S., Clifford A. F. J. Fluor. Chem., 1982, v. 19, p. 411.
54. Johnson J. E., Springfield J. R., Awang I. S., Hayes L. J., Cunningham W. C., McClaugherty D. L. J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 284.
55. Johnson J. E., Nalley E. A., Weidig C. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 2051.
56. Johnson J. E., Nalley E. A., Kunz Y. K., Springfield J. R. J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 252.
57. Johnson J. E., Cornell S. C. J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 4144.
58. Huisgen R., Stangl H., Sturm H. J., Raab R., Bunge K. Chem. Ber., 1972, B. 105, S. 1258.
59. Ягупольский Ю. Л., Кондратенко Н. В., Ягупольский Л. М. Журн. орган. химии, 1972, т. 8, с. 1253.
60. Кондратенко Н. В., Юрченко Л. Г., Матюшечева Г. И. Укр. хим. журн., 1981, т. 47, с. 871.
61. Ta-Shma R., Rappoport Z. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 1845.
62. Brooke G. M., Chambers R. D., Musgrave W. K. R., Storey R. A., Yeadon J. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1976, p. 162.
63. Петрова Т. Д., Платонов В. Е., Савченко Т. И., Мешалкина Л. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 2635.
64. Tanaka K., Igarashi T., Mitsuhashi K. Chem. Letters., 1983, p. 507.
65. Arakani M. A., Smalley R. K., Smith R. H. Synthesis, 1979, p. 308.
66. Smalley R. K., Stocker A. W. Chem. Ind., 1984, p. 222.
67. Padwa A., Ku A., Mazzu A., Wetmore S. I. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 1048.
68. Fodor G., Gal J., Phillips B. A. Angew. Chem., 1972, B. 84, S. 947.
69. Nagubandi S., Fodor G. J. Heterocycl. Chem., 1980, v. 17, p. 1457.
70. Remlinger H., Billiau F., Merenyi R. Chem. Ber., 1978, B. 111, S. 1619.
71. Sasse K. Synthesis, 1978, p. 379.
72. Kavalleri B., Bellasio E. J. Med. Chem., 1970, v. 13, p. 148.
73. Trust R. I., Albright J. D., Lovell F. M., Perkins N. A. J. Heterocycl. Chem., 1979, v. 16, p. 1393.
74. Cheeseman C. W. H., Werstiuk E. S. G. Adv. Heterocycl. Chem., 1972, v. 14, p. 153.
75. Allen G. R., Hanifin J. W., Moran D. B., Albright J. D. Пат. США 4112095 (1976); С. А., 1979, v. 90, 152221.
76. Albright J. D. J. Med. Chem., 1981, v. 24, p. 592.
77. Ягупольский Л. М., Милевская В. Б., Белинская Р. В. Журн. орган. химии, 1973, т. 9, с. 643.
78. Мигачев Г. И., Терентьев А. М., Грекова Н. Г., Дюмаев К. М. Там же, 1984, т. 20, с. 1718.
79. Фоменко Т. В., Герасимова Т. Н., Фокин Е. П. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1977, вып. 1—3, с. 99.
80. Phillips B. A., Fodor G., Gal J., Letourneau F., Ryan J. J. Tetrahedron, 1973, v. 29, p. 3309.
81. Rouot B., Leclerc G., Vermuth C. G. J. Med. Chem., 1976, v. 19, p. 1049.
82. Koppang R. J. Fluor. Chem., 1980, v. 16, p. 479.
83. De Pasquale R. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 1727.
84. Ягупольский Ю. Л., Кержнер Б. К., Ягупольский Л. М. Журн. орган. химии, 1976, т. 12, с. 2213.
85. Green B., Jensen B. L., Lalan P. L. Tetrahedron, 1978, v. 34, p. 1633.
86. Полумбрюк О. М., Рябоконь И. Г., Марковский Л. Н. Химия гетероциклических соединений, 1980, с. 1130.
87. McCormack M. T., Hegarty A. F. Tetrahedron Letters, 1976, p. 395.
88. Gilligan W. H., Sitzmann M. E. J. Chem. Eng. Data, 1982, v. 27, p. 97.
89. Бузыкин Б. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Казань: ИОФХ им. Арбузова, 1984.
90. Шарник Г. П., Бузыкин Б. И., Фассахов Р. Х. А. с. СССР 338098 (1970); Б. И., 1974, № 35, с. 168.
91. Бузыкин Б. И., Ладыгин А. В., Китаев Ю. П. А. с. СССР 375286 (1971); Б. И., 1973, № 16, с. 50.

92. Fusco R., Sannicolo F. *Tetrahedron*, 1980, v. 36, p. 161.
93. Hegarty A. F., Cronin J. D., Scott F. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1975, p. 429.
94. Горбатенко В. И., Матвеев Ю. И., Герцюк М. Н., Самарий Л. И. *Журн. орган. химии*, 1984, т. 20, с. 2543.
95. Ягупольский Ю. Л., Герус И. И., Черкасов В. М. Там же, 1981, т. 17, с. 1726.
96. Thrasher J. S., Clifford A. F. *J. Fluor. Chem.* 1983, v. 23, p. 593.
97. Meth-Cohn O., Narine B., Tarnowski B. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1981, p. 1520.
98. Narine B., Meth-Cohn O. *Tetrahedron Letters*, 1978, p. 2045.
99. Meth-Cohn O., Narine B., Tarnowski B. *Ibid.*, 1979, p. 3111.
100. Meth-Cohn O., Rhouati S., Tarnowski B., Robinson A. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1981, p. 1537.
101. Bhat B., Bhaduri A. P. *Ind. J. Chem.*, 1982, v. 21B, p. 729.
102. Meth-Cohn O., Narine B., Tarnowski B. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1981, p. 1531.
103. Bayd G. V., Lindley P. F., Nicolaou G. A. *Chem. Commun.*, 1984, p. 1105.
104. Appel R., Warning K., Ziehn K. D. *Chem. Ber.*, 1973, B. 106, S. 3450.
105. Appel R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1975, v. 14, p. 801.
106. Harrison C. R., Hodge P., Rogers W. J. *Synthesis*, 1977, p. 41.
107. Петрова Т. Д., Савченко Т. И., Платонов В. Е., Якобсон Г. Г. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 1981, с. 109.
108. Appel R., Warning K. *Chem. Ber.*, 1975, B. 108, S. 1437.
109. Appel R., Ziehn K. D., Warning K. *Ibid.*, 1973, B. 106, S. 2093.
110. Appel R., Warning K., Ziehn K. D. *Ibid.*, 1974, B. 107, S. 698.
111. Verkoyen C., Rademacher P. *Ibid.*, 1984, B. 117, S. 3048.
112. Waters R. M., Wakabayashi N., Fields E. S. *Org. Prep. Proceed. Int.*, 1974, v. 6, p. 53.
113. Ishida Y., Sasatani S., Maruoka K., Yamamoto H. *Tetrahedron Letters*, 1983, v. 24, p. 3255.
114. Chiang Yunn Hui. *J. Org. Chem.*, 1971, v. 36, p. 2146.
115. Wakefield B. J., Wright D. J. *J. Chem. Soc., C*, 1970, p. 1165.
116. Carr J. B., Durham H. G., Hass D. K. *J. Med. Chem.*, 1977, v. 20, p. 934.
117. Davenport J. D. *Пат. США 4283403 (1981); C. A.*, 1981, v. 95, 203926.
118. Howe R. K., Lee L. F. *Пат. США 4247322 (1981); C. A.*, 1981, v. 94, 175108.
119. Franz J. E., Howe R. K. *Пат. США 4187099 (1980); C. A.*, 1980, v. 92, 175775.
120. Franz J. E., Howe R. K. *Пат. США 4144047 (1979); C. A.*, 1980, v. 91, 15174.
121. Hussein A. Q., El-Abadelah M. M., Sabri W. S. *J. Heterocycl. Chem.*, 1983, v. 20, p. 301.
122. Genko N. A., Partis R. A., Alper H. *J. Org. Chem.*, 1973, v. 38, p. 4365.
123. Howe R. K., Schleppnik F. M. *J. Heterocycl. Chem.*, 1982, v. 19, p. 721.
124. Liu Kou-Chang, Shelton B. R., Howe R. K. *J. Org. Chem.*, 1980, v. 45, p. 3916.
125. Viehe H. G. *Chem. Ind.*, 1977, p. 386.
126. Singh H., Aggarwal S. K., Mahotra N. *Synthesis*, 1983, p. 791.
127. Pilgram K. H., Wittsell L. E., Skiles R. D., James A. L., Dawson J. W. *J. Agr. Food Chem.*, 1977, v. 25, p. 888.
128. Pilgram K. H., Skiles R. D. *J. Org. Chem.*, 1982, v. 47, p. 3865.
129. Scott F. L., Cashman M. P., Hegarty A. F. *J. Chem. Soc., B*, 1971, p. 1607.
130. Hegarty A. F., Cashman M. P., Scott F. L. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1972, p. 1381.
131. Китаев Ю. П., Бузыкин Б. И. *Успехи химии*, 1972, т. 41, с. 995.
132. Tanaka K., Maeno S., Mitsuhashi K. *Chem. Letters*, 1982, p. 543.
133. Hegarty A. F., O'Mahony T. A. F., Quain P., Scott F. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1973, p. 2047.
134. Scott F. L., Lambe T. M., Butler R. N. *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2669.
135. Hegarty A. F., Quain P., O'Mahony T. A. F., Scott F. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1974, p. 997.
136. O'Halloran J. K., Cronin D. A., Cronin J., Scott F. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1972, p. 2214.
137. Tewari R. S., Parihar P. *Tetrahedron*, 1983, v. 39, p. 129.
138. Viehe H. G., Janousek Z. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1973, p. 806.
139. Глушков Р. Г., Дронова Л. Н., Николаева Л. А., Костикова Ю. И. *Хим. фарм. журн.*, 1978, с. 93.
140. Yanousek Z., Viehe H. G. In: *Advances in Organic Chemistry*, N. Y.—L.: J. Wiley Interscience, 1976, v. 9, Pt. 1, p. 343.
141. Gorissen J., Viehe H. G. *Bull. soc. chim. Belg.*, 1978, v. 87, p. 391.
142. Петрова Т. Д., Платонов В. Е. *Успехи химии*, в печати.
143. Middleton W. J. *Пат. США 4323578 (1982); C. A.*, 1982, v. 97, 127084.
144. Shiotani S., Morita H., Inoue M., Ishida T., Itai A. *J. Heterocycl. Chem.*, 1984, v. 21, p. 725.
145. Hegarty A. F., Mullane M. *Chem. Commun.*, 1984, p. 913.
146. Chiang Yunn Hui. *J. Org. Chem.*, 1971, v. 36, p. 2155.
147. Geevers J., Trompen W. P. *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 1687.
148. Geevers J., Trompen W. P. *Ibid.*, 1974, p. 1691.
149. Gielow P., Haas A. Z. *Anorg. Allg. Chem.*, 1972, B. 394, S. 53.
150. Appel R., Janssen H., Siray M., Knoch F. *Chem. Ber.*, 1985, B. 118, S. 1632.
151. Zheng Y. Y., DesMarteau D. D. *J. Fluor. Chem.*, 1982, v. 21, p. 57.
152. Zhang Y. Y., DesMarteau D. D. *J. Org. Chem.*, 1983, v. 48, p. 4844.
153. Findeisen K., Wagner K., Holtschmidt H. *Synthesis*, 1972, p. 599.

154. Фетюхин В. Н., Горбатенко В. И., Самарай Л. И. Журн. орган. химии, 1975, т. 11, с. 2440.
155. Боднар В. Н., Лозинский М. О., Пелькис П. С. Укр. хим. журн., 1982, т. 48, с. 1308.
156. McCarthy D. G., Hegarty A. F. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1977, p. 1080.
157. Драч Б. С., Попович Т. П., Калинин В. Н., Ковалев В. А., Сойфер Т. Б., Гордеев А. Д., Кисиленко А. А. Журн. орган. химии, 1980, т. 16, с. 2071.
158. Kühle E. Synthesis, 1971, p. 563.
159. Фетюхин В. Н., Вовк М. В., Пироженко В. В., Самарай Л. И. Журн. орган. химии, 1982, т. 18, с. 2071.
160. Seydel D., Damrauer R., Tronich W., Smith W. E., Mui J. Y. P. J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 1786.
161. Kühle E., Klauke E. Angew. Chem. Int. Ed. 1977, v. 16, p. 735.
162. Baasner B., Klauke E. J. Fluor. Chem., 1982, v. 19, p. 553.
163. Clifford A. F., Shanzer A. Ibid., 1976, v. 7, p. 65.
164. Knapp S., Patel D. V. Tetrahedron Letters, 1982, p. 3539.
165. Dahms G., Haas A., Klug W. Chem. Ber., 1971, B. 104, S. 2732.
166. Trompen W. P., Geevers J., Hackmann T. H. Rev. trav. chim., 1971, v. 90, p. 458.
167. Vrijland M. S. A., Hackmann J. T. Tetrahedron Letters, 1970, p. 3763.
168. Martinet D. Z. Chem., 1980, H. 9. S. 332.
169. Burton C. A., Shreeve J. M. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 1408.
170. Höfs H. U., Mews R., Noltemeyer M., Sheldrick G. M., Schmidt M., Henkel G., Krebs B. Z. Naturforsch., 1983, B. 38b, S. 454.
171. Kühle E., Hagemann H., Oehlmann L. Angew. Chem. Int. Ed., 1975, v. 14, p. 698.
172. Simchen G., Entenmann G. Ibid., 1973, v. 12, p. 119.
173. Sugiyama Y., Sasaki T., Nagato N. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 4485.
174. Norell J. R. Ibid., 1970, v. 35, p. 1619.
175. Norell J. R. Ibid., 1970, v. 35, p. 1611.
176. Arit D. Synthesis, 1970, p. 20.
177. Findeisen K., Wagner K. Ibid., 1978, p. 38.
178. Findeisen K., Wagner K. Ibid., 1978, p. 40.
179. Freeman F. Ibid., 1981, p. 925.
180. Braden R., Findeisen K., Holtschmidt H. Angew. Chem. Int. Ed., 1970, v. 9, p. 65.
181. Hagemann H. Ibid., 1977, v. 16, p. 743.
182. Kühle E. Ibid., 1973, v. 12, p. 630.
183. Горбатенко В. И., Лурье Л. Ф., Самарай Л. И. Журн. орган. химии, 1976, т. 12, с. 2473.
184. Утебаев У., Рохлин Е. М., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 2260.
185. O'Brien B. A., Thrasher J. S., Bauknight G. W., Robin M. L., DesMarteau D. D. J. Amer. Chem. Soc., 1984, v. 106, p. 4266.
186. Thrasher J. S., Seppelt K. Angew. Chem. Int. Ed., 1983, v. 22, p. 785.
187. Tordeux M., Wakselman C. Tetrahedron, 1981, v. 37, p. 315.
188. Wakselman C., Tordeux M. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 4219.
189. Ruppert I. Tetrahedron Letters, 1980, p. 4893.
190. Lenz D. J. Fluor. Chem., 1983, v. 23, p. 437.
191. Seydel D., Tronich W., Hsiung-min Shih. J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 158.
192. Gibson H. H., Cast J. R., Henderson J., Jones C. W., Cook B. F., Hunt J. B. Tetrahedron Letters, 1971, p. 1825.
193. Seydel D., Shih Hsiung-min. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 2508.
194. Barlow M. G., Brown D. E., Haszeldine R. N. Chem. Commun., 1977, p. 669.
195. Barlow M. G., Brown D. E., Haszeldine R. N. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1978, p. 363.
196. Barlow M. G., Brown D. E., Haszeldine R. N. J. Fluor. Chem., 1982, v. 20, p. 745.
197. Barlow M. G., Haszeldine R. N., Simpkin D. J. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1982, p. 1245.
198. Костиков Р. Р., Хлебников А. Ф., Оглоблин К. А. Химия гетероциклических соединений, 1978, с. 48.
199. Kaminski J., Jean Z., Glinska E., Rusek D., Eckstein Z. Pol. J. Chem., 1978, v. 52, p. 1583.
200. Kaminski J., Rusek D., Eckstein Z. Ibid., 1979, v. 53, p. 1159.
201. Demerseman P., Guillaumet J., Clavel J. M., Royer R. Tetrahedron Letters, 1978, p. 2011.
202. Guillaumet J., Demerseman P., Clavel J. M., Royer R. J. Heterocycl. Chem., 1980, v. 17, p. 1531.
203. Кржижевский А. М., Мирзабекянц Н. С., Чебурков Ю. А., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 2513.
204. Kristinsson H. Synthesis, 1979, p. 102.
205. Мартин В. В., Володарский Л. Б., Шукин Г. И., Вишнивецкая Л. А., Григорьев И. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, с. 161.
206. Mukaiyama T., Saigo K., Takei H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, p. 190.
207. Otsuji Y., Tsujii Y., Yoshida A., Imoto E. Ibid., 1971, p. 223.
208. Otsuji Y., Tsujii L., Yoshida A., Imoto E. Ibid., 1971, p. 219.
209. Shawali A. S., Abdelhamid A. O. Ibid., 1976, p. 321.
210. Barnes R. N., Chambers R. D., Hercliffe R. D., Middleton R. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1981, p. 3289.
211. Bailey A. R., Banks R. E. J. Fluor. Chem., 1983, v. 23, p. 87.

212. Barton D. H. R., Harris R. L., Hesse R. H., Pechet M. M., Urban F. J. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1974, p. 2344.
213. Marsais F., Granger P., Queguiner G. J. Org. Chem., 1981, v. 46, p. 4494.
214. Burger K., Burgis E., Holl P. Synthesis, 1974, p. 816.
215. Capuano L., Hell W., Wamprecht C. Lieb. Ann. Chem., 1986, S. 132.
216. Westling M., Smith R., Livinghouse T. J. Org. Chem., 1986, v. 51, p. 1159.
217. Westling M., Livinghouse T. J. Amer. Chem. Soc., 1987, v. 109, p. 590.
218. Ried W., Schöpke K. Lieb. Ann. Chem., 1986, S. 1997.
219. Ried W., Nenninger J., Bats J. W. Chem. Ber., 1985, B. 118, S. 4707.
220. Morel G., Marchand E., Nguyen Thi, Foucaud A. Tetrahedron, 1984, v. 40, p. 1075.
221. Bossio R., Marcaccini S., Pepino R. Tetrahedron Letters, 1986, p. 4643.
222. Bossio R., Marcaccini S., Pepino R. Heterocycles, 1986, v. 24, p. 2411.
223. Geisel M., Waterfeld A., Mews R. Chem. Ber., 1985, B. 118, S. 4459.
224. Шиванюк А. Ф., Дашковская Е. В., Лозинский М. О. Журн. орган. химии, 1986, т. 22, с. 200.
225. Смолов О. Б., Броварец В. С., Драч Б. С. Журн. общ. химии, 1986, т. 56, с. 2802.
226. Розинов В. Г., Дмитриченко М. Ю., Донских В. И., Долгушин Г. В., Фешин В. П. Там же, 1987, т. 57, с. 228.
227. Cunningham I. D., Hegarty A. F. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1986, p. 537.
228. Hegarty A. F., Mullane M. Ibid., 1986, p. 995.
229. Петров В. А., Беленъкий Г. Г., Герман Л. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, с. 1934.
230. Bruche L., Zecchi G. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1987, p. 339.
231. Kobayashi T., Sakakuba T., Tanaka M. Tetrahedron Letters, 1985, p. 3463.
232. Beccalli E. M., Marchesini A., Molinari H. Ibid., 1986, p. 627.
233. Дельцова Д. П., Зейфман Ю. В., Гамбарян Н. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, с. 2533.
234. Мартынов И. В., Пушкин А. Н., Епишина Т. А., Соколов В. В. Там же, 1986, с. 955.
235. Юртанов А. И., Пушкин А. Н., Витт С. В., Коваленко С. В., Мартынов И. В. Там же, 1986, с. 934.
236. Krespan C. G. J. Org. Chem., 1986, v. 51, p. 332.
237. Жунгштет Г. И., Артеменко А. И. Гидроксамовые кислоты (N-гидроксиамиды) и их производные. Кишинев: Штиинца, 1986.
238. Haas A., Peterman K. J. Fluor. Chem., 1986, v. 30, p. 439.
239. Бузыкин Б. И., Сысоева Л. П., Еспенбетов А. А., Стручков Ю. Т., Китаев Ю. П. Журн. орган. химии, 1986, т. 22, с. 2277.

Новосибирский институт органической  
химии СО АН СССР