

УДК 547.22'333/298.1/269.352.2 + 547.31 + 541.124/6

## РЕАКЦИИ N-ХЛОРАМИНОВ И N-ГАЛОГЕНАМИДОВ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

*Мирскова А. Н., Дроздова Т. И., Левковская Г. Г.,  
Воронков М. Г.*

Обобщены и систематизированы результаты по изучению реакций N-хлораминов, N-галогенкарбаматов и N-галогенамидов карбоновых, сульфоновых, фосфорных кислот с непредельными соединениями. Показано, что направление присоединения N-галогенаминов и N-галогенамидов к алкенам, диенам, алкенинам и ацетиленам, приводящего к насыщенным аддуктам, определяется условиями гомо- или гетеролитического инициирования. Обсуждены реакции N-хлордиалкиламинов с олефинами в присутствии серного ангидрида. Выявлен новый подход к активации электрофильных реагентов путем внедрения серного ангидрида по связи N—Cl.

Описано принципиально новое направление реакций N,N-дигалогенамидов сульфоновых и карбоновых кислот, а также N,N-дигалогенкарбаматов с полигалогенэтенами, приводящих к ациламинам полигалогенальдегидов — высокорекреационным синтонам для тонкого органического синтеза.

Библиография — 216 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	417
II. Реакции N-хлораминов с непредельными соединениями	418
III. Реакции N-галогенамидов с непредельными соединениями	422
IV. Реакции N,N-дигалогенамидов с полигалогенэтенами — новый путь синтеза соединений с азометиновой связью	442
V. Заключение	445

### I. ВВЕДЕНИЕ

Химия N-галогенаминов, N-галогенуретанов, N-галогенамидов сульфоновых и карбоновых кислот в последнее десятилетие переживает значительное развитие. Интерес к соединениям, содержащим связь N—Hal, связан с их высокой и разнообразной реакционной способностью, что позволяет им оставаться в течение длительного времени богатыми объектами для теоретической и синтетической органической химии. В настоящее время накоплен обширный экспериментальный материал по изучению реакций гомолитического и гетеролитического присоединения N-хлораминов, N-галогенуретанов, N-галоген- и N,N-дигалогенамидов карбоновых, фосфорных и сульфоновых кислот к алкенам, диенам, алкенинам и ацетиленам.

Первые сведения о склонности соединений с N—Hal-связью присоединяться к алкенам появились в 1930 году [1]; сообщалось, что N-бром-N-метилбензолсульфонамид и N-монобромацетамид реагируют с 1-фенилпропеном, образуя насыщенные аддукты. Однако систематические исследования реакционной способности N-галогенамидов в реакциях присоединения по кратным связям начались только спустя 30 лет. Период бурного развития этой области химии приходится на 60—70-е годы. Успехи, достигнутые к 1970—1973 гг. в этой области химии были продемонстрированы в обзорах [2—4]. Несмотря на достоинства приведенных обзорных работ, ни одну из них нельзя считать достаточно полной. Вместе с тем, в последние 10—12 лет поток работ, посвященных изучению взаимодействия N-галогенамидов сульфоновых, карбоновых и карбаминовых кислот с непредельными соединениями непрерывно растет. В связи с этим, представляется целесообразным обобщение литератур-

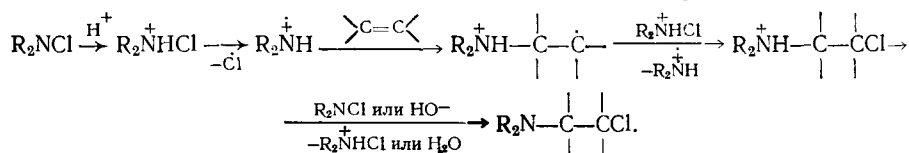
ного материала по данному вопросу с целью выявления общих закономерностей, а также перспектив дальнейшего развития этой области химии.

Вопросы, связанные с методами образования аминильных и амидильных интермедиатов и их структурой, нами не рассматриваются, так как они достаточно подробно освещены в обзорах [2, 5] и работах [6—8].

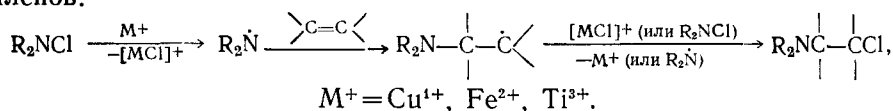
## II. РЕАКЦИИ N-ХЛОРАМИНОВ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Обширные циклы работ, посвященных изучению реакций N-хлораминов с непредельными соединениями, выполнены в 60-х годах двумя группами исследователей [3, 9—16] и [17—23] и освещены в обзорах [2—4, 24]. Эти работы внесли решающий вклад в исследование химических возможностей соединений, содержащих связь N—Hal. В данном разделе подытожены общие закономерности в протекании реакций такого рода.

В основном реакции N-хлораминов с непредельными соединениями протекают с гомолитическим разрывом связи N—Cl. Для их инициирования используются главным образом два метода. Так, известно взаимодействие N-хлоралкил- и N-хлордиалкиламинов с алкенами, диенами, ацетиленами, иницируемое УФ-облучением, или солями двухвалентного железа в смеси  $H_2SO_4$  и ледяной уксусной кислоты [9—16]. Реакции осуществляются быстро, с образованием  $\beta$ -хлоралкиламинов  $(Alk)_2NCH_2CR^1R^2Cl$ ,  $\beta$ -хлоралкениламинов  $(Alk)_2NCH_2CH=CHCH_2Cl$  и  $\alpha$ -хлоральдегидов  $AlkCHClCHO$  или  $\alpha$ -хлоркетонов  $AlkCHClCOR$ . Эти реакции протекают по свободнорадикальному механизму через стадию образования протонированного аминильного катион-радикала по схеме:

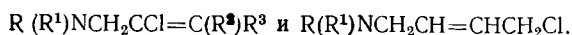


Известно также генерирование аминильных радикалов окислительно-восстановительными системами (солями железа, титана, меди) в спиртовых растворах [17—24]. Легко осуществляется присоединение этих радикалов по кратной углерод-углеродной связи алкенов, диенов, ацетиленов:

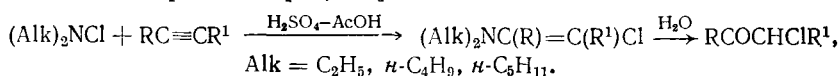


Наиболее активными окислительно-восстановительными иницирующими системами являются соли двухвалентного железа, а в качестве растворителя предпочтительно использовать метанол [3—4]. Применение других растворителей: этанола [23], либо смеси этанол—ацетона [17], не приводит к увеличению выхода аддуктов.

Выход и структура аддуктов зависят от строения непредельного соединения и N-хлорамина, а также от условий реакции. Так, реакции N-хлордиалкил-, N-хлорциклоалкиламинов и N-хлор(гекса-, пентаметилен)аминов с алкенами — алифатическими [10, 13, 16], галогенсодержащими  $CH_2=C(Hal)R$  ( $Hal=Cl, Br, F$ ) и  $CH_2=C(X)CH_2Cl$  ( $X=H, Cl$ ) [13, 16], функциональнозамещенными  $CH_2=CHCH_2X$  ( $X=OH, OC_2H_5, OAc, OPh, CN$ ) [13, 15], в 4 M  $H_2SO_4$  в ледяной уксусной кислоте, либо в метаноле в присутствии окислительно-восстановительных систем, приводят к  $\beta$ -хлоралкиламинам  $R(R^1)NCH_2C(Cl)R^2R^3$ . К 1,2- и 1,3-диенам N-хлорамины присоединяются в 1,2- и 1,4-положения соответственно [10, 14] с образованием  $\beta$ -хлор- и  $\gamma$ -хлоралкениламинов типа

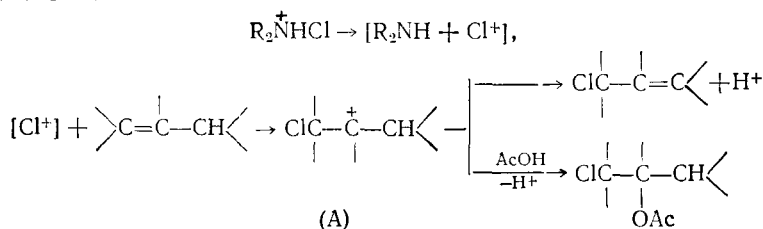


Своеобразно протекают реакции N-хлораминов с ацетиленами; при этом были выделены  $\alpha$ -хлоральдегиды, либо, в случае дизамещенных ацетиленов,  $\alpha$ -хлоркетоны [10, 14]:



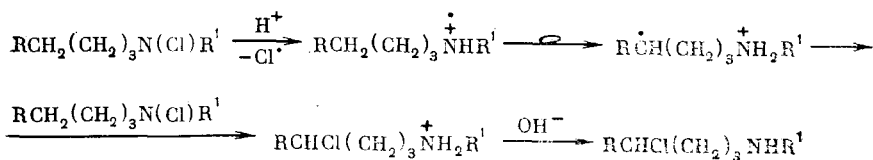
И, наконец, известны реакции хлораминирования алкенинов — винил-ацетилена, 1-пентен-3-ина, 2-метил-1-бутен-3-ина [25], протекающие в кислой среде с образованием преимущественно продуктов 1,4-присоединения с выходом 60—85%.

При свободнорадикальном присоединении протонированного N-хлор-амина к алкенам, имеющим аллильные атомы водорода, протекает и конкурирующая реакция — электрофильное хлорирование, приводящая к хлоралкенам и  $\beta$ -хлоралкилацетатам за счет стабилизации карбкатиона (A) [13]:



В ряде случаев, а именно при реакциях с алкенами, имеющими электронодонорные заместители при двойной связи (изобутилен, *цис*-бутен-2) выход продуктов электрофильного хлорирования значителен (до 60%). В то же время, электрофильное хлорирование осуществляется в меньшей мере при наличии в алкенах электроноакцепторных заместителей, которые уменьшают стабильность промежуточного иона (A), тем самым способствуя свободнорадикальному присоединению хлораминов по двойной связи непредельных соединений с образованием аддуктов. Так, в ряду  $CH_2=CHR$ , где  $R=Cl, F, CH_2Cl, CH_2CF_3, CH_2CN, CH_2OC_6H_5$  выход аддуктов при реакции с N-хлордиалкиламином растет и достигает 85%.

Следует отметить, что хлораминирование непредельных соединений часто сопровождается и другими побочными процессами. Так, N-хлордиалкиламины  $RCH_2(CH_2)_3N(Cl)R^1$  с длинноцепными алкильными заместителями вступают в перегруппировку Гофмана — Леффлера, приводящую к хлорзамещенным аминам, что влечет за собой снижение выхода 1:1-аддуктов [3, 11, 26]:



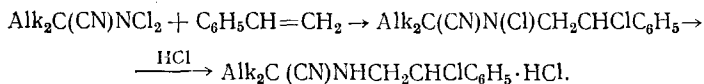
И, наконец, условия проведения реакции существенным образом влияют на выход аддуктов. Так, хлораминирование алифатических алкенов протекает с более высоким выходом аддуктов (47—68%) при использовании окислительно-восстановительных систем в качестве инициаторов и осуществлении присоединения в метаноле [17—24], чем при иницировании УФ-облучением в кислой среде (выход аддуктов 16—42%) [10, 13—14]. В то же время, использование смеси кислот в качестве растворителя и иницирование УФ-облучением оказалось благоприятным для реакций N-хлордиалкиламинов с галогенсодержащими олефинами  $CH_2=C(Hal)R$  ( $Hal=Cl, F; R=H, CH_3, C(CH_3)_3$ ) и  $CH_2=CXCH_2Cl$  ( $X=H, Cl$ ) (выход аддуктов 61—92%) [13, 15, 16], а также функциональнорзамещенными алкенами  $CH_2=CHCH_2X$  ( $X=OC_2H_5, COCH_3, CN$ ) (выход аддуктов до 88%) [15]; что же касается 1,3-диенов, то присоединение к ним N-хлордиалкиламинов протекает как в присутствии окисли-

тельно-восстановительных систем в метаноле, так и при УФ-облучении в смеси кислот с выходом 44—68% [10, 14].

Следует особо подчеркнуть, что природа заместителей у атома азота в N-хлораминах сказывается существенным образом на присоединении их по кратным связям. В реакциях замещенных N-хлоралкиламинов типа  $RN(Cl)CH_2Y$  ( $Y=CH_2OH, CN, CH(OCH_3)_2, CH_2=CH, C\equiv CH, n-C_6H_5$ ) с 2-хлорпропеном в смеси 4 M  $H_2SO_4$ — $AcOH$  при 30° С на свету аддукты не образуются [15], что вызвано, по-видимому, уменьшением степени протонирования N-хлоралкиламинов под действием электроотрицательных заместителей, а также уменьшением полярности связи  $N-Cl$ . Единственным исключением является N-хлорметилбензиламин ( $Y=C_6H_5$ ), который дает 27% аддукта.

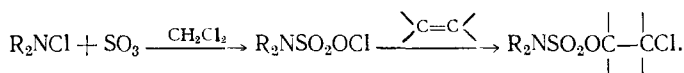
Введение электронодонорных заместителей в N-хлорамины, напротив, благоприятно влияет на процесс их присоединения по двойной связи. Примером может служить реакция хлораминов  $CH_3NCl(CH_2)_n \cdot N(Cl)CH_3$  с 2-хлорпропеном, которая в аналогичных условиях приводит к образованию бис-аддуктов  $[CH_3CCl_2CH_2N(CH_3)_2(CH_2)_n]$  [15]. Заметим, что их выход зависит от степени дипротонирования хлораминоалканов. Так, с увеличением длины цепи до  $n=6$  (гексаметилендиаминовое производное) выход бис-аддукта наивысший (72%), при  $n=4$  он достигает 49%, а при  $n=2$  или 3 бис-аддукты не образуются. В то же время, стерические препятствия, возникающие при атаке протонированного аминильного радикала по двойной связи олефина, сказываются, на наш взгляд, в меньшей степени. Подтверждением этому может служить тот факт, что реализуется реакция N-этил-N-изопропилхлорамина с 2-хлорпропеном в смеси 4 M  $H_2SO_4$ — $AcOH$  при 30° на свету (выход аддукта 78%) [15].

Несмотря на то, что способ получения N,N-дихлораминов давно известен [27], в литературе не было сведений об их присоединении по двойной связи, что связано, по-видимому, с неустойчивостью и взрывоопасностью этих соединений. Только после разработки способов получения сравнительно устойчивых N,N-дихлоралкиламинов, содержащих функциональные группы у  $\alpha$ -углеродного атома [28—30], оказалось возможным изучение их присоединения к алкенам. Так, N,N-дихлор- $\alpha$ -аминонитрилы  $Alk_2C(CN)NCl_2$  присоединяются к стирулу. При этом получены 1:1-аддукты, которые, однако, мало стабильны и были выделены в виде хлористоводородных солей продуктов восстановления [28]:



При этом оказалось, что N,N-дихлорамины, содержащие у  $\alpha$ -углеродного атома менее электроотрицательные, чем нитрильная группа, заместители [ $OCOCH_3, CONH_2, P(O)(C_2H_5)_2$ ], не присоединяются к стирулу [28]. Также не реагирует со стирулом N,N-дихлор- $\beta$ -аминопропилнитрил (в отличие от N,N-дихлор- $\alpha$ -аминоалкилнитрилов), что свидетельствует о незначительном влиянии нитрильной группы, находящейся у  $\beta$ -углеродного атома, на реакционную способность N,N-дихлораминогруппы [28]. Подобное влияние заместителей в N,N-дихлораминах наблюдается при реакции N,N-дихлораминоэтилгипохлорита с гексеном, где N,N-дихлораминогруппа остается инертной, образуется продукт присоединения с участием  $O-Cl$ -связи  $ClCH_2CH(C_6H_5)OCH_2CH_2NCl_2$  [28].

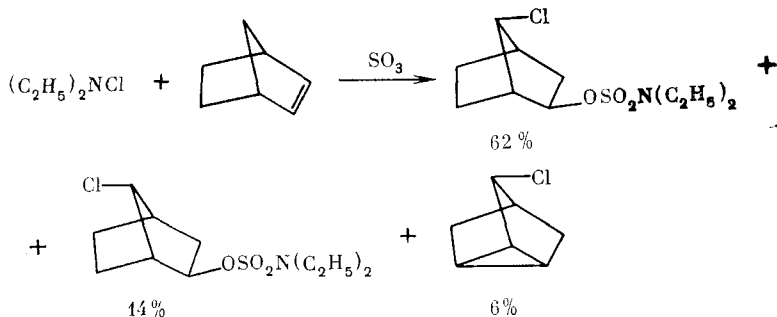
В последние годы (1984—1986 гг.) появился цикл работ [31—38], в которых предложен новый подход к активации слабых электрофильных реагентов в реакциях электрофильного присоединения к олефинам. Авторами показано, что реакции N-хлораминов с олефинами в присутствии серного ангидрида приводят первоначально к образованию высокореакционноспособных O-хлорсульфаматов ( $R_2NSO_2OCl$ ) — продуктов внедрения серного ангидрида по  $N-Cl$ -связи N-хлораминов, которые затем присоединяются по кратной связи в соответствии с правилом Марковникова с образованием насыщенных аддуктов:



С достаточно высоким выходом аддуктов (до 88%) протекают реакции О-хлорсульфаматов с этиленом, гексеном, стиролом, цикlopентеном [33, 34].

Высокая региоселективность присоединения N-хлораминов к олефинам в присутствии  $SO_3$  показана на примере реакции с гексеном-1 (выход аддуктов  $C_6H_9CH(CH_2Cl)OSO_2NR_2$ ,  $R_2 = (C_2H_5)_2$ ,  $(CH_2)_5$ ,  $O(CH_2CH_2)_2$  70—88%), а стереоспецифичность — при реакции с циклогексеном, приводящей к образованию *транс*-аддуктов с выходом 85—93% [4]. Стереоспецифичность и региоселективность присоединения N-хлораминов к олефинам хорошо согласуются со схемой электрофильного присоединения.

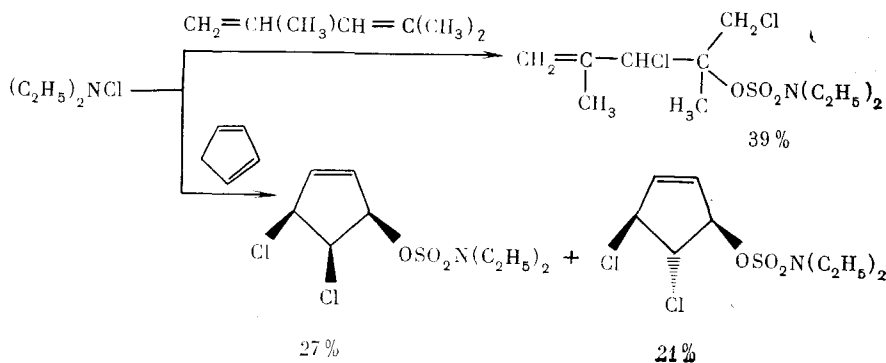
Интересна реакция О-хлорсульфаматов с норборненом, приводящая к перегруппированным аддуктам с преобладанием продукта нормальной перегруппировки Вагнера — Меервейна в *син-экзо*-конфигурации. Образование аддукта в *анти-экзо*-конфигурации обусловлено перегруппировкой Вагнера — Меервейна с последующим 2,6-гидридным сдвигом [33, 35]:



Наблюдаемые при этой реакции скелетные перегруппировки свидетельствуют о ярко выраженном электрофильном характере О-хлорсульфаматов.

Реакции N-хлораминов с диенами (*цис,цис*-циклооктадиеном, норборнадиеном) в присутствии серного ангидрида приводят к образованию как аддуктов 1,2-присоединения, так и изомерных аддуктов, полученных при участии второй двойной связи диена, а также побочных дихлоридов (с выходом до 34%) [34].

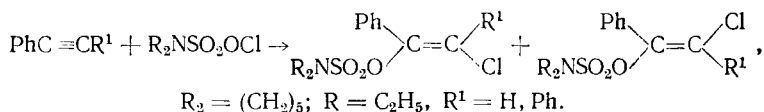
Реакции N-хлораминов с цикlopентадиеном и 2,4-диметилпентадиеном-1,3 (при эквимольном соотношении реагентов) в присутствии  $SO_3$ , идут с участием только одной  $C=C$ -связи диена. Однако это взаимодействие осложняется одновременно протекающими процессами электрофильного заместительного хлорирования [35]:



Своеобразны реакции О-хлорсульфаматов с диметилowymi эфирами норборнен- и трициклодекадиендикарбоновых кислот, при которых в условиях конкуренции нуклеофилов, в частности сложноэфирной группы

и сульфамат-аниона, более предпочтительной является внутримолекулярная атака карбометоксигруппы по кратной связи алкенов, приводящая к образованию хлорлактонов с выходом 90—95% [34, 35].

Показана возможность хлорсульфаминирования фенол- и дифенил-ацетилена. Реакции осуществляются (при  $-80 \div -60^\circ \text{C}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) в соответствии с правилом Марковникова и приводят к *Z*-(13—36%) и *E*-(5—21%) изомерным продуктам [35, 38]:



Попутно отметим возможность использования *O*-хлорсульфаматов в качестве мягких хлорирующих агентов, например для кетонов или ароматических соединений [35].

Итак, реакции *N*-хлораминов с непредельными соединениями являются новыми методами получения  $\beta$ -хлоралкиламинов,  $\beta$ -хлоралкенил- и  $\gamma$ -хлоралкениламинов (полупродуктов для синтеза азиридинов [3]), а также высокореакционных  $\beta$ -хлоральдегидов и  $\beta$ -хлоркетонов. Проведение этих реакций в присутствии серного ангидрида открывает широкие перспективы для синтеза  $\beta$ -хлоралкил- и  $\beta$ -хлоралкенилсульфаматов — перспективных биологически активных соединений.

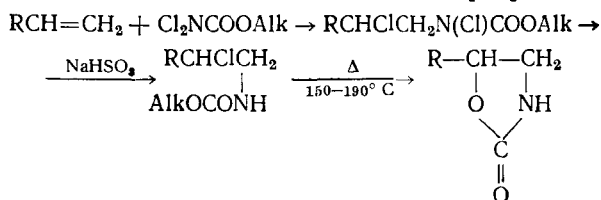
### III. РЕАКЦИИ *N*-ГАЛОГЕНАМИДОВ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

#### 1. *N*-Галогенкарбаматы

Первая удачная попытка получить *N*-( $\beta$ -хлор- $\alpha$ -фенилэтил)-*N*-этоксикарбамат реакцией *N,N*-дихлоруретана со стиролом была сделана в 1942 г. [39]. Спустя более 20 лет (в 60-ые годы) стали появляться работы других авторов [40—44] по изучению реакций присоединения *N*-галогенкарбаматов к ненасыщенным соединениям. В обзорах [2—4] освещены реакции *N*-хлор- и *N,N*-дихлоруретанов со стиролом, транс-стильбеном [43], бутеном-2, изобутиеном [42], 2-метил-1-пентеном, додеценом-1, октадеценом-1 [43], циклическими алкенами [41—43] и алкенами, имеющими электроноакцепторные заместители при двойной связи (винилацетат, метилвинилкетон, акрилаты) [43, 45].

В последние годы значительно возросло число работ в этой области химии, что связано с освоением методов получения дигалогенкарбаматов [46], а также с тем, что на основе реакций *N,N*-дигалогенкарбаматов с ненасыщенными соединениями возможен синтез высокореакционных соединений — полупродуктов для получения изоцианатов [47—49], оксазолидинонов [50—51], азиридинов [52] и др.

Изучение реакций *N,N*-дихлоруретанов с терминальными алкенами продолжено в работах [47—49]; установлено, что независимо от способа иницирования (УФ-облучение ( $75\text{—}80^\circ \text{C}$ ), нагревание ( $80\text{—}85^\circ \text{C}$ ) в токе азота или на воздухе), присоединение идет с фиксацией амидильного фрагмента у концевой углеродной атома и образованием насыщенных аддуктов — *N*- $\beta$ -хлоралкил-*N*-хлоруретанов с выходом до 83%. Связь *N*—*Cl* в этих продуктах легко превращается в связь *N*—*H* при обработке бисульфитом натрия, причем положение карбаматной группы в полученных аддуктах доказано химическими превращениями — пиролизом, приводящим к 5-алкил-2-оксазолидонам [49]:



Побочно образуются продукты электрофильного хлорирования  $\text{R}^1\text{CHClCH}=\text{CH}_2$ , а также монохлоруретаны, выход которых увеличи-

вается (от 14 до 42%) в ряду R:  $C_4H_9 < C_5H_{11} < C_6H_{13} < C_8H_{17} < C_{10}H_{21} < C_{13}H_{27}$ . Следует отметить, что протекание конкурирующей реакции — электрофильного галогенирования, характерно только для алкенов, имеющих аллильные водородные атомы.

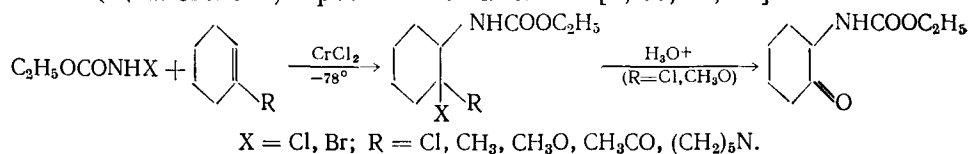
Интересны реакции N,N-дигалогенкарбаматов с циклическими алкенами в инертной среде при нагревании (35—40°), протекающие стереоспецифично, в основном как процесс *транс*-присоединения, с образованием аддуктов и ряда галогенированных продуктов, соотношение которых определяется природой заместителей у атома азота. Так, N,N-дибромметилкарбамат реагирует с циклогексеном довольно легко, без инициирования, давая *транс*-аддукт с высоким выходом (67%) [46]. Такое направление присоединения подтверждается превращением этого аддукта в *цис*-пергидробензоксазол-2-он [46], так как известно [53], что в подобную циклизацию способны вступать лишь соответствующие соединения, имеющие *транс*-конфигурацию.

Более сложно реагируют с циклогексеном N,N-дихлоркарбаматы: кроме аддуктов аналогичной стереохимии (44%) образуется ряд побочных хлорированных продуктов и монохлоркарбаматов [51].

Если для реакции N,N-дигалогенкарбаматов с алифатическими и циклическими алкенами требуется нагревание, то взаимодействие N-моногоалогенкарбаматов с циклическими алкенами осуществляется как при нагревании (40—60°С), так и при низких температурах (0÷—78°С) в среде метанола, либо в смеси метанола с хлороформом в присутствии галогенидов Cr(II) [53, 54]. Показано [51], что при нагревании (45°С) смеси N-монобромкарбамата с циклогексеном в бензоле образуется *транс*-аддукт с выходом 72%. В присутствии Cr(II) при низких температурах (0÷—78°С) получена смесь *цис*- и *транс*-1,2-аддуктов, причем их соотношение зависит как от условий реакции (температуры, количества катализатора, среды), так и от влияния заместителей в карбаматной группировке, а также от природы галогена у атома азота [53, 54]. Оптимальные условия, обеспечивающие высокий выход аддуктов — проведение взаимодействия в охлажденной до —78°С смеси метанола с хлороформом в присутствии эквимольного (по отношению к монохлоркарбамату) количества хлорида хрома(II) [53, 54]. В этих условиях присоединение монохлоркарбамата  $ROCONHCl$  к циклогексену осуществляется с преобладанием в смеси *цис*-аддукта (в 4—6 раза); общий выход изомерных аддуктов расчит от 65 до 87% в ряду R:  $C_2H_5 \leq CH_2C_6H_5 < CH_2Cl \leq CH_2CCl_3$ . Подобная зависимость выхода 1:1-аддукта (от 61 до 85%) наблюдается в аналогичном ряду при реакции с N-монобромкарбаматами, однако соотношение *цис*- и *транс*-аддуктов ~1:1. При более высоких температурах (0÷—40°С) преимущественно образуются карбаматы (до 64%) и продукты галогенирования циклогексена [53]. Использование бромиды хрома в качестве катализатора приводит к снижению выхода аддуктов с одновременным увеличением выхода карбаматов до 53% и 1,2-дибромалканов до 20%.

Аналогичные закономерности наблюдаются при взаимодействии N-моногоалогенуретанов  $C_2H_5OCONHX$  с норборненом (в смеси метанол — хлороформ при —78°С в присутствии  $CrCl_2$ ): при  $X=Cl$  образуется преимущественно *цис*-1,2-аддукт, а при  $X=Br$  — *цис*- и *транс*-аддукты в эквимольном соотношении [53].

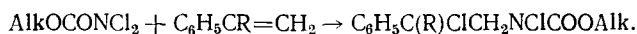
Регио- и стереоспецифичность присоединения амидильных фрагментов к алкеновым системам подтверждена при изучении реакций N-моногоалогенуретанов с 1-хлор-, 1-метил-, 1-метокси-, 1-ацетил-, 1-N-(пиперидино)циклогексеном в присутствии Cr(II) в метанольно-хлороформном растворе при —78°С; при этом образуются этиловые эфиры N-(1-галоген-1-R-циклогексил)карбаминовой кислоты [5, 53, 55, 56]:



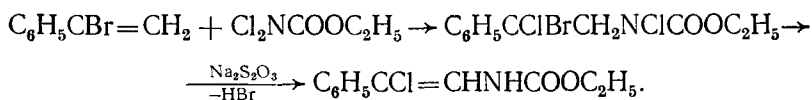
Гидролиз полученных аддуктов в соответствующие кетоны также указывает на региоспецифичность этих реакций. Аналогично осуществляется присоединение N-моноклорбензилкарбамата к триметилсилилосинорборнену [56].

Анализ литературных данных показал, что не все N-галогенкарбаматы являются реакционноспособными в реакциях с алифатическими и циклическими алкенами. Так, N-алкилзамещенные N-галогенкарбаматы  $\text{HalN(R)COOCH}_3$  ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ) не дают продуктов присоединения по двойной связи алкенов, имеющих аллильные водородные атомы (циклогексен, октен-1), а образуют лишь продукты аллильного галогенирования с высокими выходами (70—80%) [57—58]. Этот факт позволил рекомендовать N-алкилзамещенные N-бромкарбаматы в качестве реагентов аллильного бромирования [57]. Инертность N-алкил-N-галогенкарбаматов в реакциях 1,2-присоединения к алкенам объясняется, по-видимому, как стерическими затруднениями, так и ослаблением электрофильного характера амидильного радикала при введении электронодонорных заместителей к атому азота. Для N-хлоркарбаматов  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCN(R)Cl}$  с электроотрицательными заместителями у атома азота ( $\text{R}=\text{CH}_3\text{OCO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), напротив, характерно усиление электрофильного характера амидильного радикала. По этой причине реакции N-ацил- и N-этоксикарбонил-N-хлоруретанов с циклогексеном и октен-1 осуществляются достаточно легко при УФ-облучении (15—20°С, 3—5 ч), при этом атом хлора присоединяется к наиболее замещенному атому углерода  $\text{C}=\text{C}$ -связи октена-1 (выход аддуктов 53—67%). Побочно образуются продукты хлорирования алкенов и N-замещенные уретаны (39—42%) [58].

Реакции N,N-дихлоруретанов со стиролом и его производными осуществляются легко, с индукционным периодом, чаще всего сопровождаются экзотермическим эффектом и протекают практически без побочных процессов, приводя к аддуктам со связью  $\text{N}-\text{Cl}$ , которые легко подвергаются восстановлению тиосульфатом натрия в соединения со связью  $\text{N}-\text{H}$ . Так, при реакциях N,N-дихлорзамещенных метил-, этил- и бутилкарбаматов со стиролом,  $\alpha$ -хлор- и  $\alpha$ -бромстиролом образуются аддукты с высоким выходом (59—99%) [51, 52, 59]:



Интересно отметить тот факт, что природа  $\alpha$ -заместителей оказывает весьма существенное влияние в процессе восстановления аддуктов. Так, при восстановлении тиосульфатом натрия этилового эфира N-хлор-N-(2-хлор-2-бром-2-фенилэтил)карбаминовой кислоты, полученного реакцией N,N-дихлоруретана с  $\alpha$ -бромстиролом, отщепляется бромистый водород и образуется этиловый эфир N-(2-хлорстирил)карбаминовой кислоты [59], что связано, по нашему мнению, с малой прочностью связи  $\text{C}-\text{Br}$  (энергия связи  $\text{C}-\text{Br}$  — 68 ккал/моль,  $\text{C}-\text{Cl}$  — 81 ккал/моль [60]):



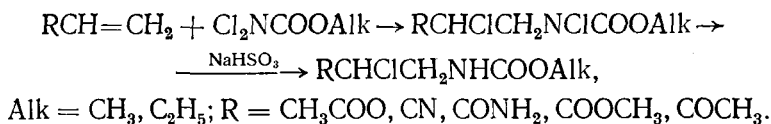
Проанализировав влияние условий иницирования, авторы [51, 52, 59] установили, что использование радикальных инициаторов — УФ-облучения, перекисей, медного порошка ускоряет реакцию N,N-дихлоркарбаматов с замещенными стиrolами. Так, присоединение N,N-дихлоруретана к  $\alpha$ -бромстиролу в отсутствие радикальных инициаторов протекает за 3—5 ч, причем выход аддукта достигает только 30%, а в присутствии медного порошка за 40 мин достигается почти количественный выход аддукта. Инициатор принимает участие в реакции как на стадии иницирования, так и на стадии передачи цепи [59].



Радикальная природа взаимодействия N,N-дихлоруретанов с алкенами подтверждается также реакцией N,N-дихлоруретана с *транс*-стильбенном, протекающей с индукционным периодом и нестереоселективно с образованием смеси *эритро*- и *трео*-изомерных аддуктов  $C_6H_5CHClCH \cdot (C_6H_5)NCICOOAlk$  [61]. Подобно соответствующим хлорпроизводным, присоединяются к стиролу и  $\alpha$ -метилстиролу N,N-дибромкарбаматы и даже N-алкил, N-бромкарбаматы, которые как известно [57], инертны к двойной связи алифатических алкенов. Однако выход полученных аддуктов значительно ниже (49—71%), чем в случае реакции этих алкенов с дихлоркарбаматами. Особенностью реакции N-бром- и N,N-дибромкарбаматов со стиролом и его производными является и то, что аддукты не всегда удается выделить, так как они уже при слабом нагревании гладко циклизируются в фенилоксазолидиноны с выделением бромистого алкила [46, 57, 62].

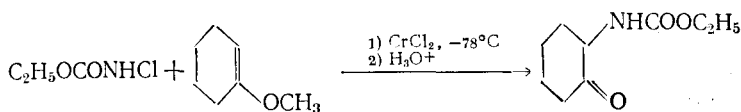
В противоположность N,N-дихлоруретану, N-бром-N-алкилкарбаматы реагируют с *транс*- $\beta$ -метилстиролом стереоселективно, причем стереоизбирательность в таких реакциях падает с уменьшением эффективного объема заместителя при атоме азота. Так, в случае N-бром-N-бензилкарбамата преимущественно образуются продукты *транс*-присоединения, а N-бром-N-метилкарбамат дает эквимольную смесь *цис*- и *транс*-аддуктов [57].

Направление присоединения N,N-дихлоркарбаматов к функциональнозамещенным алкенам — винилацетату, метилвинилкетону [45, 63] и акрилатам [64] аналогично присоединению амидильных радикалов к стиролу и его производным и не зависит от условий иницирования:



Для этих реакций характерно наличие индукционного периода, уско-рение их радикальными инициаторами. Так, при взаимодействии N,N-дихлоркарбаматов с акрилонитрилом без инициатора, выход аддуктов достигает 25—60% за 4—5 ч [43, 51], а в присутствии соли одновалентной меди 78—90% за 30—40 мин [64].

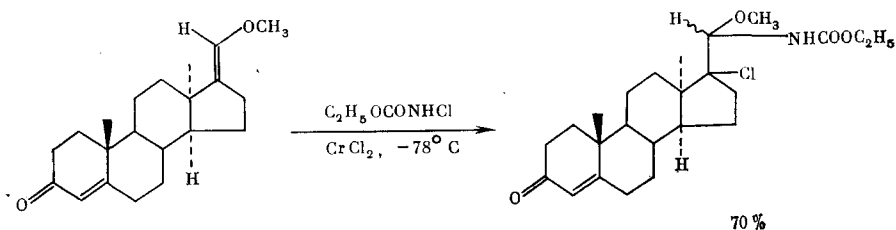
Интересны реакции N-хлоркарбаматов с простыми виниловыми эфирами, протекающие в зависимости от условий иницирования в различных направлениях. Так, взаимодействие этил- или бутилвинилового эфира с N,N-дихлоркарбаматами осуществляется с образованием алкиловых эфиров N-хлор-N-(2-хлор-1-алкоксиэтил)карбаминовой кислоты, если отсутствует инициатор радикальных процессов [65]. Направление присоединения изменяется, если аналогичные реакции проводят в присутствии хлорида хрома; при этом амидильный радикал фиксируется у менее замещенного атома углерода с образованием аддуктов  $C_2H_5OCHNCl-CH_2NHCOOR$ , где  $R = ClCH_2, ClCH_2CH_2, C_6H_5CH_2$  [56]. Направление присоединения амидильного радикала по двойной связи циклических виниловых эфиров аналогично, о чем свидетельствует структура выделенных в результате реакции продуктов гидролиза, либо метанолиза 1:1-аддуктов [56]:



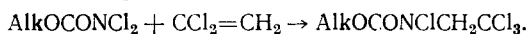
Продукты 1,2-присоединения N-монохлоркарбаматов к дигидрофурану, триацетил-D-глиоксалу, ацетилбензилиден-D-глиоксалу не были выделены, так как в условиях реакции (в присутствии воды, метанола) они легко подвергались химическим превращениям с образованием производных ацеталей [56].

Направление присоединения амидильных радикалов по двойной связи алкенов в данных реакциях, а именно, в положение 2, определяется электронными эффектами.

С точки зрения влияния различных факторов (электронных, стерических) на направление присоединения амидильного фрагмента по кратной связи алкенов, интерес представляет реакция N-монохлоркарбаматов с производным стероида — 17-метоксиметиленандрост-4-ен-3-оном [56], при которой атака амидильного радикала определяется в большей мере стерическими, чем электронными эффектами:

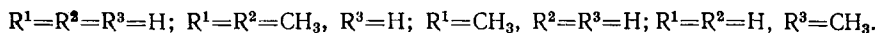
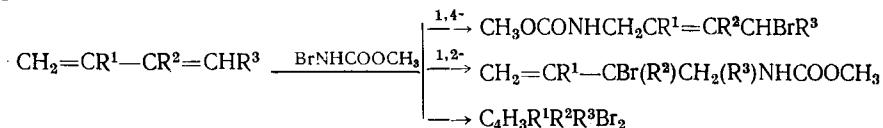


Обращаем внимание на реакцию N,N-дихлоруретанов с хлористым винилиденом, которая вписывается в общую схему присоединения амидильных радикалов к непредельным соединениям и протекает независимо от условий инициирования (нагревание в атмосфере азота, в присутствии перекиси бензоила или на воздухе) с образованием алкиловых эфиров N-2,2,2-трихлорэтил-N-хлоркарбаминовой кислоты с выходами, близкими к количественным [66]:



N-Бром-N-алкилкарбаматы, в отличие от дихлорзамещенных аналогов, труднее вступают во взаимодействие с хлористым винилиденом, выход аддуктов составляет 40—73% [57], что объясняется стерическими трудностями, возникающими при атаке N-алкилзамещенным амидильным радикалом, более объемистым, чем  $\text{AlkOCONCl}$ .

Реакции N-бромкарбаматов с 1,3-алкадиенами изучены на примере 1,3-бутадиена, 2,3-диметил-, 2-метил-1,3-бутадиена и 1,3-пентадиена [67]. Они протекают при охлаждении до  $-5 \div -10^\circ\text{C}$  в хлороформе и независимо от строения диена приводят преимущественно к термодинамически более устойчивым *транс*-1,4-аддуктам с высокими выходами (66—70%) [67]. 1,2-Аддукты обнаружены лишь в реакциях с бутадиеном (20%) и пипериленом (8%). В качестве побочных продуктов образуются дибромиды диенов [67]:



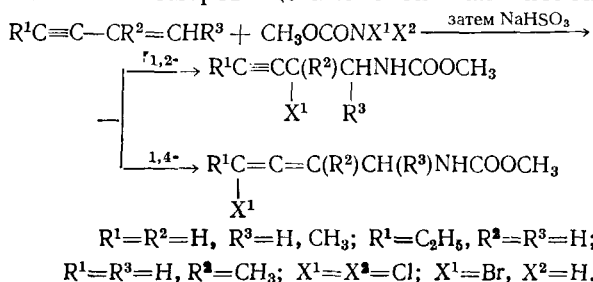
Присоединение N-бромкарбамата к пиперилenu дает смесь 1,4- и 4,1-аддуктов в соотношении 1 : 1, которое остается неизменным при варьировании исходных количеств реагентов. С изопреном, наряду с основным 1,4-изомером (71%), образуется соединение (до 10%), отвечающее аддукту N,N-дибромкарбамата и изопрена в соотношении 1 : 2  $[\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\text{NCOOCH}_3$  [67].

Регио- и стереоселективность присоединения N,N-дихлоркарбаматов к диенам практически не отличается от аналогичных реакций N-бромкарбаматов. Так, N,N-дихлорметил- и N,N-дихлоризопропилкарбамат с такими же 1,3-алкадиенами образуют преимущественно *транс*-1,4-аддукты с выходом до 94% [44]. Продукты 1,2-присоединения выделены только в случае реакции с бутадиеном (14% [44] или 37% [53]), 1,3-циклогексадиеном (78%) [53] и пипериленом (26%). С пипериленом образуются также продукты 4,1-присоединения (30%) [67].

Исключительно с образованием 1,4-аддуктов (96—98%) идут реакции N,N-дихлоркарбамата  $[\text{NCl}_2\text{COOCH}_2]_2$  с хлоропреном [44].

Изучена реакция 1,5-гексадиена с N,N-дихлоруретаном, при которой образуются продукты 1,2-присоединения состава 1:1 (27,5%) и 1:2 (18%) [68]. Отличительной особенностью реакций N,N-дихлоркарбаматов с диенами является отсутствие дигалогенидов диенов, которые в случае реакции N-бромкарбаматов образуются со значительным выходом (10—32%).

Алкенины, имеющие два реакционных центра, привлекают в последние годы несомненный интерес; исследовано взаимодействие N,N-дихлор- и N-бромкарбаматов с сопряженными алкенинами: винилацетиленом [69], 1-гексен-3-ином, 2-метил-1-бутен-3-ином, 2-пентен-4-ином [67]. Реакции осуществляются при температуре  $-10 \div -5^\circ\text{C}$  в инертной атмосфере и протекают экзотермически в направлении 1,2- и 1,4-присоединения с образованием изомеров ацетиленовой и алленовой структуры:



Соотношение изомеров зависит от характера ениновой системы, природы и количества атомов галогена в N-галогенкарбамате [69]. Так, N,N-дихлоркарбаматы дают с винилацетиленом преимущественно алленовые производные (70%, ацетиленового изомера образуется только 30%), а при реакции с N-бромкарбаматами соотношение изомеров меняется на обратное, что связано со стерическими факторами.

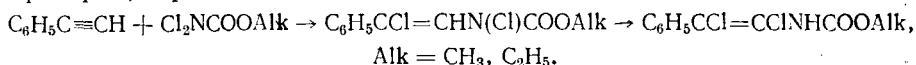
Введение алкильного заместителя в положение 1 или 4 винилацетиленовой системы способствует образованию преимущественно ацетиленового производного, а в положение 2 — алленового изомера. Действительно, в продуктах реакции N-галогенкарбамата с 1-гексен-3-ином [67] преобладает ацетиленовый изомер (95—100%), а при реакции с 2-метил-1-бутен-3-ином (изопропенилацетиленом) [67] образуется алленовое производное с выходом 85—100%.

Авторами [67] предполагается, что присоединение N,N-дихлор- и N-бромкарбаматов к сопряженным алкенинам представляет собой радикальный процесс, начинающийся с атаки амидильным радикалом концевого этиленового атома винилацетиленовой системы, а не с атаки хлором концевого углеродного атома тройной связи и последующей аллен-ацетиленовой перегруппировки.

Известны реакции N-монохлоркарбаматов с ацетиленовыми соединениями. Взаимодействие с октином-1 приводит к аддукту  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CCl}=\text{CHNHCOOC}_2\text{H}_5$  (28%); побочно образуется  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CCH}(\text{NHCOOC}_2\text{H}_5)_2$

(13%) [53].

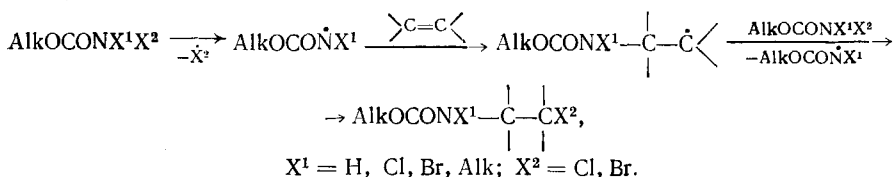
Недавно установлено, что фенилацетилен в мягких условиях экзотермично реагирует с N,N-дихлоркарбаматами, давая с выходом 57—59% алкиловые эфиры N-(2-хлорстирил)-N-хлоркарбаминовой кислоты, которые при хранении перегруппировываются в алкиловые эфиры N-(1,2-дихлорстирил)карбаминовой кислоты [70, 71]:



Побочно выделены фенилхлорацетилен (7—9%), N-монохлоркарбамат (6—8%) и продукт неустановленной авторами структуры (24—30%). К сожалению, авторы не указали в работе физико-химические константы это-

го соединения. С учетом полученных недавно данных [72—77] продукт неизвестной структуры, вероятно, может представлять собой соединение с азометиновой связью, либо продукт его дальнейшего превращения.

Таким образом, для реакций N-галоген- и N,N-дигалогенкарбаматов с непредельными соединениями характерно наличие индукционного периода; ускорение их в присутствии радикальных инициаторов (УФ-облучение, перекиси, соли переходных металлов) и замедление ингибиторами радикальных процессов, а также нестереоспецифичность присоединения, что указывает на радикальную природу взаимодействия, протекающего по общей схеме:

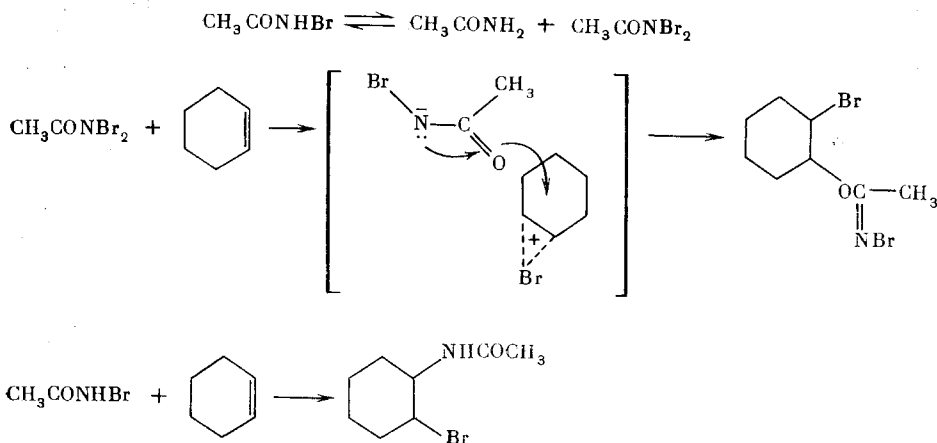


Подробнее о механизме реакции N-галогенкарбаматов с олефинами в присутствии солей переходных металлов ( $\text{CuCl}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cr(II)}$ ) см. [53, 64, 78].

## 2. N-Галогенамиды карбоновых кислот

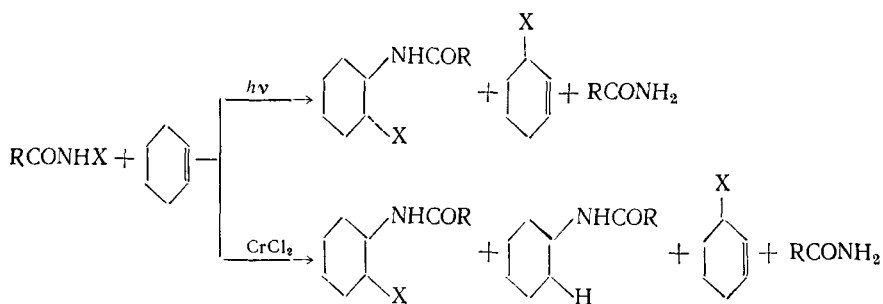
Присоединение N-галогенамидов карбоновых кислот к непредельным соединениям изучено на примерах реакций достаточно многочисленного ряда N-галогенамидов с циклогексеном и его производными [24, 53, 55, 56, 79—83], гексеном-1, 3,3-диметилбутеном-1 [82], октеном-1, додеценом-1 [53, 81], а также с циклогексадиеном, норборнадиеном [53, 55, 78].

Первым известным примером фотохимического взаимодействия является присоединение N-бромацетамида к циклогексену, протекающее при кипячении в  $\text{CCl}_4$  и приводящее к незначительному выходу аддукта (1%) [79, 83]. В основном, по утверждению авторов, первоначально происходило превращение N-монобромацетамида в N,N-дибромацетамид, который присоединялся к двойной связи алкена в соответствии с ионным процессом, давая *транс*-β-бромалкил-N-бромацетимидат с выходом 36%:



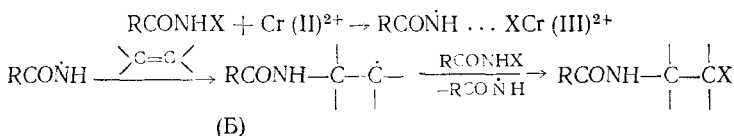
Однако такие результаты были единичными и в более поздних работах не нашли подтверждения.

Присоединение N-галогенамидов к непредельным соединениям удалось осуществить как при УФ-облучении [55, 80, 81], так и в присутствии  $\text{CrCl}_2$  [5, 53, 56, 84]; при этом образуются насыщенные аддукты с выходом до 92%. На примере реакции N-моногалогенамидов с циклогексеном изучена зависимость выхода продуктов реакции как от условий ее проведения, так и от природы атома галогена и заместителя R в моногалогенамидах:

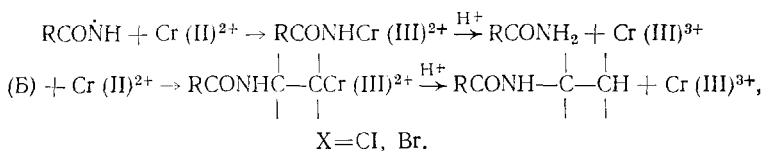


В условиях фотохимического инициирования реакция осуществляется в хлористом метиле или хлороформно-метанольном растворе при  $20 \div -70^\circ\text{C}$  с выходом *цис*- и *транс*-аддуктов от 25 до 99% [5, 55, 80, 81], в нитрометане — 53% [55], в бензоле — 42% [55], а при каталитическом инициировании — в хлороформно-метанольном растворе при  $-20 \div -78^\circ\text{C}$  с выходом изомерных аддуктов от 34 до 88% [5, 53, 56, 78].

Основной конкурирующей реакцией при фотохимическом и каталитическом взаимодействии амидильных радикалов с циклогексеном является аллильное галогенирование, приводящее к 3-хлорциклогексену, и восстановление N-моногоалогенамида до амида. Одним из главных факторов, влияющих на протекание электрофильного галогенирования, является температура реакции. При температуре  $10-20^\circ\text{C}$  аллильное галогенирование достигает 59% [81]. При низких температурах ( $-70 \div -78^\circ\text{C}$ ) предпочтительнее образование аддуктов (64—97%) [55, 81]. Авторы [53, 78] предположили, что при аллильном галогенировании отрыв водорода в циклогексене осуществляется не амидильным радикалом, как утверждалось ранее [85], а свободным радикалом хлора. С целью подтверждения этой гипотезы изучались реакции N-моногоалогенамидов с циклогексеном в присутствии хлорида хрома в  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CHCl}_3$ , при которых образовывались амидильные радикалы, но отсутствовали свободные радикалы галогена [5, 24, 53, 56, 78]:



побочно:



Конкурирующим процессом при данных реакциях кроме галогенирования олефинов является образование 1-Н-аддуктов, путем восстановления радикал-аддукта (Б) хлоридом хрома(II).

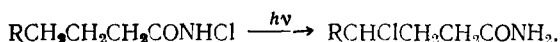
Природа атома галогена и заместителей в N-галогенамидах RCONHX сказывается существенным образом на выходах образующихся продуктов реакции. Так, при фотолизе наблюдается увеличение выхода 1,2-аддуктов в ряду R:  $(\text{CH}_3)_3\text{C} < n\text{-C}_5\text{H}_7 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{CH}_3 < \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} < \text{CH}_2\text{Br} < \text{CH}_2\text{Cl} < \text{CH}_2\text{F} < \text{CHCl}_2 < \text{CCl}_3 < \text{CF}_3$  от 37 до 99% с преобладанием *цис*-аддукта (при  $\text{X}=\text{Cl}$ ). Реакция N-моногобромамидов осуществляется хотя и быстрее (за 4—5,5 ч) чем с N-моногохлорамидами (за 21—53 ч), однако выход 1,2-аддуктов в аналогичном ряду значительно ниже (от 25 до 84%) [55, 80]. Увеличение выхода аддуктов объясняется усилением электрофильного характера амидильного радикала RCONH при введении электроотрицательных заместителей R.

В присутствии хлорида хрома при  $\text{X}=\text{Cl}$  выход смеси *цис*- и *транс*-1,2-аддуктов увеличивается от 34 до 78% в ряду R:  $\text{CH}_3 \leq \text{NH}_2 < \text{CCl}_3 <$

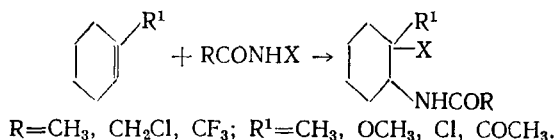
$< \text{CH}_2\text{Cl} < \text{CF}_3$  (причем *цис*-аддукт в 1,5—2 раза преобладает над *транс*-аддуктом), а выход 1-Н-аддукта, наоборот, падает (от 36 до 2%) [53].

Влияние структуры R на выход продуктов присоединения при катализе реакции  $\text{CrCl}_2$  несущественно в случае N-монобромамидов. Так, при реакции циклогексена с N-бромамидами  $\text{RCONHBr}$  выход 1,2-аддуктов меняется от 66 до 74% при изменении заместителей в ряду:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3 \leq \leq \text{CH}_3 \leq \text{CCl}_3 < \text{CH}_2\text{Cl}$ , причем соотношение *цис*- и *транс*-аддуктов почти эквимольное; выход 1-Н-аддуктов незначителен (~2%). При реакции бромамидов  $\text{RCONHBr}$  ( $\text{R} = \text{Alk}$ ), в отличие от хлорамидов, наблюдается побочный процесс — электрофильное бромирование [53].

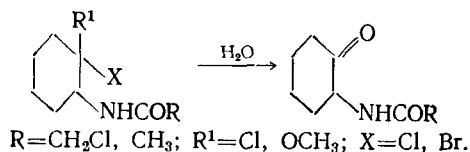
Влияние длины алкильной цепи в N-моногоалогенамидах  $\text{RCONHX}$  проявляется в значительной степени при алкильных заместителях с количеством углеродных атомов более четырех, так как в этом случае присоединение амидильных радикалов по двойной алкеновой связи конкурирует с внутримолекулярным отрывом водорода в моногоалогенамидах путем 1,5-сдвига, что приводит к продуктам хлоротропной перегруппировки —  $\gamma$ -хлоралкиламидам [85]:



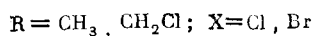
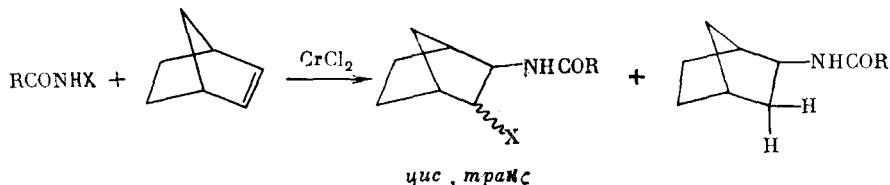
Фотохимическое и каталитическое ( $\text{CrCl}_2$ ) присоединение амидильных радикалов по двойной связи осуществляется региоспецифично, о чем свидетельствуют результаты реакций 1-хлор, 1-метил, 1-метокси, 1-ацетилциклогексена с N-моногоалогенамидами, протекающих с образованием смеси *цис*- и *транс*-аддуктов с выходом от 35 до 87% [5, 53, 56, 80]:



Подтверждением такой ориентации заместителей в аддуктах является также превращение последних при обработке водой в соответствующие кетоны [55]:



С высокой региоспецифичностью протекает реакция N-моногоалогенамидов  $\text{RCONHX}$  с октен-1 [53, 81], 1,1-диэтоксиэтенем [55] с образованием аддуктов  $\text{RCONHCR}^1(\text{R}^2)\text{CH}_2\text{X}$  ( $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ;  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{OC}_2\text{H}_5$ ) с выходом 80—92%. С норборненом аддукт образуется также с высоким выходом (88—91%), но в ряде случаев, а именно, при реакции N-монохлорамида уксусной и монохлоруксусной кислот с этим алкеном выход 1-Н-аддукта (55 и 93%) преобладает над выходом 1,2-аддуктов (2 и 33%) [53]:



При изучении реакции N-галогенамидов карбоновых кислот с алкенами установлено влияние алкильных заместителей у атома азота. Так же как N-алкил-N-галогенкарбаматы, N-алкил-N-галогенамиды карбоновых кислот инертны в реакциях с олефинами. Так, безуспешными оказались

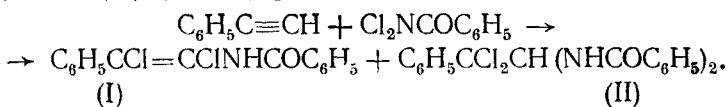
попытки присоединения N-метил-N-хлорамидов уксусной и монохлоруксусной кислот к циклогексену даже при УФ-облучении и температуре  $20 \div -70^\circ \text{C}$ ; при этом наблюдалось лишь хлорирование циклогексена и превращение N-метил-N-хлорамидов  $\text{RCON}(\text{CH}_3)\text{Cl}$  в соответствующие амиды (выход 96—98%) [58, 81]. Исключением явились реакции N-метил-, N-этил- и N-хлорацетил-N-хлорамидов уксусной кислоты с октен-1, норборненом, додецен-1, инициирование которых осуществлялось УФ-облучением при  $20 \div -70^\circ \text{C}$ . Хотя основными продуктами были соответствующие амиды (до 87%), с низкими выходами образовывались все же 1,2-аддукты [55, 81]. Более высокого выхода аддуктов (70—71%) удалось достичь только при взаимодействии N-метил-N-хлортрифторацетиламида с додецен-1 [55]. Как оказалось, введение электроотрицательных заместителей к атому азота способствует повышению реакционной способности амидильных радикалов. Так, удалось осуществить присоединение N-ацил-N-хлорацетиламида к циклогексену при УФ-облучении в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $15\text{—}20^\circ \text{C}$ ), хотя и с недостаточно высоким выходом аддукта (24%) [58].

Отличаются достаточно высокой реакционной способностью циклические N-галогенамиды. При фотохимическом инициировании реакции N-галогенсукцинимидов с этиленом, 3,3-диметилбутеном-1 [86, 87], стиролом [86], октеном-1 [58], циклогексеном и 1-метилциклогексеном [58] в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  или  $\text{CCl}_4$  (15—20°С) образуются аддукты с выходами от низких (16—22%) до высоких (80%), причем выход в случае N-бромпроизводных в 1,5—2 раза ниже, чем с соответствующими хлорпроизводными. Высокие выходы аддуктов (60—85%) получены при фотохимической реакции N-бромсукцинимидов с 3,3-диметилбутеном-1 и гексеном-1 в смеси ацетонитрила и окиси этилена при -10°С [82].

И, наконец, имеются лишь единичные примеры по изучению реакционной способности N,N-дигалогенамидов карбоновых кислот в реакциях с непредельными соединениями.

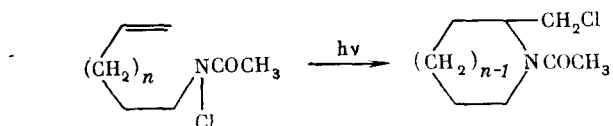
Известно, что N,N-дихлорамиды бензойных кислот, в отличие от моногалогенамидов, взаимодействуют со стиролом без побочных процессов, образуя с высоким выходом N-(2-хлор-2-фенилэтил)аренамида (75—92%) [88].

Удалось осуществить реакцию N,N-дихлорамида бензойной кислоты с фенилацетиленом, протекающую с образованием смеси продуктов: N-(1,2-дихлорстирил)бензамида (I) (68,5%) и 1,1-дихлор-1-фенил-2,2-ди(бензоиламино)этана (II) (12,7%) [89]:



К сожалению, авторами не предлагаются возможные пути образования этих соединений.

Интересно отметить и реакции внутримолекулярного присоединения по кратной связи в олефиновых N-галогенамидах типа:



Эти реакции протекают при УФ-облучении с образованием разнообразных циклических соединений [5]. Реакциям такого типа посвящен ряд работ [90—93] и поэтому в данном обзоре они подробно не рассматриваются. Отметим также и склонность N-галогенамидов  $RCONHHal$  с тремя и более метиленовыми группами к перегруппировке Гофмана-Леффлера [85, 94], а N-алкил-N-хлорамидов  $RCONR'Cl$  с алкильными заместителями у атома азота (*трет*-бутил-, 1,1-диметил-2-фенилэтил-, 1,1-диметил-пентил-) к внутримолекулярным перегруппировкам при УФ-облучении

(20°С) с миграцией атома хлора в алкильный заместитель R<sup>1</sup> и образованием N-(хлоралкил)амидов, легко подвергающихся циклизации (при термоллизе) в производные оксазолинов и пирролидинов [95, 96].

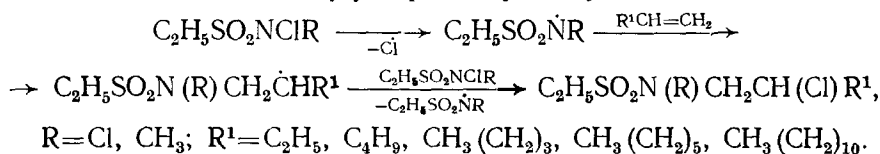
### 3. N-Галогенсульфонамиды

В N-галогенсульфонамидах связь азот — галоген склонна как к гомо-, так и к гетеролитическому распаду, что позволяет в различных условиях реакции из N,N-дигалогенсульфонамидов и алкенов получать различные по строению β-галогеналкилсульфонамиды — полупродукты для синтеза азиридинов [97—99].

Первая работа, в которой обнаружена возможность присоединения N-галогенсульфонамидов по кратной связи непредельных соединений вышла в свет в 1930 г. [1]. Несколько лет спустя, в 1937—1938 гг. вышла серия работ [100—103], где в поисках новых методов хлоралкоксилирования олефинов с целью получения β-хлорэфиров установлено, что при реакциях N,N-дихлорсульфонамидов с алкенами в присутствии фенолов [100], спиртов [101—102], карбоновых кислот [103], наряду с β-хлорэфирами, образуются и N-(β-хлоралкил)аренсульфонамиды.

В настоящее время установлено, что присоединение N,N-дихлор- и N-хлор-N-метилэтансульфонамида к терминальным алкенам: гексену-1, бутену-1, октену-1, додецену-1, протекает с образованием насыщенных аддуктов, структура которых зависит от условий иницирования [104, 105].

В радикальных условиях (УФ-облучение) сульфонамидный фрагмент присоединяется к концевому углеродному атому по схеме:

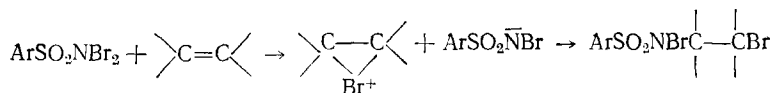


Эти реакции ингибируются кислородом, что также подтверждает их радикальную природу.

Интересно отметить, что при более длительном УФ-облучении аддукт N,N-дихлорэтансульфонамида с гексеном-1 подвергается свободнорадикальной перегруппировке с 1,5-переносом водорода и образованием N-(2,4-дихлоргексил)этансульфонамида [104, 105].

В ионных условиях иницирования реакций N,N-дихлорзамещенных арен-, и этансульфонамидов с гексеном-1, направление присоединения изменяется, и реакции приводят к аддуктам RCH(NHSO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>Cl [104, 106]. Аналогичное направление присоединения наблюдается при взаимодействии N,N-дибромаренсульфонамидов с ациклическими алкенами известной стереохимии: *цис*- и *транс*-гексеном-3, *цис*-гептеном-2, *цис*-деценем-5, *цис*- и *транс*-октадеценем-9; при этом образуются аддукты — N-бром, N-(2-бром-1,2-диалкилэтил)аренсульфонамиды с выходом 42—70% [107].

Механизм этого взаимодействия включает стадию образования бромониевого иона:



Подобный механизм определяет высокую стереоселективность процесса. Действительно, в результате присоединения N,N-дибромаренсульфонамидов к *цис*-алкену, получается аддукт в *трео*-конфигурации, а в случае реакции с *транс*-алкеном — в *эритро*-конфигурации [107]. Показано, что выход аддуктов при гетеролитических реакциях N,N-дибромаренсульфонамидов с алифатическими алкенами зависит от структуры алкена. Так, с длинноцепными алкенами (*цис*- и *транс*-октадеценем) выход аддуктов значительно ниже (38—42%), чем с алкенами C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub> (75—80%) [107].



С третичным алкеном (2,3-диметил-бутеном-1) выход аддукта достигает только 16%, с вторичным (изобутиеном) 22% [108], а с бутеном-2 возрастает до 61% [109], что обусловлено влиянием стерических эффектов при атаке бромониевого иона амидильным анионом.

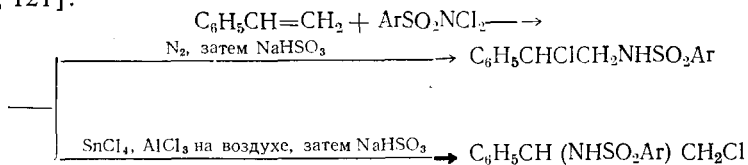
Следует отметить и влияние заместителей у атома азота в сульфонидах на выход аддуктов в процессе гетеролитической реакции. С большим выходом аддуктов протекают реакции N,N-дибром- и N-бром-N-алкилзамещенных аренсульфонамидов с алкенами (бутеном-2 и *изо*-бутеном) [109, 110]. В реакциях N-хлорпроизводных протекает преимущественно хлорирование алкенов, а аддукты выделены лишь с незначительным выходом (10%) [111].

Серия работ японских исследователей посвящена реакциям N,N-дигалогенаренсульфонамидов с циклогексеном [112—116] и цикlopентеном [117]. Эти реакции, так же как и присоединение N,N-дигалогенкарбаматов к циклическим алкенам, протекают стереоселективно, преимущественно как *транс*-присоединение с образованием аддуктов состава 1:1 (выход 50—96%). *цис*-Аддукты также образуются, однако с низкими выходами. Кроме того, реакции с циклическими алкенами сопровождаются побочными процессами: галогенированием по кратной связи алкена, аллильным галогенированием, окислением циклогексена до 1-циклогексен-3-она, а также дегидрированием циклоалкена до 1,3-циклодиена (со значительным выходом — 49%) [112—117].

Интересно отметить тот факт, что N-бром-N-алкилсульфонамиды по аналогии с N-бром-N-алкилкарбаматами не присоединяются по кратной связи циклогексена, а ведут себя как бромлирующие агенты [114]; инертность N-бром-N-алкилазмышенных амидов в реакциях присоединения по двойной связи алкенов, вероятно, можно объяснить ослаблением электрофильного характера N-алкилазмышенных амидильных радикалов.

Возможность гетеролитического бромсульфоамидирования циклических алкенов показана на примере реакций N-бромсульфонамидов с бициклическими алкенами: бицикло [2.2.1] гептен, бицикло [2.2.2] октен, *эндо*-бицикло [2.2.1]-5-гептен-2,3-дикарбоксиангидридом. Реакции протекают экзотермично, стереоселективно, через стадию образования бромониевого иона, либо карбониевого мостикового катиона [118]. Выход аддуктов состава 1:1 в этих реакциях однако невысок, основными продуктами являются бромированные бициклоалкены.

В отличие от реакций алифатических алкенов, реакции стирола и его производных с N,N-дихлоралкан-, N,N-дихлорарен- и N,N-дихлор-N'-диметилсульфонамидами протекают практически без побочных процессов и приводят к насыщенным аддуктам 4-X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CCl(R<sup>1</sup>)CH(R<sup>2</sup>)NCISO<sub>2</sub>R (R=Ar, Alk, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H, X=H; R=(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N, R<sup>1</sup>=H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup>=H, X=H, *n*-CH<sub>3</sub>O) с высокими выходами [99, 106, 111, 119]. Реакции идут легко, в мягких условиях в хлороформе или хлористом метиле при охлаждении [111, 119], в бензоле при 20—22°С в среде азота [106], чаще всего с экзотермическим эффектом. Показано, что при УФ-облучении эти реакции значительно ускоряются, причем выход аддуктов близок к количественному. Заместители в α- и β-положениях стирола не оказывают существенного влияния на выход аддуктов. Одинаково легко протекает взаимодействие как со стиролом (выход 85—96%) [106], так и с α-фенилстиролом (85%) или 1-*n*-метоксифенилпропеном [119]. Между тем, направление присоединения N,N-дихлораренсульфонамидов к стиролу изменяется, если реакция проводится на воздухе в присутствии кислот Льюиса [106, 111, 120, 121]:



Интересно отметить, что на направление присоединения N,N-дигалоген-сульфонамидов к стиролу и его аналогам влияют не только условия ини-

цирования, но и природа атома галогена в сульфонамиде. Так, N,N-дибромсульфонамиды, в отличие от N,N-дихлорсульфонамидов, присоединяются к стиролу [107, 110, 116],  $\alpha$ -метилстиролу [98], пропенилбензолам  $3\text{-R-4-R}^1\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ ,  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{OMe}$ ;  $\text{R}^1=\text{H}$ ,  $\text{OMe}$ ,  $\text{OBz}$ ;  $\text{RR}^1=\text{OCH}_2\text{O}$  [122—123] с фиксацией амидильного фрагмента у более замещенного атома углерода при двойной связи этих алкенов. N-Бром-N-алкилзамещенные сульфонамиды присоединяются к стиролу в аналогичном направлении.

Хлорсульфонамидирование алкенов, содержащих электроноакцепторные группировки при двойной связи, изучено на примере реакций с хлористым аллилом [99, 120, 124], 1,1,1-трихлорпропеном [125] и акрилатами [98, 108, 124, 126]; оно протекает с образованием аддуктов  $\text{ArSO}_2\text{NClCH}_2\text{CHClR}$  ( $\text{R}=\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CCl}_3$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CONH}_2$ ,  $\text{COOCH}_3$ ).

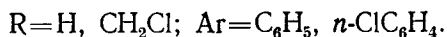
Установлено, что применение радикальных инициаторов значительно ускоряет эти реакции. Так, реакция хлористого аллила с N,N-дихлор-*n*-хлорбензолсульфонамидом протекает при нагревании в  $\text{CCl}_4$  ( $75\text{--}80^\circ\text{C}$ ) за 5 ч, а в присутствии  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCO}_2)_2$  или  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCO})_2$  всего за 1,5 ч, причем выход аддукта  $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$  возрастает от 75 до 93% [120, 124]. Другим примером является присоединение N,N-дихлораренсульфонамидов к акрилонитрилу, протекающее без катализатора за 30 ч с выходом аддукта  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CHClCN}$  51% [98], а при иницировании  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCO})_2$  за 1,5 ч с выходом 84% [124].

Эффективной оказалась такая иницирующая система как смесь соли одновалентной меди и бромистого тетраэтиламмония [126]; ее применение позволило сократить продолжительность реакции N,N-дихлораренсульфонамидов с акрилатами  $\text{XCH}=\text{CH}_2$  до 40 мин и повысить выход аддуктов  $\text{ArSO}_2\text{NHCH}_2\text{CHClX}$  до 95% ( $\text{X}=\text{CN}$ ), 86% ( $\text{X}=\text{COOCH}_3$ ) или 88% ( $\text{X}=\text{CONH}_2$ ). Низкий окислительно-восстановительный потенциал системы  $\text{Cu}^0 \rightleftharpoons \text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$  способствует протеканию упомянутых реакций с участием меди или ее одновалентной соли как на стадии иницирования, так и при развитии цепи, тем самым увеличивая выход аддуктов.

N,N-Дибромаренсульфонамиды присоединяются к акрилатам аналогично с образованием, в зависимости от соотношения реагентов, 1:1-либо 1:2-аддуктов [108].

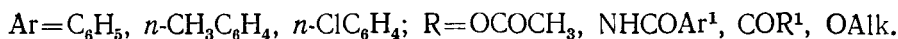
Алкен с трихлорметильной группой при двойной связи (1,1,1-трихлорпропен) в условиях гомолитического иницирования образует аддукты  $\text{ArSO}_2\text{NHCH}_2\text{CHClCCl}_3$  с выходом 60—63% [125]. В ионных условиях иницирования (в присутствии  $\text{SnCl}_4$ , на воздухе) образуются аддукты такого же строения (выход 18—70%), что соответствует обычным правилам электрофильного присоединения к непредельным соединениям, содержащим электроноакцепторные заместители при двойной связи [125].

И, наконец, особого внимания заслуживают реакции N,N-дихлораренсульфонамидов с полигалогенэтенами (хлористым винилиденом [120] и 1,1,3-хлорпропеном [97]). Характерной особенностью этих реакций является то, что направление присоединения не зависит от условий иницирования, как это наблюдалось для других алкенов [104, 106]. Одинаково легко осуществляется взаимодействие как в инертной среде в присутствии перекисей, так и на воздухе в присутствии  $\text{AlCl}_3$ , причем с высоким выходом (до 97%) образуются аддукты:



Продолжая исследование свободнорадикальных реакций галогенпроизводных этилена, мы впервые изучили реакции 2,2-дихлорвинилацетатов, 2,2-дихлорвинилкетон, N-(2,2-дихлорвинил)амидов карбоновых кислот и простых 2,2-дихлорвиниловых эфиров с N,N-дихлорамидами сульфокислот [127—132]. Для этих соединений реакции свободнорадикального присоединения по двойной связи не были известны. Кроме того, реакции N,N-дихлораренсульфонамидов с функциональными производными 2,2-дихлорэтена привлекли нас как путь получения неизвестных ра-

нее трихлорэтильных производных аренсульфонамидов типа  $\text{ArSO}_2 \cdot \text{NHCH(R)CCl}_3$  — перспективных биологически активных соединений:

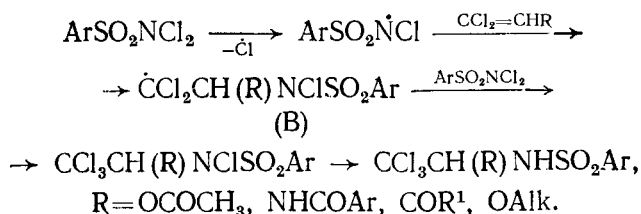


Взаимодействие N,N-дихлораренсульфонамидов с 2,2-дихлорвинилацетатом является первым примером свободнорадикального присоединения по двойной связи этого соединения. Реакция осуществляется легко при двукратном избытке дихлорвинилацетата, служащего также растворителем, и приводит к аддуктам с выходом 90—97% [127, 128].

Высокая региоспецифичность присоединения отмечена при реакции 2,2-дихлорвиниламидов с N,N-дихлораренсульфонамидами; аддукты выделены с выходом до 95% [128, 129]. Особо важно то, что этой реакцией впервые показана возможность участия енамидной таутомерной формы 2,2-дихлорвиниламидов в реакциях свободнорадикального присоединения по кратной связи.

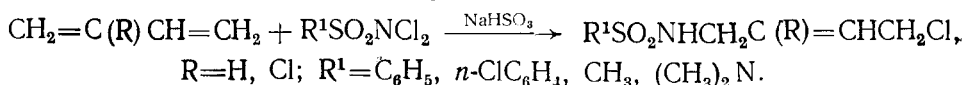
Взаимодействие 2,2-дихлорвинилкетонов и 2,2-дихлорвиниловых эфиров с N,N-дихлорбензолсульфонамидом осложняется протеканием побочного процесса — восстановления дихлорсульфонамида до амида бензолсульфокислоты с выходом до 30—40% [130, 131]. Отметим высокую активность связи N—Cl в аддуктах; она чрезвычайно легко превращается в связь N—H уже на воздухе и образуются N-(2,2,2-трихлор-1-R-этил)-бензолсульфонамиды с выходом до 75% [130, 131].

Реакции функциональных производных винилденхлорида с N,N-дихлораренсульфонамидами имеют индукционный период, а в присутствии гидрохинона замедляются, что подтверждает их свободнорадикальную природу:



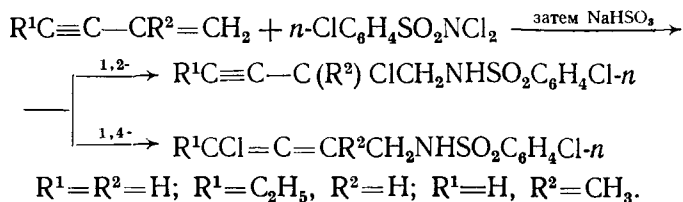
Характерной особенностью исследуемых реакций является высокая региоспецифичность присоединения. Это обусловлено как полярными эффектами заместителей в амидильном радикале  $\text{ArSO}_2\dot{\text{NCl}}$  и в производном винилиденхлорида, так и стерическими препятствиями, возникающими при атаке амидильным радикалом  $\beta$ -углеродного атома в молекулах замещенных производных винилиденхлорида  $\text{CCl}_2=\text{CHR}$  с образованием радикала  $\text{ArSO}_2\text{NClCCl}_2\dot{\text{C}}\text{HR}$  (Г). Движущей силой процесса является, по-видимому, образование более стабильного радикала (В).

Изучено присоединение N,N-дихлораренсульфонамидов к диенам, которое осуществляется экзотермично в мягких условиях ( $-10^\circ\text{C}$ ) в 1,4-положения с высоким выходом аддуктов (77—88%) [111]:

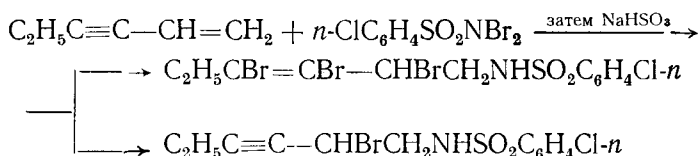


Японскими учеными показано, что реакции N,N-дигалогенсульфонамидов с 1,5-гексадиеном, 1,4-пентадиеном, 1,4-дифенил-1,3-бутадиеном, 1,4-циклогексадиеном протекают нерегиоспецифично с образованием 1:1- и 1:2-аддуктов 1,2- и 1,4-присоединения [68]. Выходы этих соединений однако невысокие, всего лишь 2—21,3%.

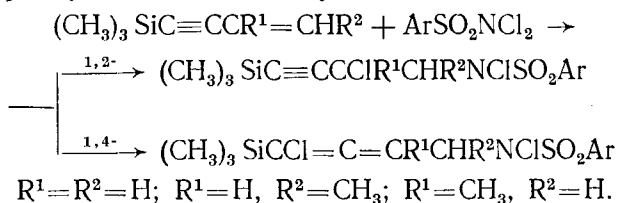
Реакционная способность N,N-дигалогенаренсульфонамидов в реакциях с алкенинами, протекающих с образованием алленовых и ацетиленовых изомеров, исследовалась на примере взаимодействия с винилацетиленом, изопропенилацетиленом, винилэтилацетиленом [133]:



Установлено, что направление присоединения N,N-дихлор-*n*-хлорбензолсульфонамида к сопряженным винилацетиленам аналогично тому, которое наблюдается при реакциях N,N-дигалогенкарбаматов с алкенинами [67] и определяется строением алкенина, т. е. при введении алкильного заместителя в положение 2 винилацетиленовой системы (изопропенилацетилен) преимущественно образуется 1,4-аддукт (алленовый изомер), а в положение 4 — ацетиленовый изомер. Отличительной особенностью реакции N,N-дихлор-*n*-хлорбензолсульфонамида с 5,5-диметил-1-гексен-3-ином является отсутствие 1,4-аддукта — выделено только ацетиленовое производное  $CH_3C(CH_3)_2C\equiv CCHClCH_2NClSO_2C_6H_4Cl-n$ , а в реакции с незамещенным алкенином (винилацетиленом) преобладает алленовый изомер (соотношение 1,4- и 1,2-аддуктов равно 2:1) [133]. В случае N,N-дибром-*n*-хлорбензолсульфонамида изучалась только реакция с гексен-3-ином и, в отличие от аналогичной реакции N,N-дихлораренсульфонамидов и N,N-дигалогенкарбаматов, основным продуктом в этой реакции является дибромид 1,2-аддукта; 1,2-аддукт также образуется, но с низким выходом [133]:



N,N-Дихлораренсульфонамиды присоединяются также к кремнийорганическим винилацетиленовым производным: 1-триметилсилил-3-бутен-1-ину, 1-триметилсилил-3-пентен-1-ину, 1-триметилсилил-3-метил-3-бутен-1-ину [134—138], как в 1,2-, так и 1,4-положения с образованием алленовых и ацетиленовых изомеров, соотношение которых определяется структурой алкенина. Так, при реакции с 1-триметилсилил-3-бутен-1-ином образуется преимущественно 1,2-аддукт, а с алкенином, имеющим при двойной связи алкильные заместители (1-триметил-3-пентен-1-ином) образуется преимущественно 1,4-аддукт:

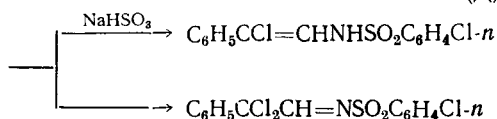
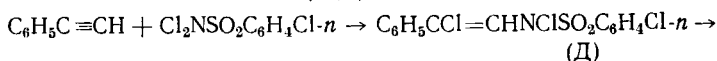


1,2- и 1,4-Аддукты склонны к аллен-ацетиленовой изомеризации. Восстановление их  $NaHSO_3$  сопровождается также аллен-ацетиленовой изомеризацией. Тройная связь винилацетиленовых кремнийуглеводородов остается инертной к присоединению N,N-дихлорсульфонамидов.

Характерной особенностью реакций N,N-дигалогенсульфонамидов с углеродными и кремнийуглеродными алкенинами является наличие индукционного периода, что свидетельствует о свободнорадикальном характере течения исследуемых реакций. Во всех случаях атака амидильного радикала направлена на углеродный атом при двойной связи с образованием наиболее стабильных радикал-аддуктов [133, 134].

В единственной работе [139], посвященной изучению реакции N,N-дихлор-*n*-хлорбензолсульфонамида с фенилацетиленом, отмечено образование азометина с выходом 66,7%; насыщенный аддукт был выделен при

этом с незначительным выходом (5%):



Образование азометина авторы объясняют протеканием внутримолекулярной 1,3-миграции хлора в первоначальном аддукте (Д).

#### а) Дихлораренсульфонамиды в реакциях теломеризации

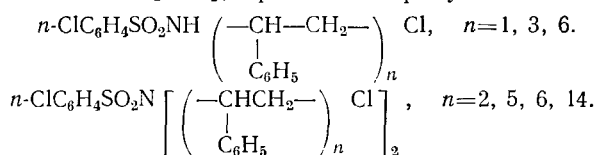
И, наконец, было установлено, что N,N-дихлораренсульфонамиды являются инициаторами теломеризации алкенов. Так, авторы [124] осуществили радикальную теломеризацию хлористого аллила и акрилонитрила с N,N-дихлораренсульфонамидом, протекающую с образованием теломеров  $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}(\text{X})(-\text{CH}-\text{CH}-)_n\text{Cl}$  (X=H; Cl; R=CN, CH<sub>2</sub>Cl;



$n=1, 2$ ).

Радикальный характер этих реакций подтверждается их существенным ускорением при УФ-облучении и в присутствии перекисей. Показано, что с увеличением отношения акрилонитрил: N,N-дихлор-*n*-хлорбензолсульфонамид уменьшается выход низших теломеров и растет выход высших теломеров ( $n>3$ ) [140].

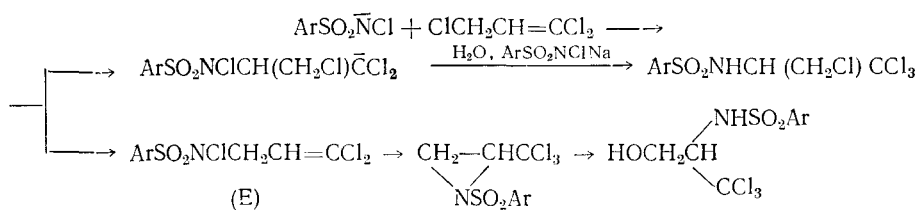
Ионная теломеризация стирола с N,N-дихлор-*n*-хлорбензолсульфонамидом осуществляется в присутствии SnCl<sub>4</sub> на воздухе в среде хлористого метилена [141], при этом образуются теломеры состава:



#### б) Нуклеофильное присоединение N-хлор-N-натрийаренсульфонамидов к алкенам

Известно несколько примеров нуклеофильного присоединения N-хлор-N-натрийаренсульфонамидов к алкенам: 1,1,3-трихлорпропену [142], 3,3,3-трихлорпропену [143], хлористому аллилу [144], акрилонитрилу [144].

Так, реакция с 1,1,3-трихлорпропеном осуществлялась в водной среде и протекала преимущественно с образованием 1,3,3,3-тетрахлор-2-(аренсульфонамидо)пропана (28—49%), что указывает на большую легкость присоединения N-хлор-N-натрийаренсульфонамидов к дихлорвинильной группе 1,1,3-трихлорпропена, по сравнению с замещением аллильного хлора в этом соединении:



Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *n*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

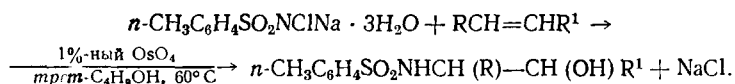
Дихлорвинильное производное (Е) в чистом виде не было выделено, так как наблюдалась его внутримолекулярная циклизация в азиридин. Гидролиз последнего приводил к 1-гидрокси-2-(аренсульфонамидо)-3,3,3-трихлорпропану с незначительным выходом (3—5%).

При реакции N-хлор-N-натрийаренсульфонамидов с 3,3,3-трихлорпропеном продукт присоединения по двойной связи  $\text{ArSO}_2\text{NHCH}_2\text{CHClCCl}_3$  образуется лишь с выходом 2—8%. Основным продуктом этой реакции является 1-гидрокси-2-(аренсульфонамидо)-3,3,3-трихлорпропан (37—51%), образование которого, как предполагают авторы [143, 144], осуществляется по принципу переноса реакционного центра при атаке амидильного аниона на крайний углеродный атом алкена с образованием неустойчивого соединения (Е) с последующим его превращением в условиях реакции аналогично предложенной выше схеме.

Хлорсульфоамидирование хлористого аллила осуществляется, в отличие от вышеупомянутых реакций, преимущественно через стадию замещения аллильного хлора с образованием N-хлор-N-аллил-*n*-хлорбензолсульфонамида (до 50%). Конкурирующее нуклеофильное присоединение по двойной связи протекает в незначительной степени [144].

Взаимодействие N-хлор-N-натрий-*n*-хлорбензолсульфонамида с 2—3-х-кратным избытком акрилонитрила в водной среде протекает как цианэтилирование с образованием N,N-ди(2-цианэтил)-*n*-хлорбензолсульфонамида с выходом до 61% [144].

Наиболее подробно изучено взаимодействие натриевой соли N-хлор-*n*-толуолсульфонамида с алкенами (циклогексеном, метилциклогексеном, циклооктеном, норборненом, додеценом-1, додеценом-5, 2-метилгексеном-2, стиролом и его производными, акрилатами, циклогексадиеном и др.) [145—148], осуществляемое в спиртовой среде (60°С) в присутствии  $\text{OsO}_4$  и протекающее с образованием гидроксиалкилпроизводных сульфонамидов с достаточно высокими выходами:

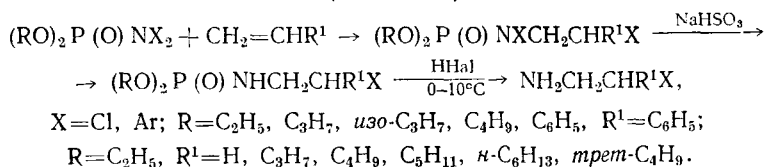


К сожалению, работ по изучению реакции N-галоген-N-натрийаренсульфонамидов с алкенами недостаточно, чтобы сделать какие-либо заключения об общих закономерностях в протекании этих реакций.

Таким образом, анализ литературных данных по реакциям N-галоген- и N,N-дигалогенсульфонамидов с непредельными соединениями показал, что эти реакции протекают в зависимости от условий иницирования с гомо- и гетеролитическим разрывом связи  $\text{N—Hal}$  и образованием N-галогеналкилзамещенных сульфонамидов — ценных полупродуктов для синтеза азиридинов [97—99, 149]. К функциональным производным винилиденхлорида  $\text{CCl}_2=\text{CHR}$  ( $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{COOCH}_3$ ,  $\text{NHCOAr}$ ,  $\text{COAlk}$ ,  $\text{COAr}$ ,  $\text{COAlk}$ ,  $\text{OR}^1$ ), диенам, винилацетиленам N-галогенсульфонамиды присоединяются только по радикальному механизму, о чем свидетельствует ускорение этих реакций в присутствии инициаторов радикальных процессов и замедление в присутствии гидрохинона, либо кислорода воздуха.

#### 4. N,N-Дигалогенфосфамиды

Присоединение N,N-дигалогенфосфамидов к алкенам изучено на примере реакций с этиленом [150], гексеном [150], 2-этилгексеном-1 [150, 151], 2-этилбутеном-1, изобутеном, октеном-1 [150, 152, 153], стиролом [154—158]. Реакции в большинстве случаев осуществляются с индукционным периодом при УФ-облучении и нагревании в бензоле или четыреххлористом углероде и протекают региоспецифично, причем аддукты образуются с высоким выходом (70—97%):



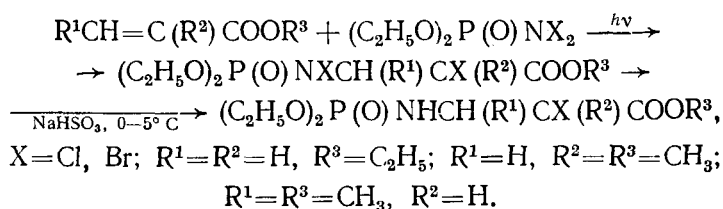
Подтверждением ориентации заместителей в аддуктах, а именно, фиксации амидильного фрагмента у менее замещенного углеродного атома

при двойной связи алкена, является превращение при обработке N-[2-галоген-2-алкил(фенил)этил]амида диалкилфосфорной кислоты в хлористо- или бромистоводородные соли 2-галоген-2-алкил(фенил)этиламина хлористым или бромистым водородом.

Присоединение N,N-дибромамидофосфатов к длинноцепным терминальным алкенам  $RCH=CH_2$  ( $R = \text{трет-}C_3H_7, \text{трет-}C_4H_9, C_4H_9, C_6H_{13}$ ), в отличие от реакций хлорпроизводных аналогов, осложняется побочными процессами бромирования алкенов, что снижает выход аддуктов [159].

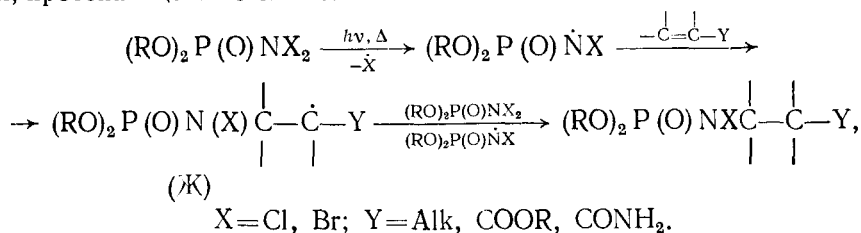
Образование аддуктов  $PhCCl(R)CH(R')NHP(O)(C_2H_5O)_2$  (59—80%) наблюдается при реакции N,N-дихлорамидодиэтилфосфатов с фенилэтенами  $Ph(R)C=CHR'$ , где  $R$  и  $R' = CH_3$ ,  $Ph$  [160].

Для осуществления реакций дигалогенамидов диэтилфосфорной кислоты с алкиловыми эфирами  $\alpha, \beta$ -непредельных карбоновых кислот [150, 157, 158] требуется более длительное иницирование УФ-облучением (3—4 ч). Присоединение протекает региоспецифично, аддукты образуются с высоким выходом:

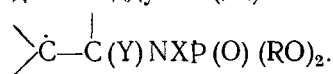


N,N-Дибромамид диэтилфосфорной кислоты [157] присоединяется к этим олефинам, в отличие от хлорсодержащих аналогов, более легко (при 20—45°C) и с количественным выходом аддуктов.

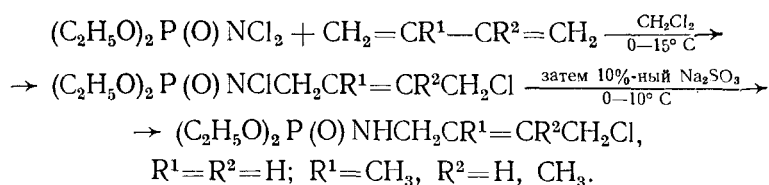
Наличие индукционного периода, ускорение реакций при УФ-облучении, а также регионаправленность присоединения N,N-дигалогенфосфамидов к терминальным  $RCH=CH_2$  и  $\alpha, \beta$ -замещенным алкенам  $R^1CH=C(R^2)COOR^3$  свидетельствует о радикальном характере присоединения, протекающего по схеме:



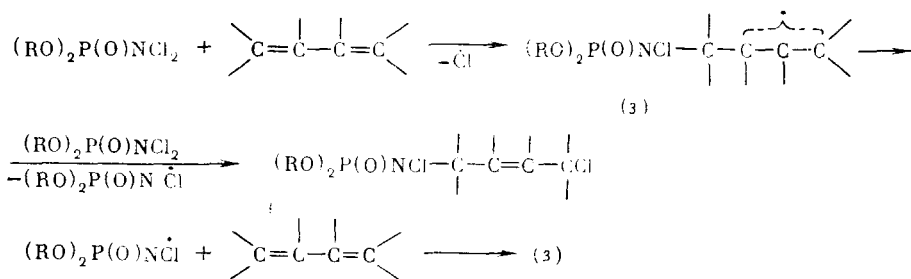
Региоспецифичность присоединения определяется образованием радикал-аддукта (Ж) более стабильного, чем радикал-аддукт



Наиболее активны N,N-дигалогенамидофосфаты в реакциях с терминальными 1,3-алкадиенами. Эти реакции осуществляются в мягких условиях (при 0—15°C в  $CH_2Cl_2$  за 30 мин) и приводят к E-1,4-аддуктам с выходом 87—93% [161]:



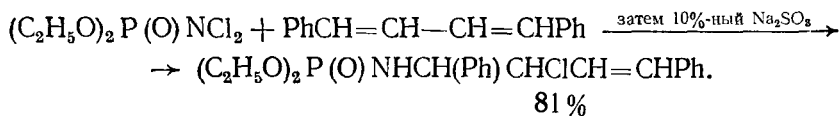
Реакции характеризуются высокой региоспецифичностью. В присутствии гидрохинона они замедляются. Предлагаемый авторами [162] механизм включает образование радикал-аддукта аллильного типа (З):



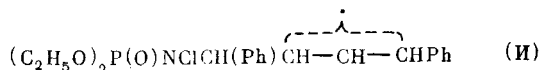
Радикал (3) стабилизируется отрывом хлора из N,N-дихлорфосфамида, причем образуется термодинамически более выгодный продукт 1,4-присоединения, что определяет высокую региоспецифичность реакции.

К 1,3-алкандиенам: *транс*-пиперилену, 2,5-диметил-2,4-гексадиену, 4-метил-1,3-пентадиену N,N-дихлорамидофосфаты присоединяются только при иницировании УФ-облучением [162]. Эти реакции нерегиоспецифичны; наряду с 1,4-аддуктами, образуются аддукты 1,2- и 4,1-присоединения.

Интересно отметить, что реакция 1,4-дифенил-1,3-бутадиена с N,N-дихлорамидодиэтилфосфатом характеризуется высокой регионаправленностью — образуется только продукт 1,2-присоединения:



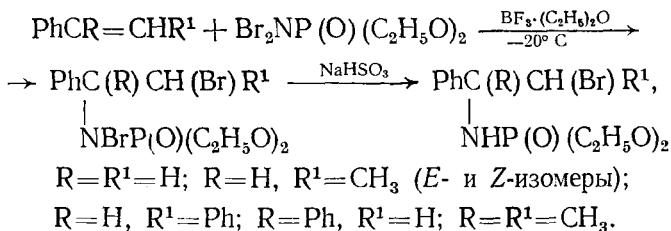
Подобная ориентация заместителей в аддукте согласуется с предположением авторов [162] о стабилизации радикала



путем присоединения атома хлора в положение 2 с образованием более стабильного соединения.

Любопытна работа [163], в которой исследовано спонтанное присоединение N,N-дихлорфосфамидов к  $\alpha$ -пинену, при этом выделены не продукты присоединения амидильных радикалов по двойной связи, а образующиеся из них продукты внутримолекулярной перегруппировки Вагнера — Меервейна (33%) в *транс*-конфигурации.

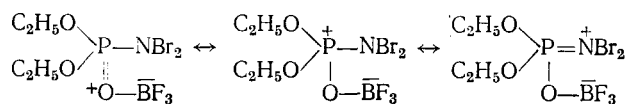
Недавно появилась работа [164], в которой исследовалось присоединение N,N-дибромида диэтилфосфорной кислоты к олефинам в условиях гетеролитической реакции — в присутствии эфирата трехфтористого бора. Показано, что реакция протекает с образованием насыщенных аддуктов региоспецифично:



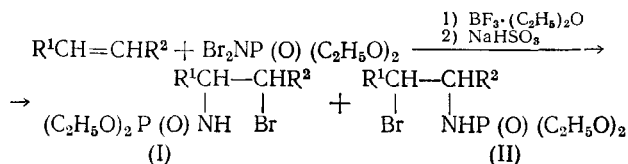
Высокая региоспецифичность присоединения согласуется с правилами электрофильного присоединения по двойной связи. Роль эфирата трехфтористого бора, по мнению авторов [164], сводится к усилению электрофильности дибромида, что достигается образованием комплекса, способствующего гетеролитическому разрыву связи N—Br и протеканию ионного процесса. Строение комплекса может быть представле-



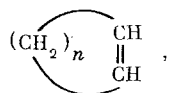
но следующими резонансными структурами:



С низкой региоспецифичностью осуществляется присоединение N,N-дибромфосфамидов к 1,2-диалкилзамещенным этенам:



С терминальными алкенами ( $\text{R}^1=\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}^2=\text{H}$  и  $\text{R}^1=\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{R}^2=\text{H}$ ) преимущественно образуются продукты (I), с пентеном-2 и гексеном-2 — продукты (I) и (II) в эквимольных количествах. Реакции с гексеном-3 и бутеном-2 характеризуются высокой стереоселективностью (образуются только продукты в *эритро*-форме с выходом 84—92%) [164]. С высокой стереоспецифичностью протекает присоединение N,N-дибромамидов диэтилфосфорной кислоты к циклическим алкенам



образуются только *транс*-изомеры (79—80%). Аналогичная реакция с инденом характеризуется высокой регио- и стереоспецифичностью и протекает с образованием *транс*-2-бром-3-(диэтоксифосфорида)индана (выход 96%) [164].

Интересно отметить, что в отличие от N-алкилзамещенных N-галогенкарбаматов, N—R-замещенные N-галогенамиды фосфорных кислот  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{R})\text{Br}$  вступают при нагревании во взаимодействие со стиролом, образуя насыщенные аддукты со значительным выходом: 40% ( $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ); 76% ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ) [165]. Введение более сильных электронодонорных заместителей к атому азота ( $\text{R}=\text{OAlk}$ ,  $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ) затрудняет присоединение к стиролу, поскольку наблюдается стабилизация амидильных радикалов  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\dot{\text{N}}\text{OR}^1$  с выделением азота и образованием алкиловых эфиров диэтилфосфорной кислоты [166]. При этом предпочтительно протекает хлорирование стирола (до 66%). Удалось зафиксировать и продукты нерегиоспецифического присоединения амидильных радикалов к стиролу с преобладанием (в 3 раза) аддукта  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{OR})\text{CH}_2\text{CHClPh}$ . При реакции N-метил- или N-этил-N-бромфосфамида с 2-метил-бутеном-1 аддукты выделить не удалось. Однако при обработке реакционных смесей хлористым водородом в тетрагидрофуране наблюдается образование хлоридратов N-алкил-N-(2-бромалкил)аминов с выходом 10—28% [165].

Введение более объемистых алкильных заместителей к атому азота в амидах  $(\text{AlkO})_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{R})\text{Br}$  ( $\text{R}=\text{n-C}_4\text{H}_9$ , *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9$ ) затрудняет присоединение амидильных радикалов по двойной связи алкена, либо делает его вообще невозможным [165].

В присутствии эфира трехфтористого бора присоединение аналогичных N-алкилзамещенных N-галогенамидов к стиролу или циклогексену приводит к насыщенным аддуктам или продуктам их дальнейшего превращения [165, 167, 168].

Итак, направление присоединения N-галогенамидов диалкилфосфорных кислот по  $\text{C}=\text{C}$ -связи определяется, в основном, условиями гомо- и гетеролитического иницирования.

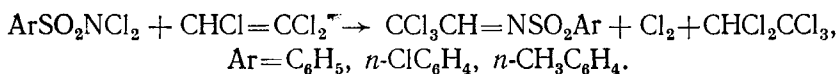
#### IV. РЕАКЦИИ N,N-ДИХЛОРАМИДОВ С ПОЛИГАЛОГЕНЭТЕНАМИ — НОВЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА СОЕДИНЕНИЙ С АЗОМЕТИНОВОЙ СВЯЗЬЮ

В многочисленных работах, обсужденных в предыдущих разделах этого обзора, показано, что N,N-дигалогенамиды различных кислот присоединяются к непредельным соединениям, в том числе и галогенсодержащим (хлористому винилидену [120], 1,1,3-трихлорпропену [97], хлорпропену [44]) с образованием насыщенных аддуктов.

Представлялось интересным изучить взаимодействие полигалогенэтенон с амидильными радикалами с целью расширения диапазона гомолитических реакций как галогенолефинов, так и центрированных по азоту амидильных радикалов.

Данные, полученные при изучении реакций гомолитического тиолирования трихлор- и 1,2-дихлорэтилена [169—173] и хлорвинилирования триэтилсилана трихлорэтиленом [174], свидетельствовали о том, что образующийся радикал-аддукт  $\text{RCHCl}\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$  стабилизируется не за счет образования насыщенного аддукта, а за счет элиминирования атома галогена из  $\alpha$ -положения к радикальному центру с выделением непредельного соединения  $\text{RCH}=\text{CCl}_2$ . При взаимодействии амидильных радикалов с трихлорэтиленом также можно было ожидать образования непредельного соединения.

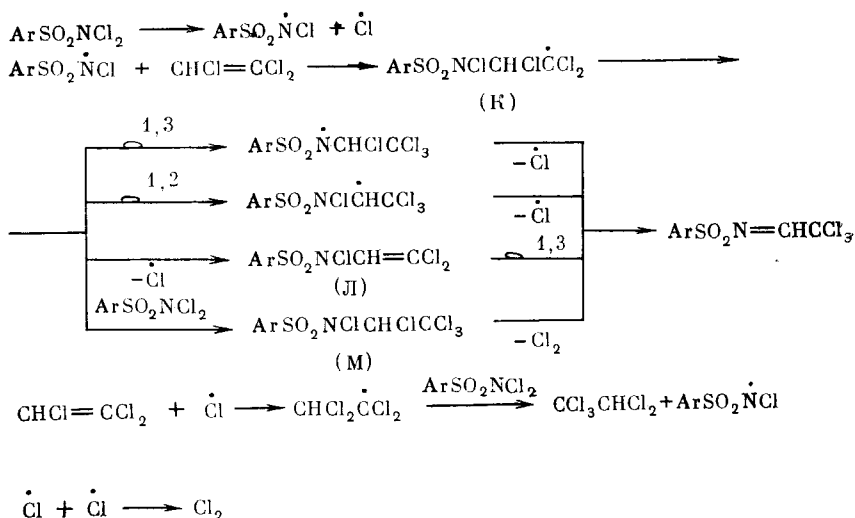
Действительно, при реакции N,N-дихлораренсульфонамидов с трихлорэтиленом образуются N-арилсульфонилимины хлораля с количественным выходом. Насыщенные аддукты  $\text{CCl}_3\text{CHClNClSO}_2\text{Ar}$  в данной реакции обнаружены не были, несмотря на варьирование соотношения реагентов, условий реакции, структуры ароматического радикала [72, 74]:



Реакции проводили в токе инертного газа (азота или аргона) при УФ-облучении (30°С), в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты или перекиси бензоила (50—60°С), а также без инициатора (85°С). Максимальный выход иминов 98—99% достигается при использовании 4—6-кратного избытка трихлорэтилена и нагревании реагентов при 85°С в течение 12—14 ч. Параллельно протекает хлорирование трихлорэтилена выделяемым хлором до пентахлорэтана.

Ускорение реакции под действием радикальных инициаторов и замедление ее в присутствии ингибиторов радикальных процессов (гидрохинон, кислород воздуха и др.) свидетельствует о свободнорадикальном характере взаимодействия N,N-дихлораренсульфонамидов с трихлорэтиленом. Предполагается следующая схема реакции [74]:

Схема 1



N-Арилсульфонилимины получают через стадию образования радикал-аддукта (К). Его стабилизация возможна несколькими способами: путем 1,2- или 1,3-миграции атома хлора с последующим элиминированием атома хлора из  $\alpha$ -положения изомеризованных радикалов, либо путем образования енамидного производного (Л) с его последующей хлортропной перегруппировкой (о возможности стабилизации радикал-аддуктов путем элиминирования атома хлора из  $\alpha$ -положения к радикальному центру с образованием енамидов см. работы [169—174]).

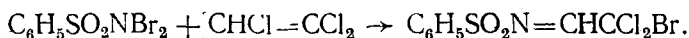
Не исключается возможность синтеза N-арилсульфонилиминов дегалогенированием насыщенных аддуктов (М), однако этот реакционный путь не является основным, о чем свидетельствуют данные ПМР-спектроскопии [74].

Пути, связанные с 1,2-миграцией атома хлора в радикал-аддукте (К), а также с образованием из него енамида (Л), кажутся менее вероятными из-за большей склонности к гомолитическому разрыву связи N—Cl (37 ккал/моль), чем C—Cl (81 ккал/моль) [60]. Изучение реакционных смесей методами ИК- и ПМР-спектроскопии свидетельствует об отсутствии в них соединений с группой  $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{NCl}$ . Не обнаружены также 1,1,1,2-тетрахлорэтилсульфонамиды  $\text{ArSO}_2\text{NCHClCCl}_3$ .

Известные ранее методы получения сульфонилиминов хлораля [175—179] характеризуются многостадийностью, использованием катализаторов, токсичностью и неустойчивостью реагентов. Разработанный новый способ получения сульфонилиминов хлораля основан на многотоннажном хлорорганическом сырье. Высокий выход продуктов, одностадийность и технологичность метода позволяют рекомендовать его в качестве нового удобного пути синтеза высокореакционных азометиннов.

Для расширения пределов открытой реакции синтеза соединений с азометиновой связью, а также для уточнения ее механизма, изучено взаимодействие N,N-дихлорбензолсульфонамида с трибромэтиленом [75]. Реакция протекает в инертной среде при нагревании (85—90°С) дихлорамида с 4—6-кратным избытком трибромэтилена в течение 9—14 ч. Образуется неизвестный ранее N-бензолсульфонилимин дибромхлоруксусного альдегида (выход 80%), существующий в виде смеси *син*- и *анти*-изомеров [75]. Взаимодействие сопровождается выделением хлора и брома и образованием 1,2-дихлор-1,2,2-трибромэтана. N-Сульфонилимин дибромхлоруксусного альдегида образуется аналогично схеме 1.

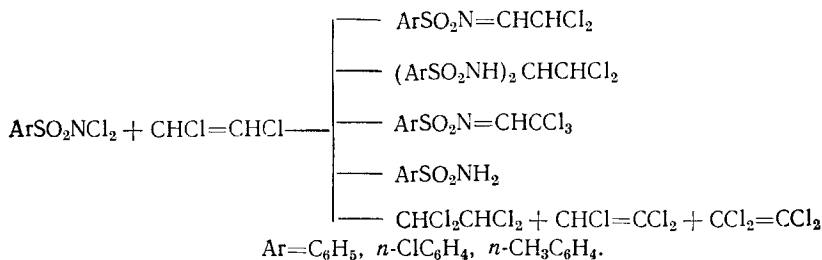
Строение этого имина позволяет уточнить механизм реакции, а именно, исключить реакционный путь через 1,2-галогенотропную перегруппировку в радикал-аддукте  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NClCHBr}\dot{\text{C}}\text{Br}_2$ , так как это привело бы к образованию соответствующего производного бромаля  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}=\text{CHCBr}_3$ . Исключение реакционного пути через 1,2-галогенотропную перегруппировку в радикал-аддукте (см. схему 1) подтверждается также реакцией N,N-дибромбензолсульфонамида с трихлорэтиленом, приводящей к N-бензолсульфонилимину дихлорбромуксусного альдегида [180]:



Для получения высокореакционных сульфонилиминов полигалогенсодержащих альдегидов исследовалась реакция N,N-дихлораренсульфонамидов с 1,2-дихлорэтиленом [73, 181, 182].

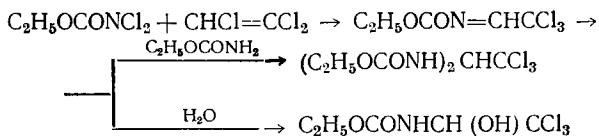
Следует отметить, что попытка вовлечь 1,2-дихлорэтилен в реакцию с соединениями, содержащими N—Cl-связь, сделана в работе [3], где отмечена инертность этого олефина по отношению к амидильным радикалам. Однако позднее установлено, что взаимодействие 1,2-дихлорэтилена с N,N-дихлораренсульфонамидами, осуществляемое при УФ-облучении (47—55°С) в течение 4-х ч и соотношении реагентов 10:1, протекает аналогично реакциям N,N-дихлораренсульфонамидов с трихлор- и трибромэтиленом и приводит к соответствующим азометинам с выходом 50—60%. Увеличение времени реакции до 9—26 ч, а также изменение условий иницирования приводит к тому, что взаимодействие ос-

ложняется рядом побочных процессов, приводящих к 2,2-дихлор-1,1-ди(N-аренсульфонамидо)этанам, N-арилсульфонилиминам хлорала, амидам сульфокислот, а также продуктам хлорирования 1,2-дихлорэтилена [73]:

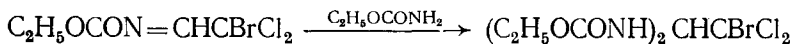


Выход продуктов реакции зависит от условий. При УФ-облучении смесей 1,2-дихлорэтилена с N,N-дихлораренсульфонамидами (в соотношении 1 : 8 ÷ 10), при 47—55° С в течение 8—9 ч основными продуктами реакции являются сульфонилимины дихлоруксусного альдегида и 2,2-дихлор-1,1-ди(N-аренсульфонамидо)этаны. При нагревании без УФ-облучения существенно возрастает доля продуктов хлорирования 1,2-дихлорэтилена и сульфонилиминов хлорала, образующихся в результате побочной реакции трихлорэтилена с N,N-дихлораренсульфонамидами [74].

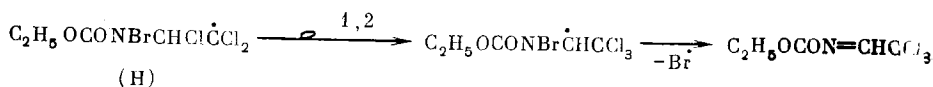
Взаимодействие N,N-дихлоруретана с трихлорэтиленом осуществлялось в условиях, аналогичных взаимодействию N,N-дихлораренсульфонамидов с трихлорэтиленом [74] и привело к образованию N-этоксикарбонилимина хлорала с выходом 75% [76—77]. При более длительном нагревании реагентов и введении в реакционную смесь воды в качестве основных продуктов реакции были выделены 2,2,2-трихлор-1,1-ди(N-этоксикарбониламино)этан (50%) и 2,2,2-трихлор-1-окси(1-N-этоксикарбониламино)этан (20%) в результате взаимодействия N-этоксикарбонилимина хлорала с побочно образующимся уретаном, и с водой [76]:



Аналогично протекает реакция N,N-дибромуретана с трихлорэтиленом, основным продуктом которой является N-этоксикарбонилимин дихлорбромуксусного альдегида  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCON}=\text{CHCCl}_2\text{Br}$ , выделенный с выходом 67%. Побочно образуется 2-бром-2,2-дихлор-1,1-ди(N-этоксикарбониламино)этан (10%) — продукт присоединения молекулы уретана к двойной связи имина дихлорбромуксусного альдегида [183]:



Реакция осуществляется аналогично схеме 1. Образование ацилимина дихлорбромуксусного альдегида позволяет исключить возможность пути, включающего 1,2-хлоротропную перегруппировку радикал-аддукта (Н) с последующим элиминированием брома, так как в этом случае продуктом реакции являлся бы ацилимин хлорала:



В аналогичных условиях удалось осуществить реакцию N,N-дихлорбенз- и N,N-дихлорацетамида с трихлорэтиленом, протекающую с образованием продуктов дальнейшего превращения азометиннов  $\text{RCON}=\text{CHCCl}_3$  — N-(2,2,2-трихлор-1-гидроксиэтил)замещенных бенз- или ацетаминов и 1,1-ди(N-бензамидо) или 1,1-ди(N-ацетидамо)-2,2,2-трихлорэтанов [184].

В присутствии кислорода воздуха данные реакции осложняются параллельно протекающим окислением трихлорэтилена до хлорангидрида дихлоруксусной кислоты и взаимодействием побочных продуктов с образованием смешанного амида  $C_6H_5CONHCOCHCl_2$ .

Реакция N,N-дихлордиэтилфосфамида с трихлорэтиленом также происходит по предложенной схеме 1 и приводит к 1,1,1-трихлор-2,2-бис(диэтилфосфамидо)этану [185].

Изучение взаимодействия N,N-дигалогенамидов сульфоновых и карбоновых кислот, а также N,N-дигалогенуретанов и N,N-дихлордиалкилфосфамидов с трихлор-, трибром- и 1,2-дихлорэтиленом показало ускорение реакции при фотохимическом и термическом иницировании, а также в присутствии перекисей и замедление в присутствии воздуха или гидрохинона, что указывает на их свободнорадикальный характер. Свободнорадикальный характер процесса подтвержден методами ХПЯ<sup>1</sup>H и ЭПР-спектроскопии [186].

Исследованием фотохимически индуцируемой реакции N,N-дихлорбензолсульфонамида с трихлорэтиленом и 1,2-дихлорэтиленом методом ЭПР в присутствии ловушки 2-метил-2-нитропропана (в бензоле) доказано образование в реакции радикал-аддуктов  $C_6H_5SO_2NClCHClCHXCl$  (K) (см. схему 1), для которых в спектре ЭПР наблюдается характерное расщепление на ядре азота с КСТВ=12,2 Гс, на двух неэквивалентных ядрах хлора:  $a_{Cl(1)}=4,1$  Гс,  $a_{Cl(2)}=1,0$  Гс ( $X=Cl$ ), и атомах хлора:  $a_{HCl}=6,2$  Гс,  $a_{HCl}=4,7$  Гс ( $X=H$ ). Таким образом, реакции амидильных радикалов  $RNHal$  ( $R=SO_2Ar, COOAlk, COAlk, COAr$ ) с полигалогенэтенами носят общий характер и являются принципиально новым путем синтеза соединений с азометиновой связью. Подбором соответствующих партнеров подобным образом можно осуществить синтез азометиннов  $CHal_3CH=NR$  с различной комбинацией атомов галогена.

Попутно отметим высокую реакционную способность синтезированных ацилиминов полигалогенсодержащих альдегидов в реакциях нуклеофильного присоединения спиртов [74—76], фенолов, карбоновых кислот [127, 184], амидов сульфокислот и карбоновых кислот [129, 176, 184, 187], тиолов [176], оксимов, гидразинов [187, 188], бифункциональных соединений [176, 187], хлоралканолов,  $\alpha$ -галогенкарбоновых кислот [189], бензальамина [190].

Осуществлены реакции диеновой конденсации сульфонилиминов хлорала с бутадиеном, изопреном, пипериленом, циклопентадиеном [178, 191]. Впервые показана возможность применения сульфонилиминов хлорала в качестве C-амидоалкилирующих агентов по отношению к ароматическим соединениям (анизол, тиаанизол, N,N-диметиланилин) [192], гетероциклам (тиофен, фуран и его производные) [193] и др.

## V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, общим свойством реакции N-галогенаминов, N-галогенкарбаматов и N-галогенамидов карбоновых, сульфоновых, фосфорных кислот с непредельными соединениями является образование насыщенных аддуктов. Анализ литературного материала показал, что большинство этих реакций имеет радикальный характер. Накоплен богатый экспериментальный и теоретический материал, позволяющий предложить общую схему протекания этих реакций, включающую стадию

образования радикал-аддукта  $RN(X)\overset{|}{C}-\overset{|}{C}<$ ,  $R=Alk, R'COO, R'CO, ArSO_2, AlkSO_2, (AlkO)_2P(O)$ ;  $X=H, Alk, Cl, Br$ , полученного при атаке амидильным радикалом менее замещенного атома углерода при двойной связи алкеновых производных; таким образом, движущей силой процесса является образование наиболее стабильного радикала.

Из представленного в обзоре материала следует, что в последние годы сформировалось новое направление в области радикальных реакций N-галогенамидов с олефинами — взаимодействие N,N-дигалогенами-

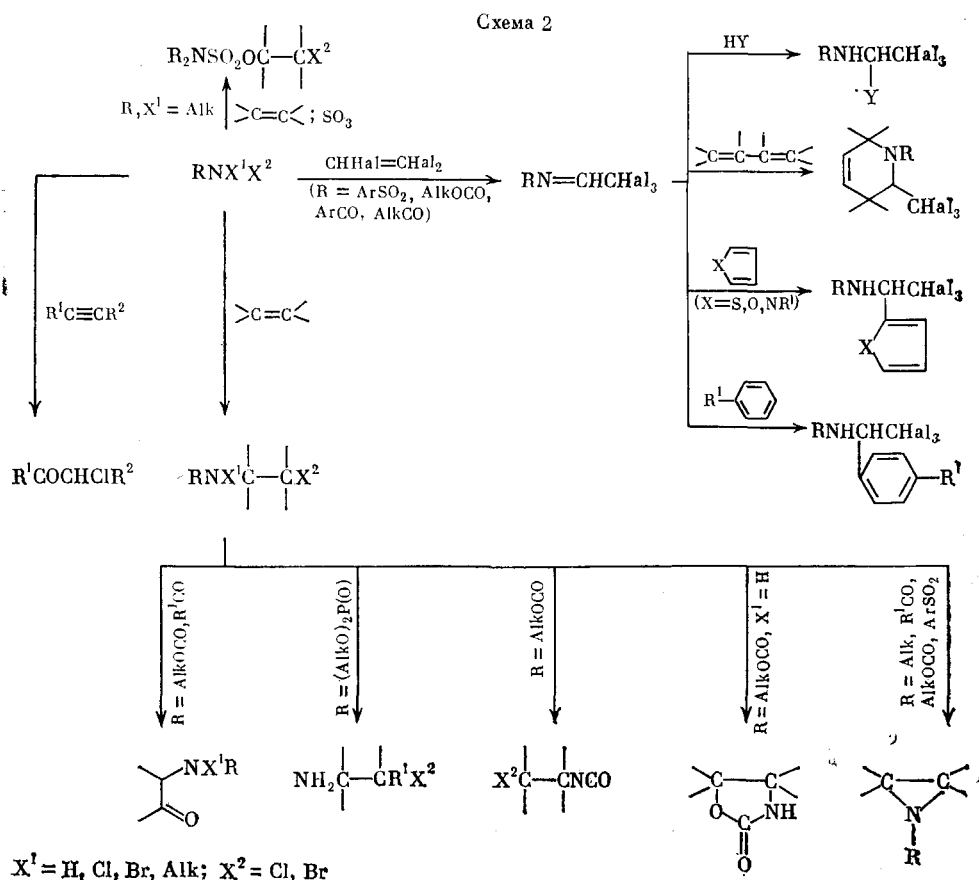
дов кислот с полигалогенэтенами с образованием ацилиминов полигалогенсодержащих альдегидов, которые являются высокореакционными синтонами в органическом синтезе.

Из известных ионных реакций N-галогенамидов и N-галогенаминов с неопредельными соединениями в последние годы интенсивно исследуются реакции N-хлораминов с олефинами в присутствии  $\text{SO}_3$ , позволяющие получать на первой стадии новый тип высокореакционных электрофильных реагентов — O-хлорсульфаматы, которые затем легко присоединяются по двойной связи различных алкенов.

Тем не менее, остается неразрешенным ряд проблем, связанных с исследованием механизма реакций N-галогенамидов кислот с алкенами в условиях ионного инициирования. Недостаточно полно изучены реакции N-галогенамидов кислот с ацетиленами, полигалогенэтенами. Нет количественных данных о протекании этих реакций.

Различные реакции, описанные в этом обзоре, иллюстрируют широкие реакционные возможности, которые открывает химия аминильных и амидильных интермедиатов.

На основе этих реакций можно получить различные типы соединений, нашедших широкое применение как в тонком органическом синтезе, так и в практике (схема 2).



Среди этих соединений найдены биологически активные вещества с нейротропной, антибактерицидной активностью [188], выявлены инсектициды [194—198], гербициды [199—200], регуляторы роста растений [201].

Большое внимание в последние годы привлекают производные азиридинов — вещества с противораковой активностью [149]. Широко используются в производстве пенопластов [202], лаков [203], электроизоляции

онных материалов [203], компонентов резиновых смесей [204—205] и др. различные производные изоцианатов и оксазолидинов.

Последние результаты должны явиться стимулом для проведения новых исследований, посвященных изучению реакций N-галогенаминов и N-галогенамидов кислот с различными непредельными соединениями.

С целью привлечения внимания исследователей к этой области химии укажем на работы, в которых описаны методы синтеза N-хлораминов [23, 27—30, 206—208], N-моногоалоген- и N,N-дигалогенкарбаматов [43, 46, 50, 209], N-алкил-N-галоген- и N,N-дигалогенамидов карбоновых кислот [95, 210, 211], N,N-дигалогенаренсульфонамидов [112, 212], N,N-дигалоген- и N-алкил-N-галогенамидов диалкилфосфорных кислот [152, 153, 165, 166, 213—216].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Földi Z.//Ber. 1930. B. 63. S. 2257.
2. Kovacic P., Lowery M. K., Field K. W.//Chem. Revs. 1970. V. 70. P. 639.
3. Neale R. S.//Synthesis. 1971. P. 1.
4. Методы элементоорганической химии. Хлоралифатические соединения/Под ред. Несмеянова А. Н. и др. М.: Наука, 1973. С. 50.
5. Mackiewicz P., Furstoss R.//Tetrahedron. 1978. V. 34. P. 3241.
6. Brown C., Lawson A. I.//Tetrahedron Lett. 1975. P. 191.
7. Koenig T., Wielesek R. A.//Ibid. 1975. P. 2007.
8. Lessard J., Griller D., Ingold K. U.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 3262.
9. Neale R. S., Hinman R. L.//Ibid. 1963. V. 85. P. 2665.
10. Neale R. S.//Ibid. 1964. V. 86. P. 5340.
11. Neale R. S., Walsh M. R.//Ibid. 1965. V. 87. P. 1255.
12. Neale R. S., Walsh M. R., Marcus N. L.//J. Org. Chem. 1965. V. 30. P. 3683.
13. Neale R. S.//Tetrahedron Lett. 1966. P. 483.
14. Neale R. S.//J. Org. Chem. 1967. V. 32. P. 3263.
15. Neale R. S., Marcus N. L.//Ibid. 1967. V. 32. P. 3273.
16. Neale R. S., Marcus N. L.//Ibid. 1968. V. 33. P. 3457.
17. Minisci F., Galli R.//Chimica e Industria. 1963. V. 45. P. 1400.
18. Minisci F., Galli R.//Ibid. 1964. V. 46. P. 546.
19. Minisci F., Galli R.//Tetrahedron Lett. 1964. P. 167.
20. Minisci F., Galli R.//Ibid. 1964. P. 3197.
21. Minisci F., Galli R.//Ibid. 1965. P. 1679.
22. Minisci F., Galli R., Cecere M.//Ibid. 1966. P. 3163.
23. Minisci F., Galli R., Pollina G.//Chimica e Industria. 1965. V. 47. P. 736.
24. Gasc M. B., Lattes A., Perie J. J.//Tetrahedron. 1983. V. 39. P. 703.
25. Poutsma M. L., Ibarbia P. A.//J. Org. Chem. 1971. V. 36. P. 2572.
26. Wolff M. E.//Chem. Revs. 1963. V. 63. P. 55.
27. Bock H., Kompa K.-L.//Z. anorg. und allgem. Chem. 1964. B. 332. S. 238.
28. Пинчук А. М.//Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Киев: ИОХ АН УССР, 1975. С. 8.
29. Марковский Л. Н., Пинчук А. М., Беспалько Г. К., Борисоглебская В. В.//Журн. орган. химии. 1969. Т. 5. С. 2119.
30. Пинчук А. М., Марковский Л. Н., Левченко Е. С., Шевченко В. И.//Журн. общ. химии. 1967. Т. 37. С. 852.
31. Зефилов Н. С., Зык Н. В., Колбасенко С. И., Кутателадзе А. Г.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 959.
32. Колбасенко С. И., Зык Н. В., Зефилов Н. С.//Тез. докл. IV конф. по орг. химии и технологии. М., 1985. С. 198.
33. Zefirov N. S., Zyk N. V., Kolbasenko S. I., Kutateladze A. G.//Sulfur Lett. 1984. V. 2. P. 95.
34. Zefirov N. S., Zyk N. V., Kolbasenko S. I., Kutateladze A. G.//J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 4539.
35. Колбасенко С. И.//Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1985. 17 с.
36. Зык Н. В., Колбасенко С. И., Кутателадзе А. Г. и др.//Тез. докл. Всесоюз. конф. по химии непредельных соединений. Казань, 1986. Ч. 2. С. 53.
37. Зык Н. В., Козьмин А. С., Зефилов Н. С.//Там же. 1986. Ч. 1. С. 19.
38. Зефилов Н. С., Зык Н. В., Колбасенко С. И., Иткин Е. М.//Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. С. 449.
39. Chabrier P., Saulniere L.//Ann. Chim. 1942. V. 17. P. 353.
40. Schrage K.//Tetrahedron Lett. 1966. S. 5795.
41. Schrage K.//Tetrahedron. 1967. B. 23. S. 3033.
42. Schrage K.//Ibid. 1967. B. 23. S. 3039.
43. Foglia T. A., Swern D.//J. Org. Chem. 1966. V. 31. P. 3625.
44. Daniher F. A., Butler P. E.//Ibid. 1968. V. 33. P. 2637.
45. Foglia T. A., Swern D.//Ibid. 1968. V. 33. P. 766.
46. Филенко Н. И., Молчалин В. Б.//Журн. орган. химии. 1979. Т. 15. С. 475.
47. Бальон Я. Г., Паранюк В. Е.//Там же. 1973. Т. 9. С. 2424.
48. Бальон Я. Г.//Там же. 1974. Т. 10. С. 408.
49. Бальон Я. Г., Москалева Р. Н.//Там же. 1975. Т. 11. С. 2497.

50. Молчалин В. Б., Филенко Н. И.//Химия гетероцикл. соединений. 1979. С. 1628.
51. Бальон Я. Г., Москалева Р. Н.//Журн. орган. химии. 1978. Т. 14. С. 1462.
52. Бальон Я. Г., Москалева Р. Н.//Там же. 1979. Т. 15. С. 1207.
53. Driguez H., Paton J. M., Lessard J.//Can. J. Chem. 1977. V. 55. P. 700.
54. Lessard J., Paton J. M.//Tetrahedron Lett. 1970. P. 4883.
55. Lessard J., Mondon M., Touchard D.//Can. J. Chem. 1981. V. 59. P. 431.
56. Driguez H., Vermes I. P., Lessard J.//Ibid. 1978. V. 56. P. 119.
57. Хенкина Т. В.//Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. Ломоносова, 1982. С. 5.
58. Lessard J., Couture Y., Mondon M., Touchard D.//Can. J. Chem. 1984. V. 62. P. 105.
59. Бальон Я. Г.//Журн. орган. химии. 1980. Т. 16. С. 2606.
60. Терней А. Современная органическая химия. М.: Мир, 1981. Т. 2. С. 363.
61. Бальон Я. Г., Москалева Р. Н.//Журн. орган. химии. 1980. Т. 16. С. 2599.
62. Terauchi H., Kowata K., Minematsu T., Taketura S.//Chem. Pharm. Bull. (Japan). 1977. V. 25. P. 556.
63. Бальон Я. Г., Паранюк В. Е.//Журн. орган. химии. 1979. Т. 15. С. 1203.
64. Бальон Я. Г., Паранюк В. Е.//Там же. 1980. Т. 16. С. 556.
65. Бальон Я. Г., Паранюк В. Е.//Там же. 1980. Т. 16. С. 2246.
66. Бальон Я. Г., Паранюк В. Е.//Там же. 1976. Т. 12. С. 522.
67. Лабейш Н. Н., Порфирьева Ю. И., Петров А. А.//Там же. 1984. Т. 20. С. 477.
68. Yamasaki A., Terauchi H., Taketura S.//Chem. Pharm. Bull. (Japan). 1976. V. 24. P. 2841.
69. Лабейш Н. Н., Порфирьева Ю. И., Петров А. А.//Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. С. 477.
70. Бальон Я. Г., Москалева Р. Н.//Там же. 1977. Т. 13. С. 664.
71. Бальон Я. Г., Москалева Р. Н.//Там же. 1978. Т. 14. С. 147.
72. Мирскова А. Н., Левковская Г. Г., Дроздова Т. И., Воронков М. Г. А. с. 899543 СССР//Б. И. 1982. № 3.
73. Мирскова А. Н., Левковская Г. Г., Дроздова Т. И. и др.//Журн. орган. химии. 1981. Т. 17. С. 1101.
74. Мирскова А. Н., Левковская Г. Г., Дроздова Т. И.//Там же. 1982. Т. 18. С. 452.
75. Мирскова А. Н., Левковская Г. Г., Дроздова Т. И. и др.//Там же. 1982. Т. 18. С. 1632.
76. Мирскова А. Н., Левковская Г. Г., Дроздова Т. И. и др.//Там же. 1983. Т. 19. С. 1110.
77. Бальон Я. Г., Паранюк В. Е.//Там же. 1983. Т. 19. С. 1346.
78. Driguez H., Lessard J.//Can. J. Chem. 1977. V. 55. P. 720.
79. Wolfe S., Awang D. V. C.//Ibid. 1971. V. 49. P. 1384.
80. Touchard D., Lessard J.//Tetrahedron Lett. 1971. P. 4425.
81. Touchard D., Lessard J.//Ibid. 1973. P. 3827.
82. Lu F. L., Naguib Y. M. A., Kitadani M., Chow Y. L.//Can. J. Chem. 1979. V. 57. P. 1967.
83. Wolfe S., Awang D. V. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 5287.
84. Mondon M., Lessard J.//Can. J. Chem. 1978. V. 56. P. 2590.
85. Neale R. S., Marcus N. L., Schepers R. G.//J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 3051.
86. Day J. C., Katsoros M. G., Kocher W. D. et al.//Ibid. 1978. V. 100. P. 1950.
87. Vip R. W., Chow Y. L., Beddard C.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981. P. 955.
88. Бальон Я. Г., Коваленко Н. Н.//Журн. орган. химии. 1978. Т. 14. С. 2011.
89. Бальон Я. Г., Москалева Р. Н.//Там же. 1983. Т. 19. С. 2456.
90. Kuehne M. E., Horne D. A.//J. Org. Chem. 1975. V. 40. P. 1287.
91. Chow Y. L., Perry A.//Tetrahedron Lett. 1972. P. 531.
92. Mackiewicz P., Furstoss R., Waegell B.//J. Org. Chem. 1978. V. 43. P. 3746.
93. Lessard J., Cote R.//Ibid. 1978. V. 43. P. 3750.
94. Berube D., Caza J., Kimmerle F. M., Lessard J.//Can. J. Chem. 1975. V. 53. P. 3060.
95. Johnson R. A., Greene F. D.//J. Org. Chem. 1975. V. 40. P. 2186.
96. Johnson R. A., Greene F. D.//Ibid. 1975. V. 40. P. 2192.
97. Рыбакова Н. А., Почкайло Н. А., Киселева Л. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. С. 2793.
98. Марков В. И., Бурмистров С. И., Даниленко Д. А. и др.//Журн. орган. химии. 1971. Т. 7. С. 602.
99. Рыбакова Н. А., Шаронова Л. Г., Фрейдлина Р. Х.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. С. 1357.
100. Лихошерстов М. В., Архангельская Р. А.//Журн. общ. химии. 1937. Т. 7. С. 1914.
101. Лихошерстов М. В., Шалаева Г. В.//Там же. 1938. Т. 8. С. 370.
102. Лихошерстов М. В., Жаботинская В. Е., Павловская Л. Д.//Там же. 1938. Т. 8. С. 997.
103. Лихошерстов М. В., Петров А. А.//Там же. 1939. Т. 9. С. 2000.
104. Ohashi T., Sugie M., Okahara M., Komori S.//Tetrahedron. 1969. V. 25. P. 5349.
105. Ohashi T., Sugie M., Okahara M., Komori S.//Tetrahedron Lett. 1968. P. 4195.
106. Рыбакова Н. А., Петровский П. В., Окулевич П. О., Фрейдлина Р. Х.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. С. 1577.
107. Foglia T. A., Haebeler E. T., Maerker G.//J. Amer. Oil Chem. Soc. 1970. V. 47. P. 27.
108. Terauchi H., Yamasaki A., Takemura S.//Chem. Pharm. Bull. (Japan). 1975. V. 23. P. 3162.
109. Daniher F. A., Melchior T., Butler P. E.//Chem. Commun. 1968. P. 931.
110. Kharasch M. S., Pristlev H. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1939. V. 61. P. 3425.



111. *Daniher F. A., Butler P. E.*//J. Org. Chem. 1968. V. 33. P. 4336.
112. *Ueno Y., Takemura S., Ando Y., Terauchi H.*//Chem. Pharm. Bull. (Japan). 1965. V. 13. P. 1369.
113. *Ueno Y., Takemura S., Ando Y., Terauchi H.*//Ibid. 1967. V. 15. P. 1193.
114. *Ueno Y., Takemura S., Ando Y., Terauchi H.*//Ibid. 1967. V. 15. P. 1198.
115. *Terauchi H., Takemura S., Ueno Y.*//Ibid. 1975. V. 23. P. 640.
116. *Terauchi H., Takemura S.*//Ibid. 1975. V. 23. P. 2410.
117. *Takemura S., Terauchi H., Ando Y., Ueno Y.*//Ibid. 1967. V. 15. P. 1328.
118. *Oehlschlager A. C., Kennedy C. D., Zalkow L. H.*//J. Org. Chem. 1966. V. 31. P. 1682.
119. *Creathbanks D., Seden T. P., Turner R. W.*//Tetrahedron Lett. 1968. P. 4863.
120. Рыбакова Н. А., Доставалова В. И., Слепушкина А. А. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. С. 359.
121. *Seden T. P., Turner R. W.*//J. Chem. Soc. C. 1968. P. 876.
122. *Abachi T., Otsuki K.*//Chem. Pharm. Bull. (Japan). 1976. V. 24. P. 2803.
123. *Otsuki K., Irino T.*//Ibid. 1975. V. 23. P. 482.
124. Фрейдлина Р. Х., Рыбакова Н. А., Семин Г. К., Кравченко Э. А.//Докл. АН СССР. 1967. Т. 176. С. 352.
125. Рыбакова Н. А., Киселева Л. Н., Почкайло Н. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. С. 627.
126. Марков В. И., Дорошенко В. А.//Журн. орган. химии. 1972. Т. 8. С. 1251.
127. Мирскова А. Н., Дроздова Т. И., Левковская Г. Г. и др.//Там же. 1982. Т. 18. С. 1451.
128. Мирскова А. Н., Левковская Г. Г., Дроздова Т. И., Воронков М. Г.//Тез. докл. III Всесоюз. конференции «Современное состояние и перспективы развития теорет. основ производства хлорорг. продуктов». Баку: Азнефтехим, 1981. С. 242.
129. Мирскова А. Н., Дроздова Т. И., Левковская Г. Г. и др.//Журн. орган. химии. 1981. Т. 17. С. 1108.
130. Мирскова А. Н., Левковская Г. Г., Дроздова Т. И. и др.//Там же. 1985. Т. 21. С. 620.
131. Дроздова Т. И., Левковская Г. Г., Мирскова А. Н.//Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по химии хлорорг. соединений. Баку: Азнефтехим, 1985. С. 116.
132. Мирскова А. Н., Левковская Г. Г., Гогоберидзе И. Т., Қалирман И. Д.//Тез. докл. XVI конф. по химии и технологии орг. соединений серы и сернистых нефтей. Рига, 1984. С. 36.
133. Лабенин Н. Н.//Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1984. С. 14.
134. Воробьева И. С.//Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1984. С. 11.
135. Воробьева И. С., Стадничук М. Д.//Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. С. 2654.
136. Воробьева И. С., Стадничук М. Д.//Тез. докл. XVI конф. по химии и технологии орг. соединений серы и сернистых нефтей. Рига, 1984. С. 153.
137. Воробьева И. С., Стадничук М. Д.//Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по химии ацетилена. Ереван, 1984. С. 115.
138. Воробьева И. С., Стадничук М. Д.//Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорг. соединений. Рига, 1986. С. 243.
139. Лабенин Н. Н., Порфирьева Ю. И., Петров А. А.//Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. С. 659.
140. Рыбакова Н. А., Фрейдлина Р. Х.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. С. 1194.
141. Рыбакова Н. А., Фрейдлина Р. Х.//Там же. 1971. С. 429.
142. Рыбакова Н. А., Киселева Л. Н., Доставалова В. И., Фрейдлина Р. Х.//Там же. 1977. С. 1107.
143. Рыбаков Н. А., Киселева Л. Н., Доставалова В. И.//Там же. 1978. С. 2571.
144. Рыбакова Н. А., Киселева Л. Н.//Там же. 1977. С. 1662.
145. *Patrick D. W., Truesdale L. K., Biller S. A., Sharpless K. B.*//J. Org. Chem. 1978. V. 43. P. 2628.
146. *Bäckvall J.-E.*//Ibid. 1979. V. 44. P. 1953.
147. *Sharpless K. B., Chong A. O., Oshima Koichiro*//Ibid. 1976. V. 41. P. 177.
148. *Herranz E., Sharpless K. B.*//Ibid. 1978. V. 43. P. 2544.
149. Петренко В. С., Гарницкая О. Г., Марков В. И.//Физиологически активные вещества. Киев: Наук. думка, 1982. № 14. С. 64.
150. *Koziara A., Zwierzak A.*//Tetrahedron. 1976. V. 32. P. 1649.
151. Пинчук А. М., Марковский Л. Н., Ковалевская Т. В.//Журн. общ. химии. 1969. Т. 39. С. 2594.
152. *Zwierzak A., Zawadzki S.*//Synthesis. 1971. P. 323.
153. *Zwierzak A., Koziara A.*//Tetrahedron. 1970. V. 26. P. 3521.
154. Марковский Л. Н., Пинчук А. М., Ковалевская Т. В.//Журн. общ. химии. 1970. Т. 40. С. 1011.
155. Пинчук А. М., Марковский Л. Н., Ковалевская Т. В.//Там же. 1969. Т. 39. С. 2142.
156. *Zawadzki S., Zwierzak A.*//Tetrahedron. 1973. V. 29. P. 315.
157. *Zwierzak A., Zawadzki S.*//Synthesis. 1972. P. 416.
158. *Zwierzak A.*//Ibid. 1975. P. 507.
159. *Zawadzki S., Zwierzak A.*//Tetrahedron. 1981. V. 37. P. 2675.
160. *Zwierzak A., Koziara A.*//Ibid. 1970. V. 26. P. 3527.
161. *Zwierzak A., Gajda T.*//Tetrahedron Lett. 1974. P. 3383.
162. *Gajda T., Zwierzak A.*//Tetrahedron. 1985. V. 41. P. 4953.
163. *Olejniczak B., Osowska K., Zwierzak A.*//Ibid. 1978. V. 34. P. 2051.
164. *Osowska-Pacowicka K., Zwierzak A.*//Ibid. 1985. V. 41. P. 4717.

165. Osowska K., Zwierzak A.//*Synthesis*. 1979. P. 577.
166. Zwierzak A., Brylikowska I.//*Ibid*. 1975. P. 712.
167. Zwierzak A., Osowska K.//*Angew. Chem*. 1976. B. 88. S. 302.
168. Zwierzak A., Osowska K.//*Angew. Chem. Intern. Ed. Engl*. 1976. B. 15. S. 302.
169. Мартынов А. В., Мирскова А. Н., Воронков М. Г. и др. А. с. 690013 СССР//Б. И. 1979. № 37.
170. Мирскова А. Н., Мартынов А. В., Калихман И. Д. и др.//*Журн. орган. химии*. 1979. Т. 15. С. 1834.
171. Мирскова А. Н., Мартынов А. В., Воронков М. Г.//Там же. 1980. Т. 16. С. 2076.
172. Мирскова А. Н., Мартынов А. В., Воронков М. Г.//Там же. 1982. Т. 18. С. 1555.
173. Мартынов А. В., Мирскова А. Н., Воронков М. Г.//Там же. 1984. Т. 20. С. 23.
174. Aloni R., Rajbenbach L. A., Harowitz A.//*J. Organometal. Chem*. 1979. V. 171. P. 155.
175. Schulz G., Kresze G.//*Angew. Chem. Intern. Ed*. 1962. B. 2. S. 736.
176. Albrecht R., Kresze G., Mlakar R.//*Chem. Ber*. 1964. S. 97. S. 483.
177. Kresze G., Wucherpfenning W.//*Angew. Chem*. 1967. B. 79. S. 109.
178. Kresze G., Albrecht R.//*Chem. Ber*. 1964. B. 97. S. 490.
179. Драч Б. С., Мартынюк А. П., Мисьякевич Г. Н., Лобанов О. П.//*Журн. орган. химии*. 1977. Т. 13. С. 1404.
180. Дроздова Т. И., Мирскова А. Н., Левковская Г. Г. и др.//Там же. 1988. Т. 24.
181. Мирскова А. Н., Левковская Г. Г., Дроздова Т. И., Воронков М. Г.//Тез. докл. III Всесоюз. конференции «Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов». Баку: Азнефтехим. 1981. С. 241.
182. Воронков М. Г., Мирскова А. Н.//*Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева*. 1985. Т. 30. С. 294.
183. Мирскова А. Н., Гогоберидзе И. Т., Левковская Г. Г., Воронков М. Г.//*Журн. орган. химии*. 1984. Т. 20. С. 2235.
184. Мирскова А. Н., Левковская Г. Г., Гогоберидзе И. Т. и др.//Там же. Т. 21. С. 269.
185. Мирскова А. Н., Левковская Г. Г., Воронков М. Г.//Там же. 1987. Т. 23. С. 1119.
186. Тарабан М. Б., Марьясова В. И., Лёшина Т. В. и др.//Там же. 1986. Т. 22. С. 925.
187. Мирскова А. Н., Дроздова Т. И., Левковская Г. Г. и др.//Там же. 1982. Т. 18.
188. Мирскова А. Н., Дроздова Т. И., Левковская Г. Г. и др.//*Химико-фармацевтический журн*. 1982. № 12. С. 71.
189. Мирскова А. Н., Гогоберидзе И. Т., Левковская Г. Г. и др.//*Журн. орган. химии*. 1984. Т. 20. С. 1502.
190. Мирскова А. Н., Левковская Г. Г., Брюзгин А. А. и др.//Там же. 1986. Т. 22. С. 377.
191. Мирскова А. Н., Гогоберидзе И. Т., Левковская Г. Г. и др.//Там же. 1983. Т. 19.
192. Гогоберидзе И. Т., Левковская Г. Г., Мирскова А. Н. и др.//Там же. 1985. Т. 21.
193. Гогоберидзе И. Т., Левковская Г. Г., Мирскова А. Н., Воронков М. Г.//Там же. 1984. Т. 20. С. 1110.
194. Оширов Ю. Д., Зарубина В. Н., Жовтый И. Ф. и др.//Современные аспекты профилактики зоонозных инфекций/Под ред. Голубинского Е. П. Иркутск: Изд-во Гос. научно-исслед. противочумного института. 1984. Ч. 1. С. 101.
195. Никифоров К. В., Гурылев Э. А., Мерцалова Ф. Ф. и др.//*Изв. АН СССР. Сер. хим*. 1968. С. 603.
196. Неклесова И. Д., Никифоров К. В., Кудрина М. А. и др.//*Физиологически активные вещества*. Киев: Наук. думка, 1980. № 12. С. 29.
197. Kay T., Rinja N.//*J. Chem. Soc. C*. 1968. P. 3011.
198. Мельников Н. Н., Новожилов К. В., Белан С. Р., Пылова Т. Н. *Справочник по пестицидам*. М.: Химия, 1985. С. 51, 156.
199. Дашевская Т. А., Черкасов В. М., Владимирцев И. Ф. и др.//*Физиологически активные вещества*. Киев: Наук. думка, 1973. № 5. С. 70.
200. Черкасов В. М., Дашевская Т. А.//*Укр. хим. журн*. 1966. Т. 32. С. 486.
201. Маковецкий П. С., Шатурский Я. П., Драч Б. С. и др.//*Научные труды Украинской с/х Академии*. 1975. Вып. 145. С. 118.
202. Schramm C. H. Пат. 3313747 США//С. А. 1967. V. 67, 12134.
203. Ashida K., Frisch K. C., Kardomenos P. Пат. 4066628 США//С. А. 1978. V. 88, 106204.
204. Koyata T., Narahara T. Пат. 79117598 Япония//С. А. V. 91, 212230.
205. Панкратов В. А., Френкель Ц. М., Файнлейб А. М.//*Успехи химии*. 1983. Т. 52.
206. Jackson L. K., Smart G. N., Wright G. F.//*J. Amer. Chem. Soc*. 1947. V. 69. P. 1539.
207. Пинчук А. М., Марковский Л. Н., Косинская И. М.//*Журн. общ. химии*. 1968. Т. 38.
208. Guillemin J. C., Denis J. M.//*Synthesis*. 1985. P. 1131.
209. Мочалин В. Б., Максимова Т. Н., Филенко Н. И. и др.//*Журн. орган. химии*. 1982. Т. 18. С. 1202.
210. Bachard C., Driguez H., Paton J. M. et al.//*J. Org. Chem*. 1974. V. 39. P. 3136.
211. Otsuki K., Takemura S., Okamoto K., Ueno Y.//*Chem. and Pharm. Bull. (Japan)*. 1969. V. 17. P. 528.
212. *Справочник. Промышленные хлорорганические продукты*/Под ред. Ошина Л. А. М.: Химия, 1978. С. 386, 407, 469.
213. Гречкин Н. П.//*Изв. АН СССР. ОХН*. 1957. С. 1053.
214. Петров К. А., Маклаев Ф. Л., Неймышева А. А., Близнюк Н. К.//*Журн. общ. химии*, 1960. Т. 30. С. 4060.
215. Zwierzak A., Koziara A.//*Angew. Chem*. 1968. B. 80. S. 285.
216. Марковский Л. Н., Пинчук А. М., Ковалевская Т. В.//*Журн. общ. химии*. 1970. Т. 40. С. 543.

Иркутский институт органической химии СО АН СССР