

УДК 547.316.4+547.495.1+541.52

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ N-ГАЛОГЕНАМИДОВ К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

Лабейш Н. Н., Петров А. А.

Обобщены литературные данные по реакциям присоединения N-галоген- и N,N-дигалогенамидов карбоновых, сульфоновых, серной и фосфорных кислот, а также эфиров N-галоген- и N,N-дигалогенкарбаминовых кислот к различным типам ненасыщенных соединений. Во многих случаях присоединение проходит с иной региональностью, чем для других соединений со связью N — галоген, что объясняется различиями в механизме реакций. Аддукты галогенамидов с непредельными соединениями могут быть использованы в органическом синтезе, в частности, для получения аминов, азиридинов и других гетероциклических соединений.

Библиография — 113 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1844
II. Алифатические алкены	1844
III. Алициклические алкены	1851
IV. Арилзамещенные алкены	1855
V. Замещенные алкены	1857
VI. Алкадиены	1860
VII. Ацетилены	1862
VIII. Алкенины	1863

I. ВВЕДЕНИЕ

Высокореакционноспособные и легко доступные N-галогензамещенные амиды кислот давно привлекают внимание ученых в качестве эффективных галогенирующих агентов. Химия N-галогенсодержащих соединений, многие представители которых синтезированы еще в прошлом веке, начала особенно усиленно развиваться в последние 30 лет. В этот период изучена химия N-хлор- и N,N-дихлораминов с разнообразными алкильными радикалами, N-галоген- и N,N-дигалогенамидов сульфоновых, карбоновых, фосфоновых и серной кислот, а также эфиров N-галоген- и N,N-дигалогенкарбаминовых кислот. Особый интерес представляют реакции присоединения к непредельным соединениям, в настоящее время изученные на многих примерах, поскольку они открывают новые возможности для функционализации непредельных органических соединений.

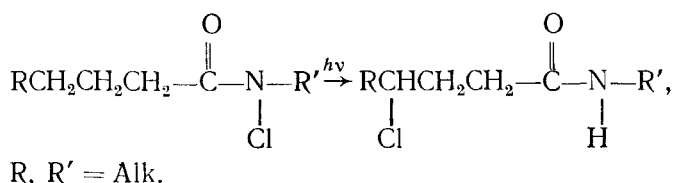
В настоящем обзоре, посвященном реакциям присоединения N-галогенамидов к непредельным соединениям различных классов, мы попытались обобщить имеющиеся экспериментальные данные и проанализировать проблемы, возникающие при их интерпретации.

Следует отметить, что ранее опубликованные монографии и обзоры зарубежных авторов, затрагивающие в той или иной мере этот вопрос, недостаточно полно отражают современные достижения в этой области и практически не учитывают работы советских химиков.

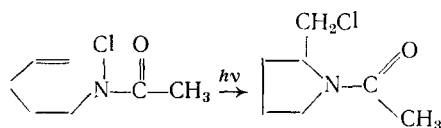
II. АЛИФАТИЧЕСКИЕ АЛКЕНЫ

В литературе описаны реакции алкенов с N-галогензамещенными амидами, карбатами, изоцианатами, сульфамидами и фосфорамидами.

Присоединение N-галогенамидов к алкенам обычно проводят в нейтральных средах при облучении. Фотолиз в присутствии олефинов проходит в двух направлениях: с образованием продуктов присоединения или продуктов замещения аллильного атома водорода на галоген. Снижение температуры способствует увеличению относительного выхода продуктов присоединения [1, 2]. Следует заметить, что при облучении N-галогенамиды могут перегруппировываться (реакция Гофмана—Леффлера), например, в случае амидов с тремя и более метиленовыми группами идет реакция [3]:

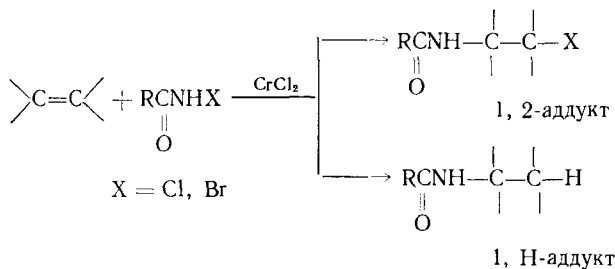


Ненасыщенные N-хлорамиды могут реагировать и внутримолекулярно [4]:



Реакциям такого типа посвящен ряд работ [5–8].

Изучение одноэлектронного восстановления N-галогенамидов солями низковалентных переходных металлов привело к выводу о возможности генерирования амидильных радикалов без сопутствующего образования атомов галогена [9–12]. Разработан, например, достаточно эффективный способ присоединения N-галогенамидов к олефинам с участием хлорида хрома(II). При этом получается два типа продуктов: N-(2-галогеналкил)амиды (1,2-аддукты) и N-алкиламиды (1,Н-аддукты).



Общий выход продуктов присоединения, отношения между выходами 1,2- и 1,Н-аддуктов, а также соотношение между *цис*- и *транс*-изомерами зависят от природы олефина, галогена и структуры радикала R.

В случае тризамещенных олефинов 1,Н-аддукты не обнаружены, в то время как сопряженные диены дают исключительно продукты 1,Н-присоединения. Для N-хлорамидов отмечено возрастание:

1) общей способности к 1,2-присоединению при изменении R в ряду $\text{CCl}_3 < \text{CH}_3 < \text{CF}_3 < \text{CH}_2\text{Cl} < \text{OAlk}$;

2) отношения 1,2-/1,Н-аддуктов в ряду $\text{CH}_3 < \text{CH}_2\text{Cl} < \text{OAlk} < \text{CCl}_3 \leq \leq \text{CF}_3$;

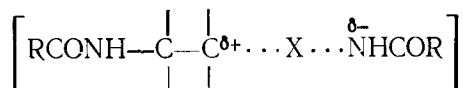
3) отношения *цис/транс* продуктов в ряду $\text{CF}_3 \simeq \text{CCl}_3 \leq \text{CH}_3 \simeq \text{CH}_2\text{Cl} < \text{OAlk}$.

Таким образом, как лучшие выходы продуктов присоединения, так и большая стереоселективность реакции достигаются при использовании N-хлоркарбаматов [11].

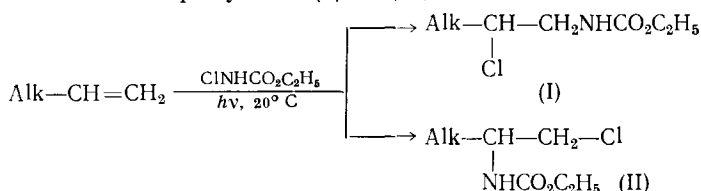
Влияние структуры R на выход продуктов присоединения, отношение 1,2-/1,Н- и отношение *цис/транс* менее существенно при использовании N-бромамидов. Следует отметить, что конкурирующее электрофильное бромирование (20–35%) при работе с N-бромкарбаматами снижает

выходы продуктов присоединения и тем самым уменьшает синтетическую ценность этих реагентов.

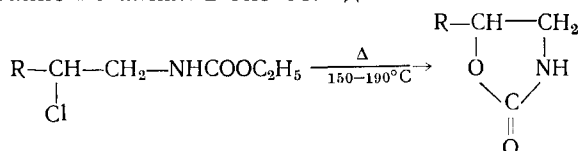
Для вышеописанных реакций предполагается радикальный механизм [12, 13]. Лучший агент переноса цепи дает большее отношение 1,2-/1,Н- для данного олефина. Действительно, N-бромамид (переносчик цепи — атом брома) будет лучшим агентом передачи цепи, чем N-хлорамид (переносчик цепи — атом хлора). В то же время активность N-галогенамида, как агента переноса цепи, возрастает с электроноакцепторной силой ацильного остатка (RCO) в результате стабилизации переходного состояния, имеющего полярный характер:



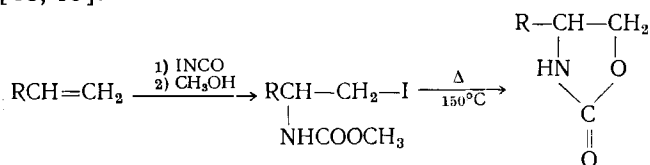
Уже в первых работах по присоединению N,N-дихлоркарбамата к двойной связи [14] было показано, что реакция протекает с образованием в основном аддукта «против правила Марковникова», т. е. с фиксацией азота у конечного углеродного атома терминальной олефиновой связи [15, 16]. УФ-индуцируемое присоединение N-хлоруретана идет с образованием смеси продуктов (I) и (II) в соотношении 33:1 [17]:



Положение карбаматной группы было доказано как спектральными методами (ПМР), так и химически — пиролизом продукта присоединения с образованием 5-алкил-2-оксазолидонов:



Альтернативное образование 4-алкил-2-оксазолидонов наблюдалось при пиролизе α -иодкарбаматов, полученных из иодизоцианата и подобных олефинов [18, 19].



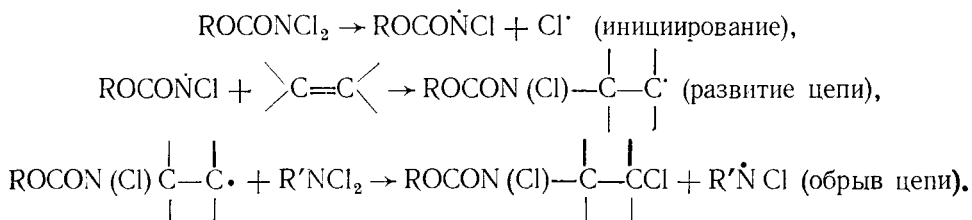
Следует отметить, что иодизоцианат относится к псевдогалогенам и присоединяется гетеролитически. Электрофильный характер иодизоцианата [20] приводит к тому, что атом иода атакует наименее замещенный атом углерода, т. е. образуется продукт присоединения «по правилу Марковникова» (в отличие от гомолитического присоединения N,N-дихлоркарбамата) [21, 22]. Электрофильное присоединение иодизоцианата к *цис*-олефину проходит *транс*-стереоспецифично с образованием *трео*-иодизоцианата, который превращается в карбамат без изменения конфигурации. Обработка такого карбамата основанием приводит к *цис*-азиридину, т. е. происходит внутримолекулярное нуклеофильное замещение с обращением конфигурации. Аналогично, из *транс*-олефина через *эритро*-иодизоцианат получается *транс*-азиридин, правда, с меньшими выходами, чем в случае *цис*-азиридина [19].

Гомолитическое присоединение N,N-дихлоркарбаматов к алкилзамещенным олефинам проходит нестереоспецифично с образованием смеси

эритро- и трео-изомеров [15], независимо от геометрической конфигурации олефина. Отсутствие стереоспецифичности при УФ-инициированном присоединении N-хлоруретана к 2-бутену связано с невозможностью образования мостиковой структуры [23].

Наиболее обстоятельная информация относительно действия стерических факторов на скорость присоединения N,N-дихлоркарбамата к олефинам получена при изучении его реакций с изомерными гексенами. 1-Гексен нацело реагирует с образованием только продукта присоединения менее, чем за 1 ч. 2-Метил-2-пентен еще более активен, т. е. донорный эффект метильной группы при двойной связи преодолевает ее стерический эффект. 2,3-Диметил-1-бутен реагирует значительно медленнее. 3,3-Диметил-1-бутен реагирует за 4–5 ч при кипячении, а в случае 2,3-диметил-2-бутена присоединение по двойной связи не наблюдается вообще. Кроме того, параллельно изменению стерических параметров изменяется и количество водородных атомов, являющихся объектами аллильной атаки. Если 1-гексен образует с N,N-дихлоруретаном преимущественно продукт 1,2-присоединения, то 2,3-диметил-1-бутен и 2,3-диметил-2-бутен дают продукты аллильного монохлорирования с выходами 25 и 45% соответственно [24]. Таким образом, выходы основных продуктов уменьшаются, а выходы побочных продуктов увеличиваются с возрастанием количества аллильных водородных атомов [25]. При низких температурах, как уже указывалось выше, 1,2-присоединение превалирует над отрывом аллильного атома водорода [19].

Взаимодействие nepřелельных соединений с N-галогенкарбаматами, протекающее без применения инициаторов (соли переходных металлов) или УФ-облучения, имеет все признаки спонтанно-инициируемой свободнорадикальной цепной реакции, последовательность стадий которой можно представить следующим образом:

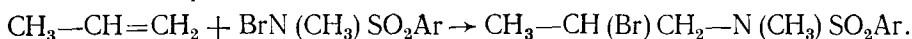


При проведении такой реакции наблюдается индукционный период, за которым следует быстрая экзотермическая реакция; свет ускоряет, а ингибиторы свободнорадикальных реакций замедляют ее; присоединение идет и нестереоспецифично и против правила Марковникова, выходы аддуктов уменьшаются, а выходы побочных продуктов (уретан, монохлоруретан) увеличиваются с возрастанием количества и активности аллильных атомов водорода. Следует отметить, что к отрыву аллильного атома водорода способны радикалы, образующиеся на стадии иницирования. В результате этого возникает стабильный аллильный радикал, который далее участвует в развитии цепи [15, 19]. Реакции присоединения при этом не сопровождаются винильной полимеризацией. Следовательно, при образовании первичного радикала моноаддукт далее образуется много быстрее, чем может происходить развитие цепи полимеризации. В связи с этим для рассматриваемой реакции предполагается согласованный, но не синхронный, молекулярно-индуцируемый гомолиз (четырёхцентровая атака), в котором переходное состояние имеет некоторый свободно-радикальный характер. Невозможность получить стереоспецифическое присоединение с *транс*-3-гексеном и стильбеном, однако, говорит против полностью согласованного гомолиза [24].

Значительный интерес представляют реакции алкенов с N,N-дигалогенарилсульфонамидами. С целью получения β-хлорэфиров Лихошерстов с соавт. [26–29] первыми описали взаимодействие N,N-дихлорарилсульфонамидов с бутеном-2 и изобутиленом в присутствии спиртов, фенолов или низших карбоновых кислот. В реакции с бутеном-2 в каче-

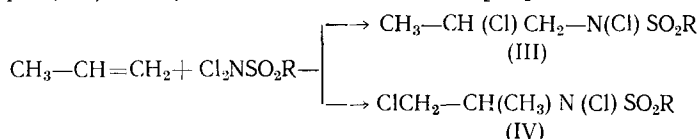
стве побочных продуктов выделены две рацемические диастереомерные формы N-(β-хлорбутил)бензолсульфонамида и соответствующие им азиридины. Направление и механизм присоединения не определялись. Авторы считали, что изученные ими реакции имеют гетеролитический характер.

По вопросу о порядке и механизме присоединения N-моно- и N,N-дигалогенарилсульфонамидов к олефинам имеется несколько работ, содержащих противоречивые данные. В одной из таких работ [30] указывается, что N-бром-N-метиларилсульфонамиды, присоединяясь к олефинам, дают продукты, в которых атом брома занимает такую же позицию, как и при нормальном, т. е. по правилу Марковникова, присоединении HBr к этим олефинам:



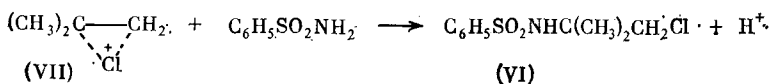
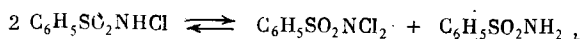
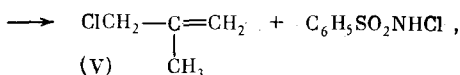
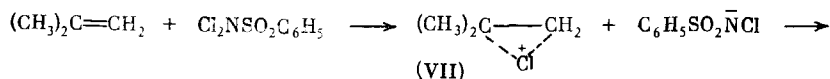
В то же время N,N-дибромарилсульфонамиды присоединяются в обратном порядке. При этом, однако, не учитывается различная поляризация брома в HBr и в N-бромамидах. Строение полученных продуктов доказано серией химических превращений в известные соединения.

N,N-Дихлорарилсульфонамиды в реакции с пропиленом образуют два изомера (III) и (IV) в соотношении 85 : 15 [31].



Предполагается, что (III) образуется по радикальному механизму, аналогично присоединению N,N-дихлоркарбамата [31], а (IV) — через конкурирующий ионный механизм. В то же время продукт (IV) может, по мнению авторов, получаться и по радикальному механизму, так как различие в стабильности двух возможных радикалов на первой стадии развития цепи не так велико.

Совершенно иначе идет реакция с изобутиленом. Выделен преимущественно продукт аллильного хлорирования (V), количество которого эквивалентно выделенному количеству бензсульфамида. Образование (VI) (с небольшим выходом) происходит, по мнению авторов, через хлорониевый циклический интермедиат (VII), т. е. по ионному механизму:

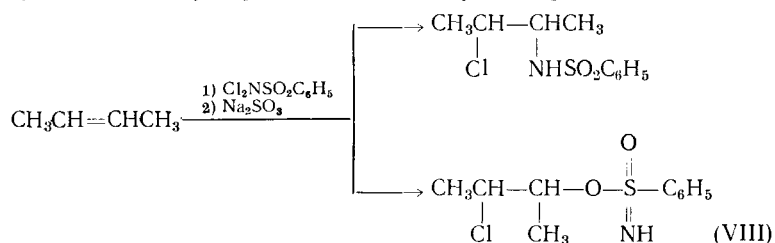


В другой работе описывается ингибируемое кислородом радикальное присоединение N,N-дихлорарилсульфонамида к этилену и гексену-1. Амидный радикал, в противоположность вышеприведенному примеру, атакует менее замещенный, т. е. терминальный атом углерода [32]. Однако возможно и ионное протекание процесса, с участием кислорода воздуха, при котором получается смесь продуктов противоположной ориентации.

Атака более замещенного атома углерода амидным радикалом в реакции N,N-дибромарилсульфонамида с 2,3-диметил-1-бутеном и 2-метил-2-пентеном показывает, что N,N-дибромарилсульфонамид менее

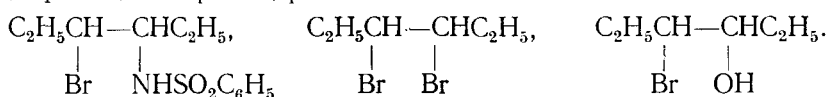
чувствителен к действию стерических факторов, чем N,N-дихлоркарбамат [33]. Структура аддуктов, однако, строго не доказана.

Реакция N,N-дихлорарилсульфонамида с *цис*- и *транс*-2-бутенами не чувствительна к действию ингибиторов радикальных процессов и одинаково хорошо проходит как в темноте, в атмосфере кислорода, так и в азоте при обычном освещении. *транс*-Стереоспецифичное присоединение по ионному механизму приводит, по мнению авторов, к образованию нового типа β -хлоралкилиминосульфонатного производного (VIII), наряду с β -хлоралкилсульфонамидным аддуктом [34].

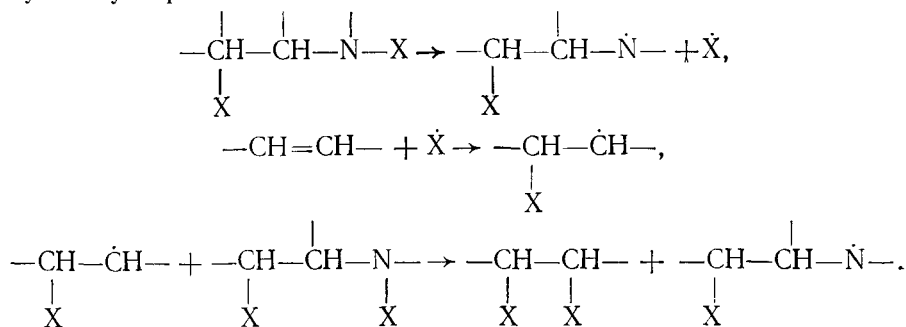


Промежуточно образующийся мостиковый хлорониевый ион атакуется либо атомом азота, либо атомом кислорода N-хлорбензолсульфонамидного аниона. Высокая нуклеофильность атома кислорода в этом случае совершенно необычна и противоречит имеющимся литературным данным по этому вопросу [34].

транс-Стереоселективность присоединения N,N-дибромарилсульфонамида продемонстрирована в реакциях с *цис*- и *транс*-3-гексенами, *цис*-2-гептеном и др. [35]. Наряду с моноаддуктами обнаружено образование дибромидов и бромгидринов:

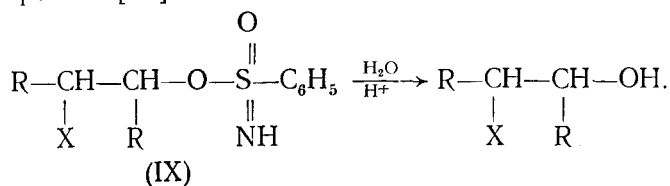


Судя по наблюдаемой стереоселективности, реакция идет по ионному механизму. Образование дибромидов является результатом радикальной реакции N-бром-N-(β -бромалкил)арилсульфонамида со второй молекулой субстрата:



Характерно, что как и в случае циклогексена, в реакции не обнаружено продуктов аллильного бромирования.

Выяснение путей образования бромгидринов вызвало затруднение. Один из возможных путей, а именно атака водой промежуточного бромониевого иона, маловероятен, так как реакция проводится в безводных условиях, а разложение бисульфитом — при полном отсутствии олефина. Альтернативная возможность — гидролиз иминосульфонатного производного (IX), которое могло бы образоваться в реакции, подобной вышерассмотренной [34].

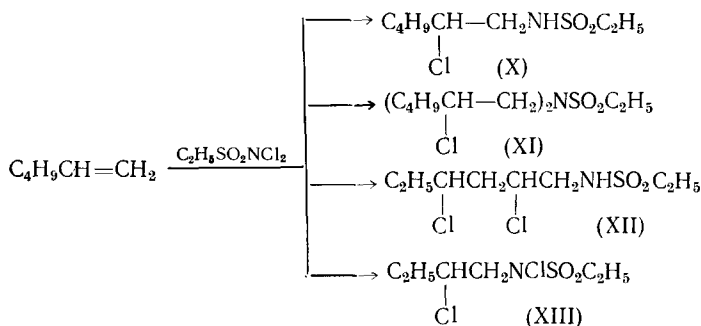


Выходы изомерных аддуктов в реакции N,N-дихлорэтансульфамида с 1-гексеном [36,37]

Условия проведения реакции	Аддукт 1:1, %	
	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{HNSO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{HNSO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
Фотоиницирование, N ₂	Следы	100
Обычное освещение	60	40
Атмосфера O ₂ , в темноте	67	33
В присутствии AlCl ₃	69	31
В присутствии <i>n</i> -бензохинона	68	32
Обычное освещение, N ₂	55	45

Однако все попытки выделить соединение (IX) оказались безуспешными и окончательный вывод о механизме образования бромгидринов сделан не был.

При фотоиницированном присоединении N-хлор-N-метил- и N,N-дихлорэтансульфамида к гексену-1 атом азота фиксируется у концевого углеродного атома олефина [36]. Образование продуктов (X—XII) описывается обычной схемой свободнорадикального присоединения, причем имеет место конкуренция отрыва аллильного атома водорода от гексена-1 и перегруппировки первоначально образующегося аддукта (XIII) в (XII).

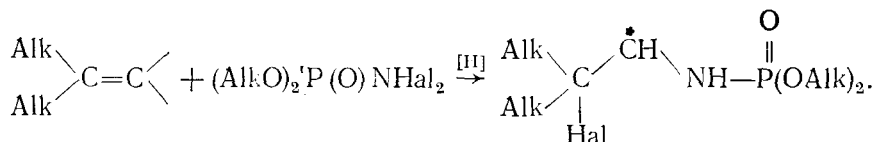


В несколько более поздней работе этих же авторов [37] обнаружено, что ориентация присоединения зависит от условий реакции, а выходы изменяются с варьированием молярного отношения олефин/N-хлорсульфамид. Данные табл. 1 указывают на высокую региоселективность присоединения только при фотоиницировании. При обычном освещении процесс конкурирует с радикальным. Последний незначительно ингибируется кислородом и бензохиноном. Интересно, что в атмосфере азота получают практически равные количества продуктов противоположной ориентации.

Перегруппировки, подобные реакции Гофмана—Леффлера для N-галогенамидов изучались на примере N-хлор-N-алкиларилсульфонамидов [38] и N-хлоралкансульфонамидов [39] при фотоиницировании или термической обработке.

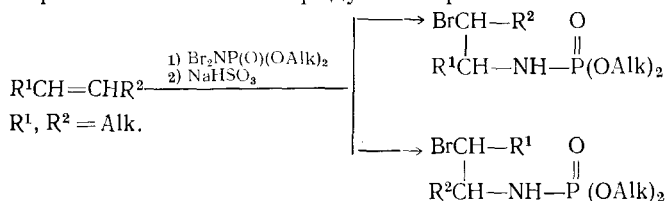
Таким образом, среди исследователей нет единого мнения относительно механизма и порядка присоединения N,N-дигалогенсульфонамидов к алифатическим олефинам, которые, по-видимому, зависят как от условий проведения эксперимента, так и от природы галогена и структуры олефина. Разнообразие условий, в которых проводятся реакции, и, как следствие этого,— широкий набор продуктов, получающихся к тому же по разным механизмам, не дают возможности сравнивать между собой результаты опытов различных авторов.

Недавно исследовано также присоединение N,N-дихлор- и N,N-дибромфосфорамидов к ряду олефинов с терминальной двойной связью [40—45]. Реакции протекают в кипящем бензоле, хлористом метиле или при фотохимическом иницировании в зависимости от активности реагентов:



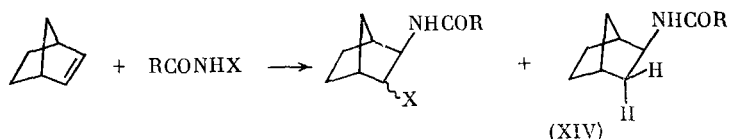
В случае N,N-дихлорфосфорамидов, как в описанных выше примерах, реакция региоспецифична и протекает с образованием продукта с ориентацией против правила Марковникова. Предполагается радикальный механизм.

Гетеролитическое присоединение N,N-дибромфосфорида происходит в присутствии стехиометрических количеств эфира трехфтористого бора с образованием смеси продуктов противоположной ориентации:



III. АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АЛКЕНЫ

Региоспецифичность присоединения N-галогенамидов в присутствии хлорида хрома(II) можно проиллюстрировать на примере 1-метилциклогексена и норборнена [11]. Амидогруппа, как и можно было ожидать, атакует менее замещенный атом углерода. Небольшое количество (до 7%) 1,2-аддукта с противоположной ориентацией присоединения обнаружено в случае N-хлоркарбамата и N-бромацетамида. Амидный радикал атакует норборнен исключительно в экзо-положение в соответствии с общепринятым механизмом свободно-радикального присоединения к норборнену:



В вышеприведенной реакции выделено значительное количество 1,Н-аддукта (XIV), в отличие от реакции с участием 1-метилциклогексена, который не дает 1,Н-аддукта даже с N-хлорацетамидом, образующим наибольшее количество такого аддукта с другими олефинами. Отношение 1,2-/1,Н-аддуктов возрастает для циклогексена и норборнена с изменением R в ряду $\text{CH}_3 < \text{CH}_2\text{Cl} < \text{OC}_2\text{H}_5$.

Реакция ионного бромирования N-бромкарбаматом, конкурирующая с 1,2-присоединением, отмечена только для циклогексена. Бромирующим агентом, по мнению авторов, здесь является N,N-дибромкарбамат, возникающий в результате диспропорционирования исходного реагента:



Для N-бромамидов такое равновесие сдвинуто влево и выходы продуктов присоединения сравнимы с таковыми для N-хлоркарбаматов. Норборнен является уникальным в ряду моноолефинов: с N-хлорамидами

Выходы продуктов присоединения (%) N-галогенамидов к циклогексену, 1-метилциклогексену и норборнену [11]

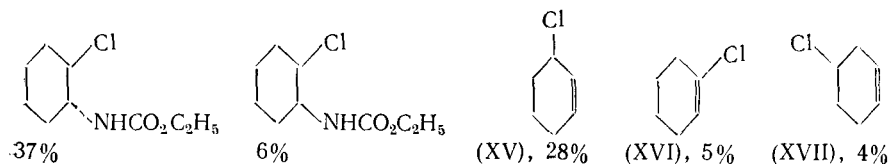
N- Галогенамид	1-Метилциклогексен		Норборнен			Циклогексен		
	<i>цис</i> + <i>транс</i>	<i>цис</i> / <i>транс</i>	<i>цис</i> + <i>транс</i>	<i>цис</i> / <i>транс</i>	(XIV)	<i>цис</i> + <i>н. транс</i>	<i>цис</i> / <i>н. транс</i>	1,Н
CH ₃ CH ₂ OCONHCl	80	25	41	5,8	54	87	6,7	6
CH ₃ CONHCl	74	6,4	1,6	Только <i>цис</i>	93	34	2,1	36
ClCH ₂ CONHCl	77	5,5	33	2,8	55	75	2,0	13
CH ₃ CH ₂ OCONHBr	75	2,0	76	1,9	2	71	1,5	10,5
CH ₃ CONHBr	60	2,0	91	1,0	4	67	1,1	9
ClCH ₂ CONHBr	77	2,5	88	1,8	2,5	74	1,3	4

он образует преимущественно 1,Н-аддукт. В то же время при реакции с N-бромамидами норборнен и циклогексен дают сравнимые количества 1,Н-аддуктов. В реакциях присоединения N-галогенамидов к 1-метилциклогексену и норборнену отношение изомеров *цис*/*транс* увеличивается в ряду: CH₃<CH₂Cl<OC₂H₅. Оно больше для N-хлорамидов, чем для N-бромамидов и отличается от соотношения, наблюдаемого в реакции с циклогексеном. Присоединение к 1-метилциклогексену более, а к норборнену менее стереоселективно, чем присоединение к циклогексену. N-Галоген-N-алкилзамещенные карбаматы не образуют 1,2- или 1,Н-аддуктов с циклогексеном. В таких реакциях выделены небольшие количества бициклогексенила (5%) и соответствующие алкилкарбаматы. Табл. 2, составленная по результатам работы [11], суммирует рассмотренные выше закономерности.

УФ-Иницируемое присоединение N-хлоркарбаматов к циклическим олефинам протекает с образованием смеси *цис*- и *транс*-продуктов в соотношении 7:1. Преобладание *цис*-конфигурации является довольно редким явлением в радикальных реакциях присоединения [17].

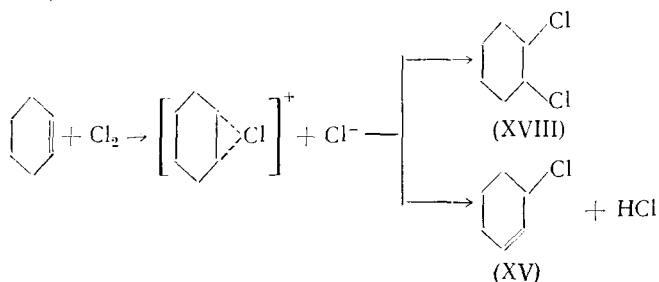
Примером *цис*-стереоспецифичной радикальной реакции может служить взаимодействие N,N-дихлоркарбамата с циклопентеном. Для пятичленных циклических алкенов, в отличие от циклогексенов, возможен внутримолекулярный 1,3-перенос атома хлора в первоначально образующемся радикале. *цис*-Изомер при нагревании превращается в *транс*-изомер [46].

При УФ-инициированном присоединении N-хлоруретана к норборнену, в отличие от рассмотренной выше реакции [11], превалирует *транс*-изомер. Следует отметить, что *цис*- и *транс*-изомеры в данном случае были выделены и доказательство структуры основывалось на химическом превращении аддуктов в известные соединения, а также на анализе спектров ПМР изомеров и продуктов их превращений [47]. Общий выход продуктов присоединения высок (93%), а соотношение *транс*/*цис*, равное 1,95, повышается до 2,45 при использовании инициатора радикального присоединения. В реакции N,N-дихлоркарбамата с циклогексеном образуется сложная смесь продуктов [15]:



В другой работе дополнительно к этому набору соединений обнаружен монохлоруретан (4–5%) [48]. Представляется интересным сравнение этой реакции с хлорированием циклогексена, где получают продукты (XVIII), (XV), (XVII) в соотношении 2:1:0,6, причем образование

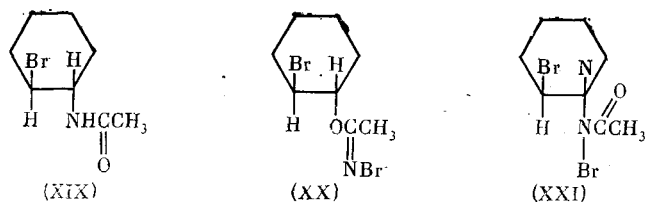
(XV) и (XVIII) — результат как радикальных, так и конкурирующих ионных реакций:



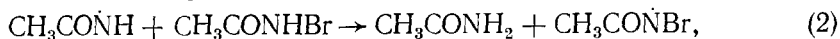
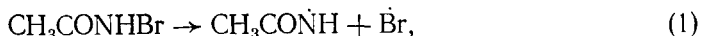
В связи с этим не очень ясен механизм образования продукта (XVII) при реакции с N,N-дихлоркарбаматом. Он мог бы получиться в результате отщепления молекулы хлористого водорода от дигалогенида (XVIII), который, однако, в реакции с N,N-дихлоркарбаматом не был обнаружен. Механизм образования (XVI), как и других хлорциклогексенов, авторами работ [15, 48] не обсуждается. В то же время предполагается, что продукт 1,2-присоединения образуется по свободнорадикальному механизму.

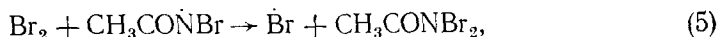
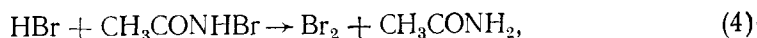
В отличие от присоединения N-хлораминов к олефинам, в том числе и алициклическим, присоединение N-бром- и N,N-дибромкарбаматов к циклогексену происходит стереоспецифично (в основном как *транс*-присоединение). Строение полученного продукта доказано анализом спектров ПМР и превращением его в 8,9-*цис*-пергидробензоксазол-2-он. Ранее было установлено, что в подобное превращение способны вступать лишь соответствующие *транс*-соединения [49]. Обращает на себя внимание отсутствие каких бы то ни было побочных продуктов, в противоположность другим реакциям N-бромкарбамата с олефинами [11, 15]. Не обнаружено продуктов аллильного бромирования и при обработке циклогексена N-бромацетамидом [50]. Между тем хорошо известно, что бром-амиды, по сравнению с хлорамидами, более склонны к реакциям аллильного галогенирования и целенаправленно используются как бромирующие агенты [51, 52]. Одним из таких широко применяемых реагентов является, например, N-бромсукцинимид [53]. Однако и для N-бромсукцинимиды были найдены такие условия проведения эксперимента, в которых он (и N-хлорсукцинимид) присоединяется к циклогексену с выходами аддуктов до 20% [12].

Совершенно необычной является уже упомянутая выше фотоиницируемая реакция циклогексена с N-бромацетамидом. Наряду с образованием только 1% 1,2-*транс*-аддукта (XIX), получено 36% *транс*-аддукта (XX) и изомерного ему продукта (XXI) [50].



N-Бромамидильный радикал генерируется согласно реакциям (2) и (3), затем следуют быстрые реакции (4) и (5). Последняя из них, по мнению авторов, объясняет отсутствие дибромидов и ненасыщенных бромидов, а также образование продуктов реакций N,N-дибромацетамида с циклогексеном.

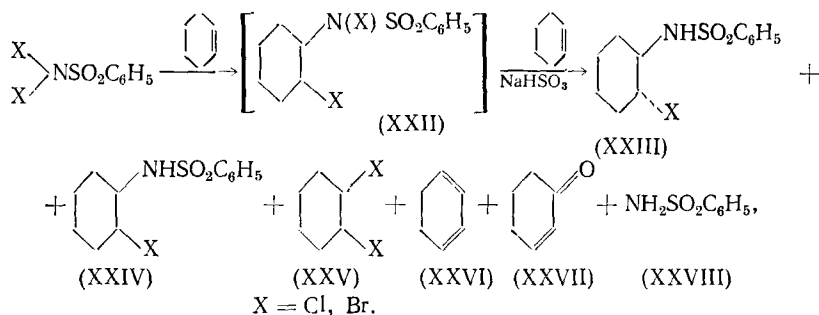




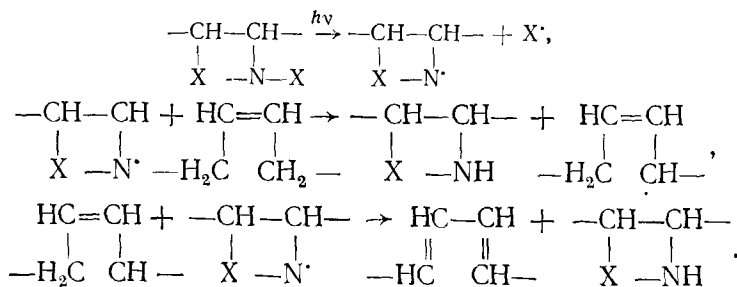
Заметим, что подобные соединениям (XX) N-хлориминосульфонаты образуются в реакции 2-бутена с хлорамином Б по ионному пути. Приводимый авторами набор уравнений (1)–(6), на наш взгляд, не объясняет полученное распределение продуктов по выходам и оставляет открытым вопрос как о механизме реакции, так и «бромирующих» свойствах моно- и дибромоацетамида.

Несимметрично замещенные циклогексены исследованы в реакции присоединения иодизоцианатов [54]. Установлено, что 1-этил-, 1-изопропил-, 1-фенил-1(α -нафтил)циклогексены-1 гладко реагируют с образованием α,β -иодизоцианатов «по правилу Марковникова». Продукты присоединения образуют при кислотном гидролизе соответствующие соли β -иодаминов с выходом 30—40%. Из аналогичных реакций отметим присоединение иодизоцианата к Δ^1 -дигидронафталину [55]. Из продуктов подобных реакций (β -иодизоцианатов) получены производные мочевины, азиридины, иодкарбаматы, а также гидрохлориды аминов.

Как уже говорилось выше, присоединение N,N-дигалогенсульфамидов к олефинам идет по свободнорадикальному или ионному механизму, в зависимости от условий проведения эксперимента. Реакции циклогексена с N,N-дигалогенарилсульфамидами дают аналогичные наборы продуктов для N,N-дихлор- и N,N-дибромбензолсульфамида [56—58]:



Предполагаются две стадии процесса: на первой образуется промежуточное соединение (XXII), которое далее при взаимодействии с новыми молекулами циклогексена дает вышеуказанные продукты реакции. Это предположение подтверждают результаты изучения реакции соединения (XXII) (полученного бромированием продукта присоединения (XXIII) в присутствии щелочи) с циклогексеном: образуются продукты (XXIV)–(XXVIII). На этом основании авторами было предсказано отсутствие продуктов присоединения в реакции N-галоген-N-алкилпроизводных бензолсульфида с циклогексеном, что и имело место в действительности. Образование дигалогенида (XXV) авторы объясняют, привлекая хорошо известный механизм бромирования N-бромсукцинимидом [59]. Однако образование циклогексадиена за счет свободно-радикального отрыва атома водорода от циклогексенильного радикала кажется не очень правдоподобным.

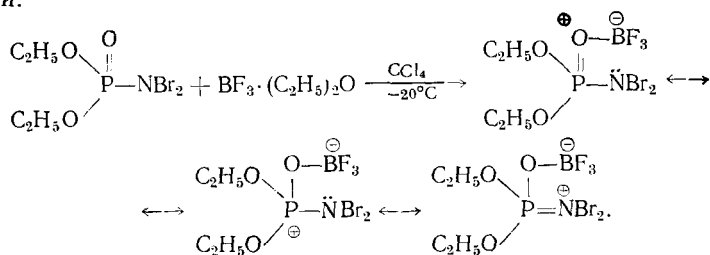


Таким образом, механизм образования циклогексадиена, и в особенности циклогексенона (XXVII), а также отсутствие в реакционных смесях продуктов аллильного бромирования, остаются необъясненными. С другой стороны, конкуренция между атомом галогена и сульфонамидным радикалом, зависящая от их относительной активности, может приводить к предпочтительному образованию продуктов аллильного бромирования, а не присоединения молекулы галогена. В подтверждение этому можно привести результаты изучения реакции N,N-дихлорбензолсульфамида с циклогексеном при 20°С. Получен продукт типа (XXII) (реакция нестереоспецифична), который в кипящем четыреххлористом углероде реагирует со следующей молекулой циклогексена, давая наряду с (XXIII) и (XXIV) продукт аллильного хлорирования циклогексена [60]. Такое течение процесса противоположно описанной выше реакции [56].

Работы [61, 62] посвящены изучению реакций присоединения N,N-дибромбензолсульфонамидов к норборнену и ряду бициклических олефинов, протекающих, по мнению авторов, по ионному механизму. Основным направлением явилось образование нортрицикленового бромида, наряду с продуктами присоединения, среди которых обнаружены дибромиды и бромгидрины. То же наблюдалось и в ранее обсуждавшейся реакции алифатических алкенов с N,N-дибромбензолсульфонамидом, а также в реакции N,N-дихлоркарбамата с норборненом, в результате которой с выходом 45% образуется 3-хлорнортрициклен [15].

В последние годы активно изучаются реакции *цис*-стереоспецифического оксиаминирования олефинов хлораминот Т в присутствии каталитических количеств четырехокси осмия [63]. В цитируемой работе изучены некоторые синтетические возможности этой реакции и практическое применение полученных продуктов.

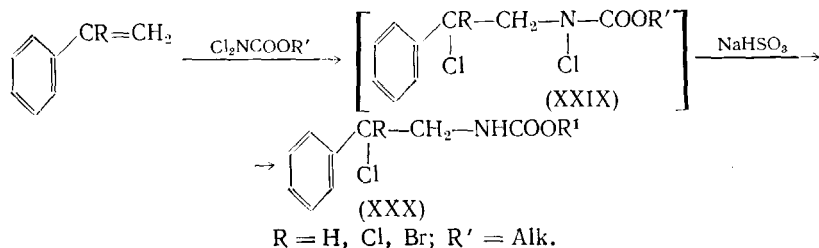
Ионное присоединение N,N-дибромфосфорамидов к циклоалкенам изучено на примере индена, цикlopентена и др. Процесс носит *транс*-стереоспецифичный характер, быстро протекает при низких температурах без индукционного периода, в отличие от описанных выше радикальных реакций. Эфират трехфтористого бора играет роль ионизирующего агента для молекулы дибромфосфорамидов [45]. Электрофильный характер атома брома в образующемся комплексе приводит к гетеролитическому расщеплению связи N—Br и ионному присоединению по двойной связи.



IV. АРИЛЗАМЕЩЕННЫЕ АЛКЕНЫ

В реакциях присоединения N-галогенамидов к ароматическим алкенам проявляются те же закономерности, что и в реакциях с алифатическими и ациклическими алкенами.

Присоединение N,N-дихлоркарбамата к стиролу, как и следовало ожидать, приводит к образованию моноаддукта (XXX), в котором карбаматный радикал стоит у менее замещенного атома углерода [15].



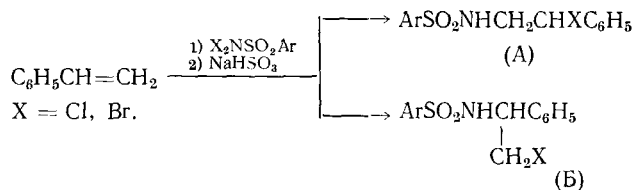
В этой реакции удалось выделить промежуточное соединение (XXIX) [48, 64]. Интересны серии превращений, проведенных с целью получения различных функционально замещенных стиролов [65, 66]. Эти реакции, а также получение 5-алкил-2-оксазolidонов из продуктов присоединения, без сомнения, указывают на концевое положение карбаматной группы [15, 64]. Аналогично идет присоединение N,N-дихлоруретана к бромстиролу. Применение каталитических количеств медного порошка повышает выход продукта присоединения с 30 до 90% [67].

При взаимодействии с транс-стильбенем дихлоркарбамат образует смесь эритро- и трео-форм в соотношении 11:9. Синтезированные вещества использованы для получения 2-хлор-1,2-дифенилизотиоцианата, 2-хлор-1,2-дифенилэтиламина, 2,3-дифенилазиридина и N,N-замещенных амидов [68].

Показана высокая регио- и стереонаправленность присоединения N-бромкарбаматов к стиролу (азотсодержащий радикал атакует концевой атом углерода, образуются продукты *транс*-присоединения) [48].

Наиболее интересными, как и для описанных выше олефинов, представляются реакции ароматических алкенов с N,N-дигалогенарилсульфамидами. Предметом исследований являлись механизм и направление присоединения.

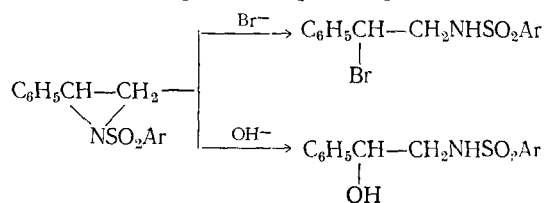
В реакции со стиролом принципиально возможно образование двух изомеров (А) и (Б), отмеченное уже в одной из первых работ по присоединению N-бром-N-метилбензолсульфида [69].



Присоединение дихлорарилсульфама к стиролу в атмосфере инертного газа, без инициатора приводит к соединению (А), а в присутствии эквимольных количеств хлористого алюминия — к соединению (Б). Авторы считают, что (А) образуется по свободно-радикальному, а (Б) — по ионному механизму через первоначально образующийся комплекс $Cl^+[AlCl_3(NCISO_2Ar)]^-$ [70].

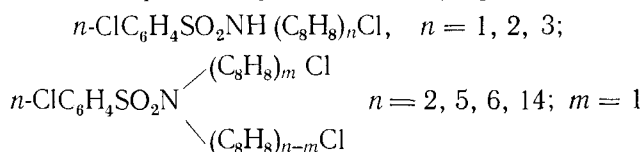
Группой советских химиков также показано, что в атмосфере азота образуется (А) по радикальному механизму. Однако в присутствии кислорода воздуха реакция идет по ионному пути и получается более высокоплавкий аддукт (Б) [71, 72].

Японские авторы указывают, что в реакции со стиролом получаются большие количества продукта «против правила Марковникова» (А), чем в реакциях с алкенами, для которых в случае N,N-дихлорарилсульфамидов найдены приблизительно одинаковые количества аддуктов противоположной ориентации [73]. В то же время найдено, что N,N-дибромарилсульфамид со стиролом, в отсутствие катализаторов, образует продукт (Б) [74] в противоположность N-бром-N-метиларилсульфамидам, которые, как и в случае алифатических олефинов, дают продукты присоединения против правила Марковникова [30]. Иллюстрацией может служить образование *бис*-аддукта, в результате присоединения бромированного продукта (Б) к новой молекуле стирола. Интересно отметить, что раскрытие цикла азиридина, полученного из (Б), приводит к образованию продукта, имеющего ориентацию, противоположную начальной [68]. Это же отмечено в работах [75, 76].

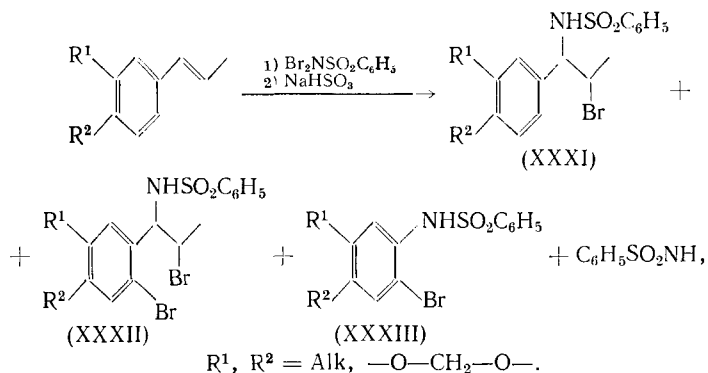


Полученные аддукты были восстановлены до соответствующих аминов и тем самым было строго доказано первоначальное положение сульфонамидной группы.

Ионная теломеризация стирола N,N-дихлор-*n*-хлорбензолсульфамидом приводит к теломерам следующего вида [77]:



Присоединение N,N-дибромарилсульфамида к производным пропенилбензола проходит *транс*-стереоспецифично с образованием смеси продуктов (XXXI)–(XXXIII):



Наиболее интересным, по мнению авторов, является образование продукта (XXXIII), в результате отщепления C_3 -фрагмента от продукта присоединения (XXXI) [76, 78], которое имеет место для 3,4-диалкоксипропенилбензола. Судьба фрагмента C_3 не исследована. В аналогичной реакции с сафролом ($\text{R}^1, \text{R}^2 = -\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$) продукты перегруппировки преобладают над нормальными продуктами присоединения при любых соотношениях реагентов [79]. Перегруппировка проходит через фенониевый ион (миграция метилendioксифенильной группы к электронодефицитному β -углеродному атому цепочки сафрола). Бромирование сафрола и перегруппированных продуктов происходит за счет избытка N,N-дибромарилсульфонамида или образующегося из него молекулярного брома.

Таким образом, N,N-дибромарилсульфонамиды, как правило, отличаются от своих хлорзамещенных аналогов или N,N-дихлоркарбамата ориентацией присоединения, которая, как и в случае неароматических олефинов, зависит от условий проведения эксперимента.

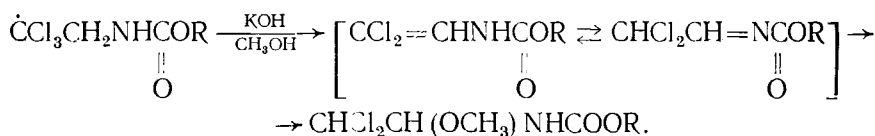
Стирол и его аналоги присоединяют N,N-дихлорфосфорамиды против правила Марковникова, нестереоспецифично, по радикальному механизму [44, 80]. В реакции с 1,1-ди(*n*-метоксифенил)этиленом образуется также продукт винильного хлорирования. *транс*-Стильбен реагирует в течение нескольких часов, с небольшим выходом аддуктов (33,5%). В реакциях со стиролом *E*- и *Z*-1-фенилпропеном, α -метилстиролом не зарегистрированы продукты аллильного хлорирования или винильной полимеризации. В присутствии эквимольных количеств эфира трехфтористого бора образуются продукты присоединения по правилу Марковникова (по ионному механизму) [45].

V. ЗАМЕЩЕННЫЕ АЛКЕНЫ

1. Галогензамещенные алкены

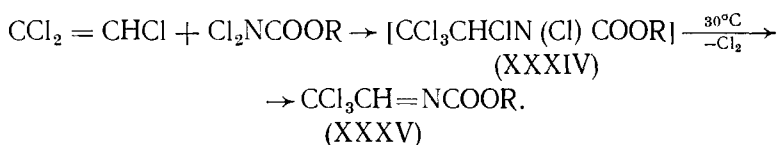
Присоединение N-хлоркарбамата к 1-хлорциклогексену в присутствии хлорида хрома(II) приводит к меньшим количествам 1,2- и 1,Н-аддуктов, чем в случае циклогексена [11].

Хлористый винилиден присоединяет N,N-дихлоркарбамат достаточно быстро и с хорошими выходами аддукта [24, 81], что, по мнению авторов, объясняется стабилизацией радикала $\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Cl})\text{COOR}$ за счет возможности делокализации неспаренного электрона на двух атомах хлора, которая в значительной степени компенсирует их электронно-акцепторный эффект. Обработка продукта присоединения спиртовой щелочью приводит к образованию эфиров N-(1-алкокси-2,2-дихлорэтил)карбаминовой кислоты.

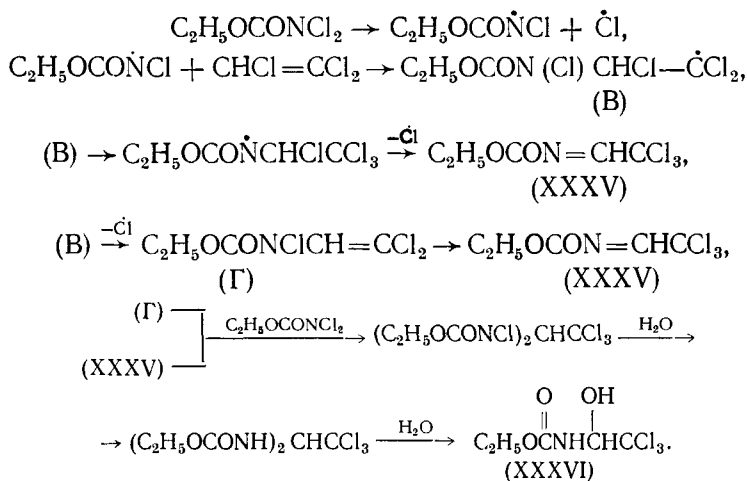


Повышенную реакционную способность дихлорвиниламидов связывают с возможной енамид—N-ацилиминной таутомерией и высокой активностью N-ацилиминной формы в реакциях нуклеофильного присоединения [81].

При нагревании N,N-дихлоруретанов с трихлорэтиленом [82] первоначально образующийся аддукт с карбаматной группой у менее замещенного атома углерода легко дехлорируется, превращаясь в N-ацилимин.



Наряду с выделением хлора, в рассматриваемой реакции в работе [83] зафиксировано образование пентахлорэтана и выделен *бис*-аддукт $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCONH})_2\text{CHCCl}_3$. Предполагается, в отличие от данных [82], что аддукт (XXXIV) в условиях реакции не образуется, а азометин (XXXV), выделенный в виде (XXXVI), получается за счет отщепления атома хлора от радикала (B), генерированного на первой стадии развития цепи:



Хлоральимины получают из трихлорэтилена и N,N-дихлорацет-(бенз)амидов также с промежуточным образованием радикал-аддукта типа (B), его перегруппировкой, 1,3-миграцией атома хлора и элиминированием галогена из α -положения [84]. Таким же образом трихлорэтилен взаимодействует с N,N-дихлорарилсульфамидами [85–88]. Ни при каких условиях проведения реакции насыщенные аддукты $\text{CCl}_3\text{CHClNClSO}_2\text{Ar}$ не образуются. Реакция сопровождается выделением хлора и приводит к трихлорэтиленарилсульфонамидам.

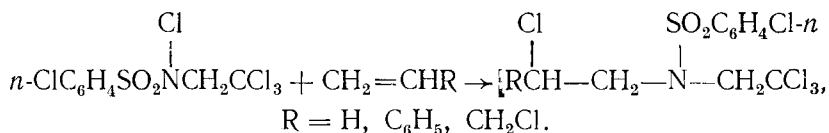
Изучено также влияние кислот Льюиса на направление и выход продуктов реакции N,N-дихлорарилсульфонамидов с трихлорэтиленом [88]. Показано, что в присутствии SnCl_4 или AlCl_3 в условиях, максимально исключающих свободно-радикальную реакцию, взаимодействие указанных реагентов протекает в том же направлении, что и в условиях термического и фотохимического инициирования.

Методами ХПЯ и ЭПР изучен механизм и доказано наличие радикальных стадий в фотохимической реакции N,N-дихлорбензолсульфида и N,N-дихлоруретана с трихлорэтиленом [89]. Высказано предположение о возможных путях образования конечных продуктов.

В реакции дихлорарилсульфида с трибромэтиленом, наряду с выделением газообразного хлора и брома, обнаружен 1,2-дихлор-1,1,2-трибромэтан [90]. Перегруппировка промежуточно образующегося радикал-аддукта $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NClCHBr}\dot{\text{C}}\text{Br}_2$ (если она имеет место), осуществляется с 1,3-, а не с 1,2-миграцией атома хлора. Отщепление атома брома с образованием енамида $\text{CBr}_2=\text{CHNClSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ и его последующая изомеризация кажутся авторам менее вероятными из-за большей легкости гомолитического разрыва связи $\text{N}-\text{Cl}$ по сравнению с $\text{C}-\text{Br}$.

В отличие от трихлор- и трибромэтилена, хлористый винилиден [91], а также другие соединения, содержащие дихлорвинильную группу [92], дают аддукт 1:1 с N,N-дихлорарилсульфамидом, причем в последнем случае аддукты, полученные в ионных и радикальных условиях, имеют одинаковое строение (в отличие от реакции со стирилом).

Изучено присоединение к этилену, стиrolу и хлористому аллилу продукта взаимодействия дихлорарилсульфида с хлористым винилиденом. Ионные реакции в этом случае не идут, а в радикальном процессе атом азота присоединяется к стиrolьному фрагменту против правила Марковникова.



Такие реакции идут значительно труднее, чем аналогичные реакции с N,N-дихлорарилсульфидами [94].

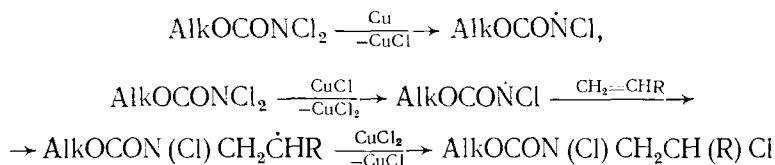
2. Функционально замещенные алкены

Монохлоруретаны (в присутствии хлорида хрома(II)) при взаимодействии с метилакрилатом и метилвинилкетонem не дают 1,2-аддуктов [11]. Двухкратный избыток реагента приводит к образованию небольших количеств 1,Н-аддуктов.

Выходы продуктов присоединения N,N-дихлоркарбаматов к функционально замещенным олефинам высоки, независимо от того, донорные или акцепторные группы находятся по соседству с двойной связью. Полярные эффекты заместителей сказываются, однако, на скорости присоединения. Реакция диэтилмалеината с N,N-дихлоркарбаматом протекает медленно (более 30 ч), а этилвинилсульфон не взаимодействует даже при кипячении в бензоле в течение 72 ч. Метилакрилат реагирует с дихлоркарбаматом медленнее, чем метилвинилкетонem, а акрилонитрил еще медленнее [24]. Во всех этих реакциях карбаматная группа атакует менее замещенный атом углерода; предполагается свободно-радикальный механизм присоединения. Виниловые эфиры, присоединяя N,N-дихлоруретан, при нагревании в бензоле образуют аддукты противоположной ориентации (по правилу Марковникова) [95], в отличие от винилацетата, который независимо от способа инициирования дает аддукт с концевым расположением карбаматной группы [24, 96].

Использование соли одновалентной меди или медного порошка в качестве катализатора присоединения N,N-дихлоркарбамата к производным акриловой кислоты сокращает продолжительность реакции с 4–5 ч

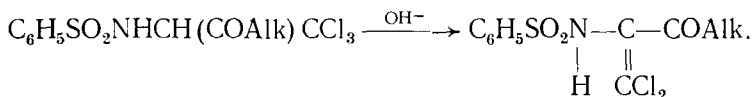
до 30–40 мин, повышает выход и чистоту аддуктов [97]. Высказано предположение о радикальном характере взаимодействия:



Как следует из приведенной схемы, образующаяся на стадии иницирования хлорная медь обрывает цепь, что, по мнению авторов [98], способствует повышению выхода основных продуктов реакции. Образование 5-алкилоксазолидинона, как и в случае алифатических алкенов [24], доказывает концевое положение карбаматной группы.

N,N-Дихлорарилсульфамиды присоединяются по двойной связи олефинов, содержащих электроноакцепторные группировки, в присутствии перекисных катализаторов или при УФ-облучении [71]. Предлагаемая система иницирования (соли одновалентной меди и бромистый тетраэтиламмоний) в этих реакциях способствует повышению выхода продукта присоединения и уменьшению продолжительности реакции [98]. Роль второй добавки (бромистого тетраэтиламмония), по мнению авторов, заключается в генерировании атомов брома, иницирующих присоединение.

При взаимодействии N,N-дихлорбензолсульфамида с алкил(2,2-дихлорвинил)кетонами образуются аддукты 1:1 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{Cl})-\text{CH}(\text{COAlk})\text{CCl}_3$), которые под действием влаги воздуха превращаются в N-(2,2,2-трихлор-1-ацилэтил)бензолсульфамиды. Последние при обработке щелочью элиминируют HCl и дают N-(2,2-дихлор-1-ацилвинил)бензолсульфамиды [99].



В заключение интересно отметить, что N,N-дибромарилсульфамид, который присоединяется к асимметричным алкенам по правилу Марковникова, в противоположность N,N-дихлоруретану, реагирует с эфирами α , β -ненасыщенных карбоновых кислот аналогично N,N-дихлоруретанам так, что атом брома оказывается по соседству с карбонильной группой («против правила Марковникова»).

VI. АЛКАДИЕНЫ

Порядок присоединения различных реагентов к алкадиенам сильно зависит от их строения и поэтому его определение позволяет сделать дополнительные выводы относительно механизма реакции. С другой стороны, возможность образования в этом случае смеси 1,2- и 1,4-изомеров затрудняет выделение и идентификацию продуктов присоединения.

Исследовалось присоединение различных N-галогенамидов к дивинилу, изопрену, пиперилу, циклогексадиену, хлоропрену и др.

Фоторазложение N-галогенамидов (в том числе и уретанов) ингибируется 1,3-циклогексадиеном. После облучения в течение 45 ч в реакционной смеси все еще присутствует 94% активного галогена [25]. Присоединение к норборнадиену, напротив, проходит легко и дает с выходом 66% три изомерных 3,5-замещенных нортрициклена и 7% 1,2-аддукта. При фотоинициируемом присоединении N-галогенамидов к несопряженным диенам образуются лишь линейные аддукты. В случае 1,5-циклооктадиена не обнаружены бициклические производные — продукты «трансаннулярного циклоприсоединения» первичного радикала [25].

N,N-Дихлоркарбаматы присоединяются к бутадиену с образованием смеси 1,4-*транс*- (86%) и 1-2- (14%) аддуктов [100]. С хлоропреном и 2,3-диметил-1,3-бутадиеном образуются исключительно 1,4-аддукты. В слу-

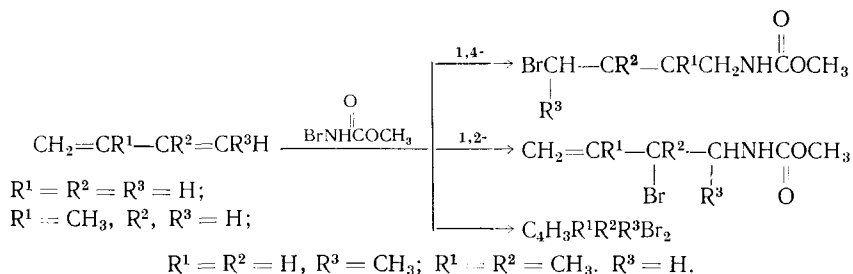
Изомерный состав продуктов присоединения N-галогенкарбаматов к алкадиенам [100,101]

Углеводород	Cl ₂ NCOOCH ₃ *			BrHNCOOCH ₃		
	1,4-	4,1-	1,2-	1,4-	1,2-	дибромиды
H ₂ C=CH—CH=CH ₂	90	—	10	70	20	10
H ₂ C=C(CH ₃)C(CH ₃)=CH ₂	100	—	—	68	—	32
H ₂ C=C(CH ₃)CH=CH ₂	85	15	—	71	—	24
H ₂ C=CH—CH=CH—CH ₃	44	30	26	66**	8	24

* По результатам работы [100]; ** 1,4- и 4,1-изомеры в соотношении ~1:1.

чае изопрена выделен 1,4-аддукт ClH₂C—C(CH₃)=CHCH₂NHCOOR (селективность 85%). На основании данных ПМР-спектроскопии предполагается также образование продуктов обратного 4,1-присоединения. В реакции N,N-дихлоркарбамата с пипериленом образуется смесь трех изомерных аддуктов: 1,2- (26%), 1,4- (44%), 4,1-присоединения (30%) [100].

При взаимодействии N-бромкарбаматов с сопряженными алкадиенами в тех же условиях, что и для N,N-дихлоркарбаматов, во всех случаях преимущественно образуются *транс*-1,4-аддукты [100] (табл. 3).



В качестве побочных продуктов были идентифицированы дибромиды, образование которых может быть вызвано диспропорционированием реагента с образованием уретана и N,N-дибромуретана. Последний и выступает в качестве бромлирующего агента (аналогично образованию дибромидов в реакциях N-бромкарбаматов с олефинами) [11].

Таким образом, регио- и стереоселективность присоединения N-бромкарбамата практически не отличается от таковой для N,N-дихлоркарбамата. Реакция не ингибируется кислородом (в отличие от присоединения дихлоркарбамата), а соотношение изомеров мало зависит от условий проведения опыта. Понижение температуры способствует образованию меньших количеств дибромидов. Низкая селективность присоединения в случае пиперилена объясняется приблизительно равной стабильностью двух образующихся аллильных радикалов. Следует отметить полное отсутствие в реакционных смесях продуктов хлорирования и замещения атомов водорода [101].

Изучались также реакции иодизоцианата с алкадиенами [102]. Алифатические алкадиены с изолированными двойными связями присоединяют 2 моля иодизоцианата на 1 моль субстрата, в отличие от сопряженных алкадиенов, дающих продукты 1,4-моноприсоединения; при обработке аддуктов метанолом получают соответствующие иодкарбаматы. Метилаллен очень медленно присоединяет 1 моль иодизоцианата; структура аддукта не доказана. За исключением 1,3-циклооктадиена, алициклические алкадиены реагируют чрезвычайно быстро, аналогично алкадиенам с изолированными кратными связями. 1,4-Циклогексадиен, против ожидания, присоединяет только 1 моль иодизоцианата. На основании анализа ПМР- и ИК-спектров продукту присоединения 1 моля иодизоцианата к норборнадиену приписана трициклическая структура.

Присоединение N,N-дихлорарилсульфамидов к 1,3-бутадиену и хлоропрену проходит легко, с экзотермическим эффектом. При этом с высокими выходами получаются продукты 1,4-присоединения [31]. Ингибируемая кислородом реакция протекает по свободнорадикальному механизму, аналогично присоединению N,N-дихлоркарбамата.

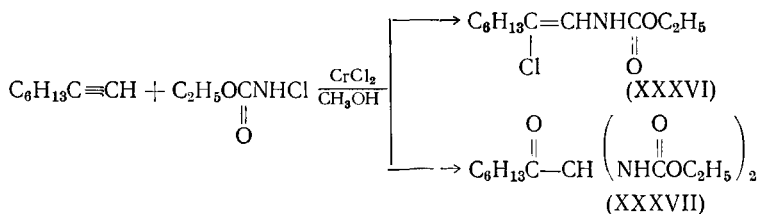
1,4-Алкадиены, реагируя с N,N-дигалогенарилсульфамидами (но не с дихлоркарбаматами), наряду с продуктами с открытой цепью, образуют незначительные количества циклических аддуктов, а именно производных пирролидина. 1,4-Циклогексадиен, однако, не образует азабициклического соединения, в отличие от *цис*, *цис*-1,5-циклооктадиена, дающего такое соединение с N,N-дибром-*n*-толуолсульфамидом [103]. 1,4-Дифенил-1,3-бутадиен в реакции с N,N-дибромбензолсульфамидом дает производное пирролидина и 1,2,3,4-тетрабром-1,4-дифенилбутан с низкими выходами. Циклическому продукту присоединения N,N-дибромбензолсульфамида к 1,5-гексадиену авторы приписали симметричную структуру, не согласующуюся с твердо установленным порядком присоединения галогенамидов к олефинам [104].

Присоединение диэтил-N,N-дихлорамидофосфата к сопряженным 1,3-алкадиенам (бутадиену, изопрену, 2,3-диметилбутадиену) протекает региоспецифично с образованием *E*-1,4-аддукта. Так же происходит присоединение и в случае 1,3-циклогексадиена. *транс*-Пиперилен, 4-метил-1,3-пентадиен, 2,5-диметил-2,4-гексадиен и 1,4-дифенил-1,3-бутадиен обычно образуют смеси продуктов. Как и в случае других N,N-дихлорамидов, реакция протекает по свободнорадикальному механизму [105].

VII. АЦЕТИЛЕН

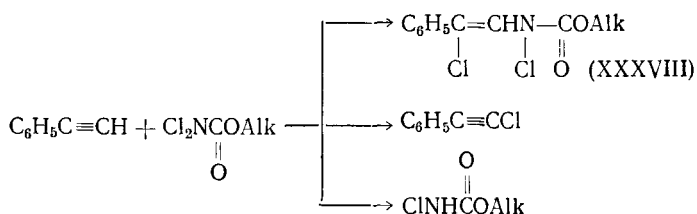
Реакции ацетиленов с N-галогенамидами наименее изучены. В немногих имеющихся работах из-за высокой лабильности енаминов или енамидов, которые получаются в результате присоединения, авторам удавалось выделить либо продукты дальнейших превращений, либо истинные продукты присоединения с низкими выходами. В реакцию вводились только 1-октин и фенилацетилен.

Присоединение N-хлоркарбамата к 1-октину дает сложную смесь продуктов, из которой были выделены аддукт (XXXVI) и N,N-ди-(этоксикарбониламино)кетон (XXXVII), образующийся очевидно в результате гидролиза аддукта 2 : 1. Однако в двух экспериментах были получены совершенно разные пропорции продуктов (XXXVI) и (XXXVII) (28 и 9%, следы и 13%).

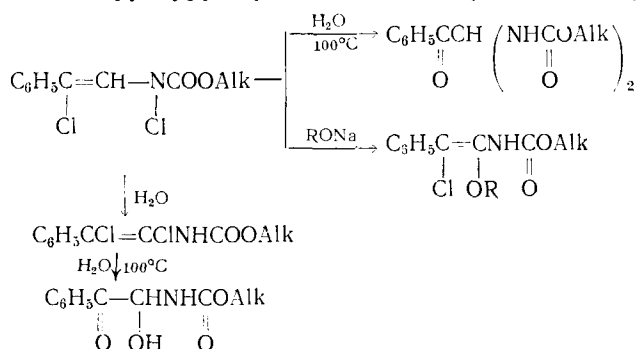


К сожалению, физико-химические константы и методы выделения указанных соединений не приводятся, что вызывает некоторое сомнение в достоверности результатов [11].

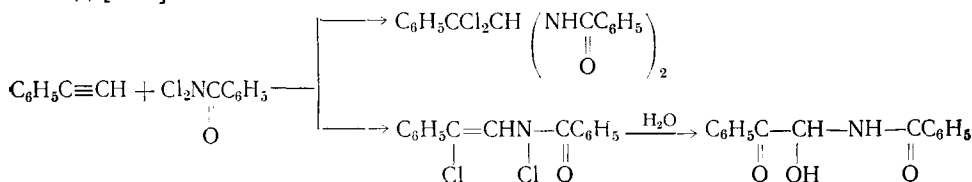
Присоединение N,N-дихлорамидов к фенилацетилену изучено в работах [106, 107].



Полученные N-(β-хлорстирил)-N-хлоруретаны (XXXVIII) представляют собой смесь геометрических изомеров в соотношении 7 : 3; при хранении в течение 1 сут они перегруппировываются в $C_6H_5CCl=CClNHCOOAlk$, что на наш взгляд представляется не совсем обычным. Ряд химических превращений выделенных соединений, по мнению авторов, доказывает структуру первоначально полученных аддуктов:

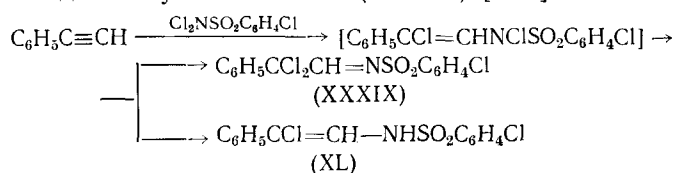


Таким же образом присоединяется к фенилацетилену N,N-дихлорбензамид [108]



В обоих случаях, однако, вызывают сомнение реакция гидролиза и взаимодействие (XXXVIII) с алкоголем натрия. Отсутствие спектральных данных для выделенных NCl-аддуктов, а также очень большое, на наш взгляд, значение величины химического сдвига протона у атома азота в соединении (XXXVIII) (9,05; 9,25 м. д.) говорят о возможности того, что взаимодействие N,N-дихлораминов с фенилацетиленом идет иначе, чем представлено в работе [106]. N-Бромиамиды в аналогичные реакции не вводились.

В реакции N,N-дихлор-4-хлорбензолсульфамида с фенилацетиленом с хорошим выходом получен азометин (XXXIX) [109]:



Таким образом, здесь имеет место неисследованная ранее «галогенотропия», т. е. 1,3-миграция хлора (вероятнее всего внутримолекулярная) в молекуле первоначально образующегося NCl-аддукта. Обработка реакционной смеси раствором бисульфита натрия, приводит к сложной смеси продуктов, из которой с низким выходом (5%) выделен аддукт (XL).

Присоединение иодизоцианатов к ацетиленам осложняется побочным образованием диодидов. Получить аналитически чистый продукт реакции не удалось [102]. Выделен только продукт, полученный из 4-октина, присоединением иодизоцианата с последующей обработкой метиловым спиртом (выход 20%).

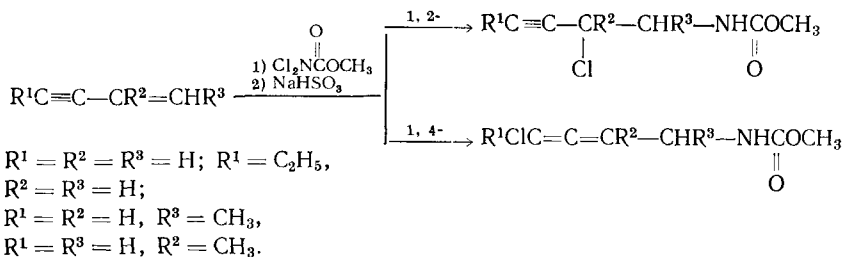
VIII. АЛКЕНИНЫ

Реакции присоединения N,N-дигалогенамидов к сопряженным алкенинам исследованы на примере винилацетилена и его гомологов [101, 109]. Реакции N,N-дихлоркарбаматов проводились в атмосфере аргона

Изомерный состав продуктов присоединения N-галогенкарбаматов к 1,3-алкенинам [101,112]

Углеводород	Cl ₂ NCOOCH ₃		BrNHCOOCH ₃	
	1,2-	1,4-	1,2-	1,4-
HC≡C—CH=CH ₂	30	70	70	30
C ₂ H ₅ —C≡C—CH=CH ₂	100	—	95	5
HC≡C—C(CH ₃)=CH ₂	15	85	—	100
HC≡C—CH=CH—CH ₃	60	40	20	80

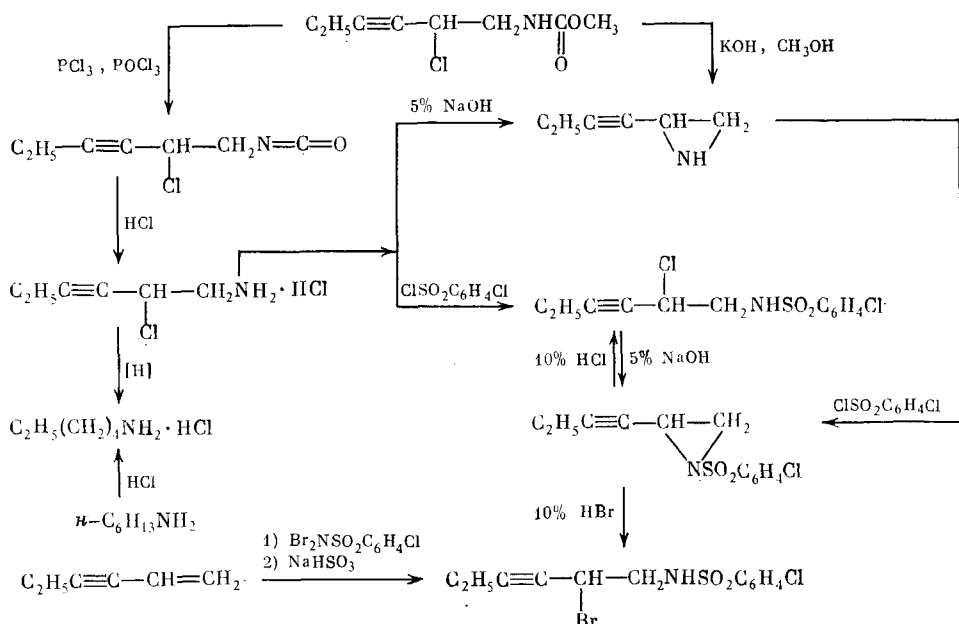
при пониженной температуре.



Установлено, что винилацетилен и его ближайшие гомологи атакуются N,N-дихлоркарбаматом только по терминальному атому этиленовой связи, причем в случае однозамещенных ацетиленов образуется преимущественно 1,4-аддукт. Количество 1,2-изомера в случае пропенилацетилена значительно больше, чем в случае изопропенил- и винилацетилена. В реакции винилэтилацетилена образуется только 1,2-аддукт (табл. 4).

Атака карбаматной группировки на крайний этиленовый атом 1,3-ениновой системы в последнем случае доказана не только на основании изучения спектров ЯМР, но и химическими превращениями (схема 1). Полученные алленовые (ацетиленовые) карбаматы не изомеризуются в 1,3-

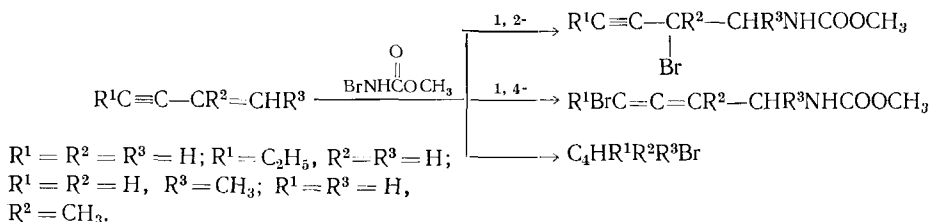
Схема 1



диены или ацетилены (аллены) ни в присутствии полухлористой меди, ни при действии щелочи. Неспособность указанных соединений к изомеризации свидетельствует в пользу того, что 1,2- и 1,4-изомеры получают-

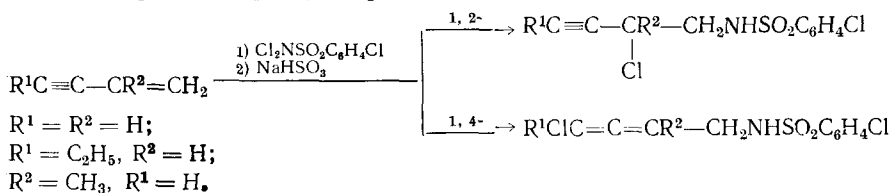
ся независимым путем, по одному механизму, т. е. реакция присоединения для них начинается с атаки карбаматным радикалом концевой этиленовой атома, а не с атаки атомом хлора крайнего углеродного атома тройной связи с последующей аллен-ацетиленовой перегруппировкой.

В реакциях N-бромкарбамата с 1,3-алкенинами присоединение амидной части, так же, как и в вышеописанных реакциях, проходило строго избирательно по этиленовому концу молекулы [101]



Количество 1,2-аддуктов в этих реакциях, однако, меньше, чем в реакциях с N,N-дихлоркарбаматами. Исключение составляет винилацетилен, в котором соотношение изомеров меняется на обратное при замене N,N-дихлоркарбамата N-бромкарбаматом (см. табл. 4). При взаимодействии N-бромкарбамата с 1,3-алкенинами, как и с 1,3-диенами, побочно образуются значительные количества дибромидов (до 25%) (механизм этой реакции подробно рассмотрен выше).

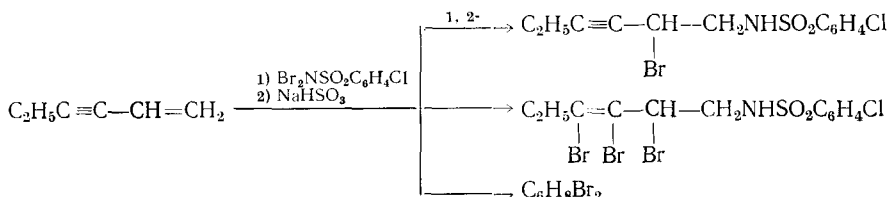
Установлено также, что региоселективность присоединения N,N-дихлор-4-хлорбензолсульфамида к сопряженным винилацетиленам аналогична таковой для галогенкарбаматов, независимо от условий проведения эксперимента [109, 110].



Концевое положение сульфонамидной группировки на примере 1-(4-хлорбензолсульфамидо)-2-хлор-3-гексина, помимо спектральных доказательств, подтверждено рядом химических превращений, представленных на схеме 1.

Триалкилсилилзамещенные винилацетилены присоединяют дихлорамиды ароматических сульфокислот по двойной связи в 1,4-положение. Образующиеся хлорсодержащие аддукты неустойчивы и уже в условиях присоединения превращаются в соответствующие хлоралкинил(алкадиенил)сульфамиды. Присоединение сопровождается хлорированием исходных непредельных соединений [111].

Присоединение N,N-дибром-4-хлорбензолсульфамида исследовано только на примере винилэтилацетилена. В реакционной смеси присутствовало до 40—45% дибромидов, определенных хроматографически. В качестве основного продукта из реакционной смеси выделен трибромид, который был переведен в соответствующий азиридин, полученный встречным синтезом. Продукт моноприсоединения идентифицирован сравнением с заведомым N-бромсульфамидом, полученным при раскрытии кольца азиридины (схема 1).



Таким образом, существующее в литературе мнение относительно зависимости порядка присоединения N,N-дигалогенарилсульфамидов к непредельным соединениям от условий проведения эксперимента, а также о преимущественном присоединении N,N-дибромарилсульфамидов по правилу Марковникова, в реакциях присоединения N,N-дигалоген-(4-хлорбензол)сульфонамида к 1,3-алкенинам не подтвердилось [112]. Строение всех выделенных продуктов (амидная часть реагента находится исключительно или преимущественно у крайнего этиленового атома) убедительно свидетельствует в пользу радикального механизма процесса. Об этом также говорит отсутствие заметного влияния полярности растворителя на направление присоединения (реакция с винилацетиленом проводилась в гексане, хлороформе, эфире), спонтанность и экзотермичность процесса [113]. Образующийся в результате гомолитического распада связи N—галоген амидильный радикал атакует преимущественно концевой атом двойной связи с образованием более устойчивого резонансно-стабилизированного, вторичного пропаргильного радикала. Атака концевой ацетиленового атома с образованием винильного радикала менее вероятна, так как электрофильный амидильный радикал склонен к атаке более нуклеофильной двойной связи. Таким образом, преимущественное или исключительное образование алленового или ацетиленового изомеров зависит от строения исходного углеводорода и природы галогена в реагенте.

* * *

Подводя итоги анализу литературных данных по присоединению N-галогенамидов к непредельным соединениям, можно сделать заключение, что несмотря на некоторую противоречивость приведенных результатов работ, N-галогенамиды могут присоединяться по кратным связям в зависимости от условий, как по радикальному, так и по ионному механизму. В первом случае образуются продукты присоединения против правила Марковникова, во втором реакция идет в соответствии с правилом Марковникова. Наиболее перспективным использованием реакции присоединения галогенамидов является синтез азиридинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Touchard D., Lessard J.//Tetrahedron Lett. 1971. P. 4425.
2. Touchard D., Lessard J.//Ibid. 1973. P. 3827.
3. Neale R. S., Marcus N. L., Schepers R. G.//J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 3051.
4. Kuehne M. E., Horne D. A.//J. Org. Chem. 1975. V. 40. P. 1287.
5. Neale R. S.//Synthesis. 1971. P. 1.
6. Wolf M. E.//Chem. Revs. 1963. V. 63. P. 55.
7. Lessard J., Cole R.//J. Org. Chem. 1978. V. 43. P. 3750.
8. Hesse R. H.//Adv. in Free-Radical Chemistry. N. Y.: Acad. Press, 1969. V. 3. P. 83.
9. Lessard J., Paton J. M.//Tetrahedron Lett. 1970. P. 4883.
10. Lessard J., Driguez H., Vermes J. P.//Ibid. 1970. P. 4887.
11. Driguez H., Paton J. M., Lessard J.//Can. J. Chem. 1977. V. 55. P. 700.
12. Driguez H., Lessard J.//Ibid. 1977. V. 55. P. 720.
13. Mondon M., Lessard J.//Ibid. 1978. V. 56. P. 2590.
14. Chabrier P.//Ann. chim. 1942. V. 17. P. 353.
15. Foglia T. A., Swern D.//J. Org. Chem. 1966. V. 31. P. 3625.
16. Бальон Я. Г., Москалева Р. Н.//Журн. орган. химии, 1975. Т. 11. С. 2497.
17. Schrage K.//Tetrahedron Lett. 1966. P. 5795.
18. Foglia T. A., Swern D.//J. Org. Chem. 1967. V. 32. P. 75.
19. Swern D.//Ann. N. Y. Acad. Sci. 1969. V. 163.
20. Gebelein C. G., Swern D.//Chem. and Ind. 1965. P. 1462.
21. Rosen S., Swern D.//Anal. Chem. 1966. V. 38. P. 1392.
22. Hassner A., Gorber M. E.//J. Org. Chem. 1967. V. 32. P. 540.
23. Schrage K.//Tetrahedron. 1967. P. 3039.
24. Foglia T. A., Swern D.//J. Org. Chem. 1968. V. 33. P. 766.
25. Lessard J., Touchard D.//Chem. J. Chem. 1981. V. 59. P. 431.
26. Лихошерстов М. В., Архангельская Р. А.//Журн. общ. химии. 1937. Т. 7. С. 1914.
27. Лихошерстов М. В., Шалаева Т. В.//Там же. 1938. Т. 8. С. 370.
28. Лихошерстов М. В., Жаботинская В. Е., Павловская Л. Д.//Там же. 1938. Т. 8. С. 997.
29. Лихошерстов М. В., Петров А. А.//Там же. 1939. Т. 9. С. 2000.
30. Karasch M. S., Priestley H. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1939. V. 61. P. 3425.
31. Daniher F. A., Butler P. E.//J. Org. Chem. 1968. V. 33. P. 4336.

32. Рыбакова Н. А., Петровский П. В., Окулевич П. О., Фрейдлина Р. Х.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. С. 1577.
33. Terauchi H., Iamasaki A., Takemura S.//Chem. Pharm. Bull. 1975. V. 23. P. 3162.
34. Daniher F. A., Melchior M. T., Butler P. E.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1968. P. 931.
35. Foglia T. A., Haeberer E. T., Maerker G.//J. Amer. Oil Chem. Soc. 1970. V. 47. P. 27.
36. Ohashi T., Sugie M., Okahara M., Komori S.//Tetrahedron Lett. 1968. P. 4195.
37. Ohashi T., Sugie M., Okahara M., Komori S.//Tetrahedron. 1969. V. 25. P. 5349.
38. Coleman G. H.//Proc. Iowa Acad. Sci. 1939. V. 46. P. 217.
39. Okahara M., Ohashi T., Komori S.//J. Org. Chem. 1968. V. 33. P. 3066.
40. Zwierzak A., Koziara A.//Tetrahedron. 1970. V. 26. P. 3521.
41. Zwierzak A., Zawadzki S.//Synthesis. 1971. P. 323.
42. Zwierzak A., Zawadzki S.//Ibid. 1972. P. 416.
43. Zawadzki S., Zwierzak A.//Tetrahedron. 1973. V. 29. P. 315.
44. Zawadzki S., Zwierzak A.//Ibid. 1981. V. 37. P. 2675.
45. Osowska-Pacewicz K., Zwierzak A.//Ibid. 1985. V. 41. P. 4417.
46. Walker B. J., Wrobel P. J.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980. P. 462.
47. Schrage K.//Tetrahedron. 1967. V. 23. P. 3033.
48. Бальон Я. Г., Москалева Р. Н.//Журн. орган. химии. 1978. Т. 14. С. 1462.
49. Филенко Н. И., Мочалин В. Б.//Там же. 1979. Т. 15. С. 475.
50. Wolfe S., Awang D. V. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 5286.
51. Park J. D., Gerjovich H. J., Lycan W. R., Lacher J. R.//Ibid. 1952. V. 74. P. 2189.
52. Buckles R. E., Johnson R. C.//J. Org. Chem. 1957. V. 22. P. 55.
53. Прайер В. Свободные радикалы. М.: Атомиздат, 1970. 333 с.
54. Drefahl G., Ponsold K., Köllner G.//J. prakt. Chem. 1964. B. 23. S. 136.
55. Ponsold K., Drefahl G.//Chem. Ber. 1960. B. 93. S. 519.
56. Ueno J.//Chem. Pharm. Bull. 1965. V. 13. P. 1369.
57. Ueno J., Takemura S., Ando J., Terauchi H.//Ibid. 1967. V. 15. P. 1193.
58. Ueno J., Takemura S., Ando J.//Ibid. 1967. V. 15. P. 1198.
59. Adam J., Gosselain P. A., Goldfinger P.//Bull. Soc. chim. belg. 1956. V. 65. P. 523.
60. Theiluycker W., Wessel H.//Liebigs. Ann. Chem. 1967. B. 703. S. 34.
61. Oehlschlager A. C., Zalkow L. H.//Tetrahedron Lett. 1964. P. 2663.
62. Oehlschlager A. C., Kennedy C. D., Zalkow L. H.//J. Org. Chem. 1966. V. 31. P. 1682.
63. Backvall J. E.//Ibid. 1979. V. 44. P. 1953.
64. Бальон Я. Г., Москалева Р. Н.//Журн. орг. химии. 1979. Т. 15. С. 1207.
65. Бальон Я. Г., Москалева Р. Н.//Укр. хим. журн. 1977. № 7. С. 775.
66. Бальон Я. Г.//Журн. орган. химии. 1974. Т. 10. С. 408.
67. Бальон Я. Г.//Там же. 1980. Т. 16. С. 2606.
68. Бальон Я. Г., Москалева Р. Н.//Там же. 1980. Т. 16. С. 2599.
69. Földi Z.//Ber. 1930. B. 63. S. 2257.
70. Leden T. P., Turner P. W.//J. Chem. Soc. C. 1968. P. 876.
71. Рыбакова Н. А., Петровский П. В., Окулевич П. О.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. С. 1577.
72. Фрейдлина Р. Х., Рыбакова Н. А., Семин Г. К., Кравченко Э. А.//Докл. АН СССР. 1967. Т. 176. С. 352.
73. Terauchi H., Takemura S., Ueno J.//Chem. Pharm. Bull. 1975. V. 23. P. 640.
74. Buckles R. E., Probst W. J.//J. Org. Chem. 1957. V. 22. P. 1728.
75. Terauchi H., Takemura S.//Chem. Pharm. Bull. 1975. V. 23. P. 2410.
76. Otsuki K., Irino T.//Ibid. 1975. V. 23. P. 895.
77. Рыбакова Н. А., Фрейдлина Р. Х.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. С. 429.
78. Adachi T., Otsuki K.//Chem. Pharm. Bull. 1976. V. 24. P. 2803.
79. Otsuki K., Irino T.//Ibid. 1975. V. 23. P. 482.
80. Zwierzak A., Koziara A.//Tetrahedron. 1970. V. 26. P. 3527.
81. Бальон Я. Г., Паранюк В. Е.//Журн. орган. химии. 1976. Т. 12. С. 522.
82. Бальон Я. Г., Паранюк В. Е.//Там же. 1983. Т. 19. С. 1346.
83. Мирскова А. Н., Левковская Г. Г., Гогоберидзе И. Т. и др.//Там же. 1983. Т. 19. С. 1110.
84. Мирскова А. Н., Левковская Г. Г., Гогоберидзе И. Т. и др.//Там же. 1985. Т. 21. С. 269.
85. Мирскова А. Н., Левковская Г. Г., Дроздова Т. И. и др.//Там же. 1982. Т. 18. С. 452.
86. Гогоберидзе И. Т., Левковская Г. Г., Мирскова А. Н. и др.//Там же. 1985. Т. 21. С. 633.
87. Мирскова А. Н., Левковская Г. Г., Брюзгин А. А. и др.//Там же. 1986. Т. 22. С. 377.
88. Мирскова А. Н., Дроздова Т. И., Левковская Г. Г. и др.//Там же. 1986. Т. 22. С. 763.
89. Тарабан М. Б., Марьясова В. И., Лешина Т. В. и др.//Там же. 1986. Т. 22. С. 925.
90. Мирскова А. Н., Левковская Г. Г., Дроздова Т. И. и др.//Там же. 1982. Т. 18. С. 1632.
91. Мирскова А. Н., Левковская Г. Г., Дроздова Т. И. и др.//Там же. 1981. Т. 17. С. 1101.
92. Мирскова А. Н., Дроздова Т. И., Левковская Г. Г. и др.//Там же. 1981. Т. 17. С. 1108.

93. Рыбаксы Н. А., Почкайло Н. А., Киселева Л. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. С. 2793.
94. Рыбакова Н. А., Доставалова В. И., Слепушкина Н. А. и др. // Там же. 1973. С. 359.
95. Бальон Я. Г., Паранюк В. Е. // Журн. орган. химии. 1980. Т. 16. С. 2246.
96. Бальон Я. Г., Паранюк В. Е. // Там же. 1979. Т. 15. С. 1203.
97. Бальон Я. Г., Паранюк В. Е. // Там же. 1980. Т. 16. С. 556.
98. Марков В. И., Дорошенко В. А. // Там же. 1972. Т. 8. С. 1251.
99. Левковская Г. Г., Мирскова А. Н., Дроздова Т. И. и др. // Там же. 1985. Т. 21. С. 620.
100. Daniher F. A., Butler P. E. // J. Org. Chem. 1968. V. 33. P. 2637.
101. Лабейш Н. Н., Порфирьева Ю. И., Петров А. А. // Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. С. 477.
102. Grinwood B. E., Swern D. // J. Org. Chem. 1967. V. 32. P. 3655.
103. Stetter H., Heckel K. // Chem. Ber. 1973. B. 106. S. 339.
104. Jamasaki A., Terauchi H., Takemura S. // Chem. Pharm. Bull. 1976. V. 24. P. 2841.
105. Gajda T., Zwierzak A. // Tetrahedron. 1985. V. 41. P. 4953.
106. Бальон Я. Г., Москалева Р. Н. // Журн. орган. химии. 1977. Т. 13. С. 664.
107. Бальон Я. Г., Москалева Р. Н. // Там же. 1978. Т. 14. С. 147.
108. Бальон Я. Г., Москалева Р. Н. // Там же. 1983. Т. 19. С. 2456.
109. Лабейш Н. Н., Порфирьева Ю. И., Петров А. А. // Там же. 1983. Т. 19. С. 1540.
110. Лабейш Н. Н., Порфирьева Ю. И., Петров А. А. // Там же. 1984. Т. 20. С. 447.
111. Воробьева И. С., Стадничук М. Д. // Журн. общ. химии. 1983. Т. 54. С. 2731.
112. Лабейш Н. Н. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1984.
113. Mackiewicz P., Furstoss R. // Tetrahedron. 1978. V. 34. P. 3241.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета