

Геминальные системы кислород – азот – галоген. Производные *N*-галогенгидроксиламинов

В.Ф.Рудченко, Р.Г.Костяновский

Институт химической физики им.Н.Н.Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина 4, факс (095) 938 – 2156

Проанализированы и обобщены литературные данные по синтезу и свойствам производных *N*-галогенгидроксиламинов.

Библиография — 123 ссылки.

Оглавление

I. Введение	203
II. <i>N</i> -Галоген- <i>O</i> -алкилгидроксиламины	204
III. <i>N</i> -Галоген- <i>N</i> , <i>O</i> -диалкилгидроксиламины	205
IV. <i>N</i> -Галоген- <i>N</i> -алкокси- <i>O</i> -алкилгидроксиламины	210
V. Производные <i>N</i> , <i>N</i> -дигалогенгидроксиламинов	210
VI. <i>N</i> -Галоген- <i>N</i> -алкоксиамиды	211
VII. Структура и стереохимия	214
VIII. Оптически активные циклические <i>N</i> -хлоргидроксиламины	215
IX. Заключение	216

I. Введение

Химия производных *N*-галогенгидроксиламинов начала развиваться сравнительно недавно, хотя первый их представитель — *N*-хлор-*N*-метокси-*n*-толуолсульфонамид описан еще в 1953 г.¹ *N*-Галоген-*N*,*O*-диалкилгидроксиламины — азотные аналоги α -галогенэфиров, которые широко применяются в органическом синтезе как высокоактивные алкилирующие реагенты.² Именно эта формальная аналогия привлекла наше внимание почти 20 лет назад. Она прекрасно «сработала». На основе производных *N*-хлоргидроксиламина простым нуклеофильным замещением хлора удалось синтезировать новые классы органических соединений: *N*-алкокси-*N*-*трет*-алкил-*O*-алкилгидроксиламины (нитрозоацетали),^{3,4} *N*,*N*-диалкокси-*O*-алкилгидроксиламины (триалкоксиамины, ортонитриты),⁵ *N*-алкокси-*O*-алкилгидроксиламины (NH-диалкоксиамины, ортоэфиры нитрозилгидрида),⁶ а окислением последних — стабильные диалкоксиаминовые радикалы⁷ и их димеры — тетра-

алкоксигидразины.^{7,8} Огромный синтетический потенциал производных *N*-галогенгидроксиламинов определяется также возможностью генерирования из них таких высоко-реакционноспособных интермедиатов, как *N*-алкоксинитрены,⁹ *N*-замещенные *N*-алкоксиаминовые радикалы^{7,10} и *N*-алкоксинитрениевые ионы.^{5,11} Так, внутримолекулярная циклизация *N*-хлор-*O*-алкилгидроксиаматов с участием ароматического заместителя в ацильном или алкоксильном фрагменте этих соединений, протекающая через промежуточные *N*-ацил-*N*-алкоксинитрениевые ионы, является общим методом синтеза целого ряда азотсодержащих гетероциклов.^{12–18}

Производные *N*-галогенгидроксиламинов представляют интерес и со стереохимической точки зрения, поскольку наличие двух σ -электроноакцепторных заместителей у атома азота обуславливает существенное повышение его конфигурационной стабильности.^{4,19–26} Благодаря этому удалось получить в оптически активной форме производные 2-хлор-1,2-оксазолидина^{19,20} и 2-хлороксазиридина^{24,25} с асимметрическим атомом азота. Синтезированные из *N*-хлор-*N*-*трет*-алкил-*O*-алкилгидроксиламинов несимметрично замещенные *N*-алкокси-*N*-*трет*-алкил-*O*-алкилгидроксиламины частично разделены на оптические антиподы — первые оптически активные соединения с асимметрическим атомом азота в открытой цепи.⁴

Отдельные аспекты химического поведения систем $O-N-Cl$ рассматривались в обзорах^{12,27–29}. В настоящем обзоре мы попытались обобщить все имеющиеся в настоящее время сведения по синтезу, свойствам и стереохимии производных *N*-галогенгидроксиламинов.

Сtereохимия и химические свойства геминальных систем кислород – азот – галоген определяются, в основном, стабилизирующим взаимодействием несвязывающей (n_p) орбитали атома кислорода с разрыхляющей σ^* -орбиталью связи $N-Hal$, которое в терминах валентных связей описывается как сверхсопряжение.

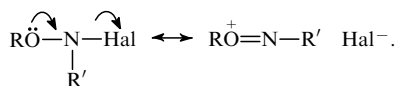
В.Ф.Рудченко. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии мутагенов и биорегуляторов ИХФ РАН. Телефон: 939 – 7566.

Область научных интересов: стереохимия соединений с асимметрическим атомом азота, химия новых типов органических соединений, содержащих структурные фрагменты кислород – азот – кислород или кислород – азот – галоген.

Р.Г.Костяновский. Доктор химических наук, профессор, заведующий той же лабораторией. Телефон: 939 – 7245.

Область научных интересов: органическая химия, стереохимия, асимметрический азот, спонтанное разделение антиподов, физические методы исследования органических соединений, биологически активные соединения.

Дата поступления 24 февраля 1997 г.



Согласно теории возмущения молекулярных орбиталей энергия $n-\sigma^*$ -стабилизации приблизительно пропорциональна перекрытию взаимодействующих орбиталей и обратно пропорциональна разнице их энергий.^{30,31} В результате $n-\sigma^*$ -взаимодействия кинетически дестабилизируется связь $\text{N}-\text{Hal}$, т.е. повышается ее склонность к диссоциации (кинетический аномальный эффект³²)† с образованием нитренового иона, стабилизированного за счет π -перекрытия между вакантной $2p_z$ -орбиталью атома N и занятой $2p_z$ -орбиталью соседнего атома O (рис. 1).^{4, 13–15, 33, 34}

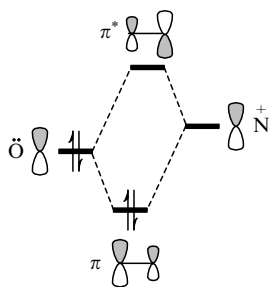
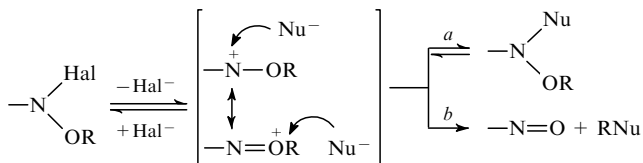


Рис. 1. Взаимодействие $2p_z$ -орбиталей азота и кислорода в алкоксинитрениевых ионах.

N -Алкоксинитрениевые (нитрений-оксониевые) ионы являются амбидентными катионами. Их реакции с нуклеофилами могут осуществляться по двум направлениям.^{5, 10, 35, 36}



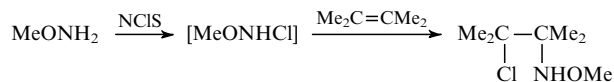
Присоединение нуклеофилов к нитрениевому центру (путь a) — это обратимая, орбитально-контролируемая реакция, которая реализуется для «мягких» нуклеофилов, обладающих высоколежащими высшими занятыми молекулярными орбиталями (ВЗМО), тогда как дезалкилирование оксониевого центра (путь b) — необратимая, контролируемая зарядом реакция, осуществляющаяся в случае «жестких» нуклеофилов, имеющих низколежащие ВЗМО.

Термическая стабильность и реакционная способность производных N -галогенгидроксиламинов сильно зависят от типа галогена. Первая снижается,^{13,37} а вторая возрастает с повышением акцепторной способности связи $\text{N}-\text{Hal}$. Эти свойства производных N -галогенгидроксиламинов в значительной степени зависят также от типа третьего заместителя у атома азота. Электронодонорные заместители, в еще большей степени способствующие ионизации связи $\text{N}-\text{Hal}$, снижают термическую устойчивость и повышают реакционную способность N -галогенгидроксиламинов. Так, если N -хлор- N -трет-алкил- O -алкилгидроксиламины⁴ — стабильные перегоняющиеся жидкости, то N -хлор- N -алокси- O -алкилгидроксиламины⁵ не удается зафиксировать с помощью спектроскопии ЯМР ^1H даже при -30°C . Электроноакцепторные заместители, наоборот, уменьшают поляризацию связи $\text{N}-\text{Hal}$, а иногда даже изменяют ее направление, что наблю-

дается в случае N -галоген- N -алоксизамещенных сульфонамидов^{1,38} и фосфамидов.³⁸

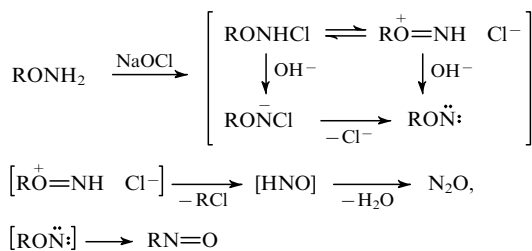
II. N -Галоген- O -алкилгидроксиламины

N -Галоген- O -алкилгидроксиламины неустойчивы и в чистом виде не выделены. Тем не менее N -хлор- O -метилгидроксиламин, генерируемый под действием N -хлорсукцинимиды на O -метилгидроксиламин, удалось вовлечь *in situ* в реакцию присоединения к тетраметилэтилену.³⁹



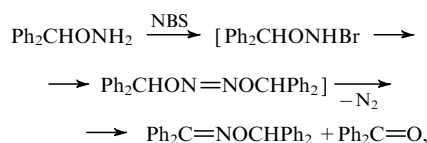
NCIS — N -хлорсукцинимид.

Обнаружено два направления превращения N -хлор- O -трет-алкилгидроксиламинов, которые в слабощелочных растворах образуют N_2O , а в сильнощелочных (6 N или 8 N NaOH) — нитрозоалканы.⁴⁰ Предполагается, что N_2O является продуктом распада нитрозилгидрида, образующегося при дезалкилировании промежуточных нитрений-оксониевых ионов. Нитрозосоединения получаются в результате 1,2-перегруппировки алкоксинитренов,^{41,42} которые могут быть генерированы из N -хлор- O -алкилгидроксиламинов путем 1,1-элиминирования⁴⁰ или депротонирования N -алкоксинитрениевых ионов.³⁵



$\text{R} = \text{Bu}^t, \text{Me}_2\text{EtC}$.

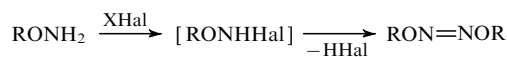
Предполагается, что продукты моногалогенирования O -(дифенилметил)гидроксиламина⁴³ и 1,2-бис(аминоокси)-этана⁴⁴ образуются в основном при распаде промежуточных гипонитритов до N_2 и алкоксирадикалов, в свою очередь диспропорционирующих до альдегида (или кетона) и спирта.



NBS — N -бромсукцинимид;



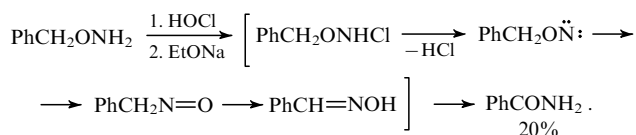
В некоторых случаях гипонитриты являются конечными продуктами моногалогенирования O -алкилгидроксиламинов.^{45,46}



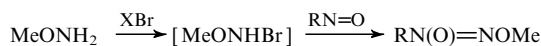
$\text{R} = \text{Et}, \text{Bu}^t$; $\text{XHal} = \text{Br}_2, \text{NaOCl}$, хлорамин-Т.

Один из возможных путей образования гипонитритов в этой реакции — распад N -галоген- O -алкилгидроксиламинов до алкоксинитренов с последующей их димеризацией.⁴³ Промежуточное образование бензилоксинитрена предполагается⁴ в реакции хлорирования O -бензилгидроксиламина.⁴⁷

† Структурные следствия $n-\sigma^*$ -взаимодействия рассмотрены в разделе VII.

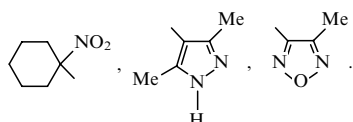


Бромирование *O*-метилгидроксиламина в присутствии *C*-нитрозосоединений приводит к диазеноксидам с выходами 5–20%.⁹



XBr = Br₂, NBS;

R = Me₂(NO₂)C, MeO₂CCMe₂, Ph, 2,4-(NO₂)₂C₆H₃,

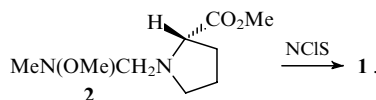
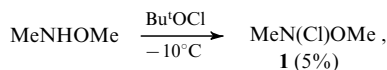


III. *N*-Галоген-*N,O*-диалкилгидроксиламины

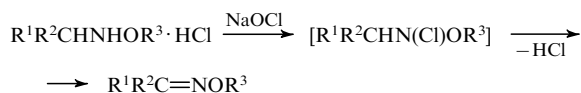
Этот тип соединений изучен наиболее детально. Разработаны методы синтеза ациклических и циклических *N*-хлор-, *N*-бром- и *N*-фторпроизводных, а также исследованы их химические свойства.

1. Получение

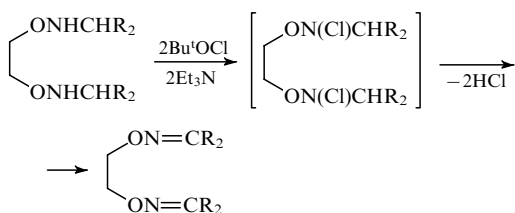
Простейший представитель ациклических *N*-хлор-*N,O*-диалкилгидроксиламинов — *N*-хлор-*N,O*-диметилгидроксиламин (**1**) получен хлорированием *N,O*-диметилгидроксиламина⁴⁸ или расщеплением аминаля **2** под действием *N*-хлорсукцинимиды.⁴



Соединение **1** выдерживает перегонку в вакууме (т.кип. 35°C при 200 мм рт. ст.). Оно охарактеризовано спектральными методами.^{4, 48, 49} Однако попытки синтезировать другие *N*-хлор-*N,O*-диалкилгидроксиламины, содержащие α-атом водорода в заместителе при атоме азота, оказались безуспешными.^{50, 51} Эти соединения являются термически неустойчивыми и легко дегидрохлорируются до *O*-эфиров оксимов.

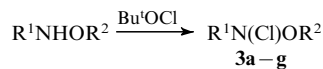


R¹ = Me, Et; R² = H, Et; R³ = Et, Me.



R = H, Me.

Напротив, *N*-хлор-*N*-*mpem*-алкил-*O*-алкилгидроксиламины **3a–g**, у которых исключена возможность такого дегидрохлорирования, термически стабильны в обычных условиях. Они получены хлорированием соответствующих гидроксиламинов^{4, 48, 52–57} или расщеплением *N*-метокси-*N*-*mpem*-алкил-*O*-метилгидроксиламина (**4**) под действием хлорангидридов кислот или триметилхлорсилана.^{58, 59}

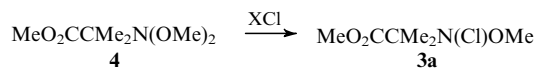


R¹ = MeO₂CCMe₂; R² = Me (**a**), Prⁱ (**b**);

R¹ = MeO₂CCH₂CM₂; R² = Me (**c**), Prⁱ (**d**), PhCH₂ (**e**);

R¹ = MeO₂CC(CF₃)Me; R² = Me (**f**);

R¹ = (EtO₂C)₂CHCM₂; R² = Me (**g**).



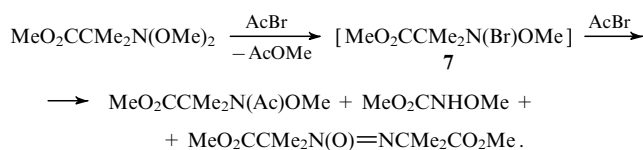
XCl = AcCl, CF₃COCl, SOCl₂, Me₃SiCl.

Соединение **3a** в чистом виде разлагается за 12 ч при 20°C.⁴ Соединение **3c** перегоняется в вакууме и не изменяется в растворе (CCl₄) в течение месяца.⁴

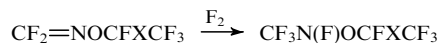
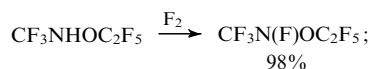
Единственный известный ациклический *N*-бром-*N,O*-диалкилгидроксиламин **6** синтезирован бромированием *O*-эфира оксима **5** в присутствии CsF.⁶⁰



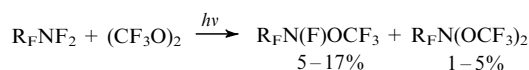
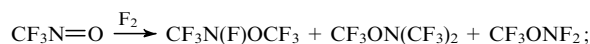
Попытка получения *N*-бром-*N*-*mpem*-алкил-*O*-метилгидроксиламина **7** оказалась безуспешной из-за его неустойчивости и дальнейших превращений в условиях реакции.⁵⁹



Известны ациклические фторированные *N*-фтор-*N,O*-диалкилгидроксиламины, синтезированные фторированием соответствующих NH-гидроксиламинов,⁶¹ *O*-эфиров оксимов⁶⁰ или трифторнитрозометана,⁶² а также фотохимической реакцией *N,N*-дифторамина с трифторметилпероксидом.⁶³



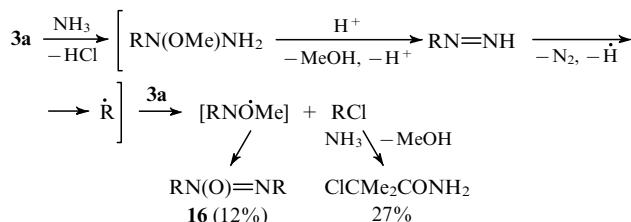
X = H (87%), Cl (62%);



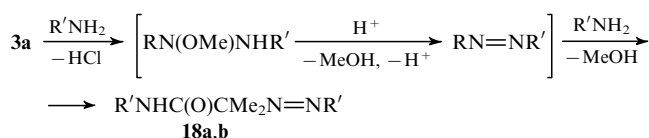
R_F = CF₃, C₃F₇.

Помимо рассмотренных выше ациклических *N*-галоген-*N,O*-диалкилгидроксиламинов описан также ряд их циклических аналогов. 2-Галогеноксазиридины **8a–e** и **9a,d** получены двумя путями: галогенированием соответствующих NH-оксазиридинов и окислением *N*-хлормина **10**.^{24, 25, 64, 65}

взаимодействии соединения **3a** с NH_3 получен амид α -хлор-изомасляной кислоты и диазеноксид **16**.⁷⁰ Этот результат объясняется расщеплением промежуточного производного *N*-метоксигидразина до NH -диазена, который гомолитически распадается до *трет*-алкильного радикала. Реакция последнего с исходным соединением **3a** и аммонолиз приводят к конечным продуктам.

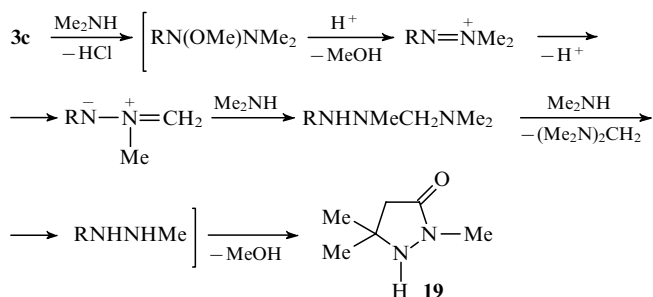

$$R = \text{MeO}_2\text{CCMe}_2.$$

В соответствии с этой схемой реакции **3a** с первичными аминами приводят к несимметричным диаzenам **18a,b**.⁷⁰

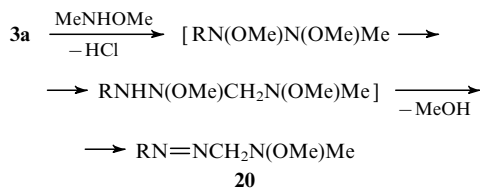


R = MeO₂CCMe₂; R' = Me (**18a**, 99%), Et (**18b**, 93%).

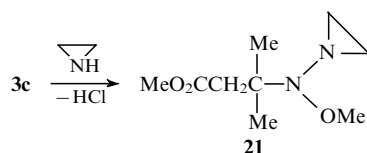
В реакции соединения **3с** с диметиламином получен пиразолидон **19** с выходом 68%.⁷⁰ Предложена схема его образования, включающая расщепление промежуточного производного *N*-метоксигидразина до диазениевой соли, которая далее претерпевает характерный распад с выбросом α -протона и генерированием цвиттер-иона. Последний присоединяет диметиламин с образованием несимметричного аминаля, диспропорционирующего до бис(диметиламино)метана и соответствующего гидразина, циклизация которого и приводит к конечному продукту реакции.


$$R = \text{MeO}_2\text{CCH}_2\text{CMe}_2.$$

При взаимодействии соединения **3a** с менее основным *N,O*-диметилгидроксиламином аминаль, получающийся по аналогичной схеме, не диспропорционирует, а отщепляет MeOH, что приводит к диазему **20** с выходом 42%.⁷⁰

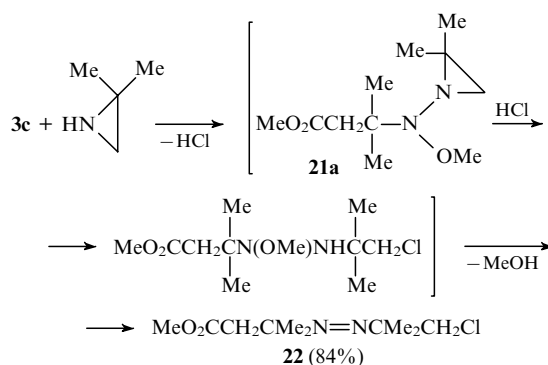

$$R = \text{MeO}_2\text{CCMe}_2.$$

В реакции соединения **3c** с этиленимином удалось с выходом 70% получить продукт нуклеофильного замещения хлора — стабильное производное азиридина **21**, содержащее фрагмент *N*-метоксигидразина.⁷⁰



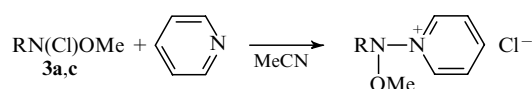
Неустойчивость производных *N*-метоксигидразина⁷⁰ связана с легкостью расщепления в них связи N—O, причиной которой является вицинальное орбитальное взаимодействие $n_{\text{N}(1)}-\sigma_{\text{N-O}}^*$. В азиридине **21** это взаимодействие ослаблено из-за низкого положительного мезомерного эффекта этилениминного атома азота, что и обуславливает стабильность этого соединения.

Однако реакция соединения **3с** с 2,2-диметилэтиленимином в тех же условиях приводит к ациклическому продукту **22**.⁷⁰



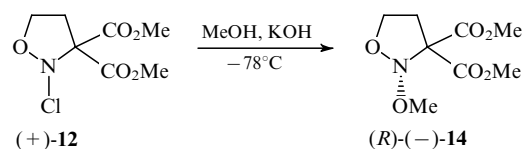
Предполагается, что бо́льшая основность 2,2-диметилэтиленими́на по сравнению с этиленими́ном является причиной раскрытия азиридинового цикла первоначально образующегося продукта нуклеофильного замещения хлора **21a** под действием HCl по механизму S_N2 .

При взаимодействии соединений **3a,c** с пиридином также происходит нуклеофильное замещение хлора.⁷⁰


$$R = \text{MeO}_2\text{CCMe}_2, \text{MeO}_2\text{CCH}_2\text{CMe}_2.$$

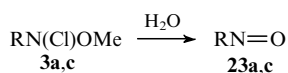
На основе кинетических исследований сделан вывод о S_N2 -механизме этой реакции.²⁰

Показано, что метанолиз оптически активного 2-хлор-1,2-оксазолидина (+)-**12** (его синтез описан в разделе VIII) осуществляется с сохранением оптической активности и приводит к 2-метокси-1,2-оксазолидину (*R*)-(-)-**14** с оптической чистотой около 3%.^{19,20} Однако в связи с тем, что оптическая чистота и абсолютная конфигурация исходного (+)-**12** неизвестны, нельзя сделать однозначного вывода о механизме этой реакции.



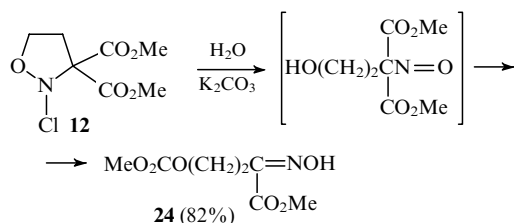
б. Образование С-нитрозосоединений

С-Нитрозосоединения **23a,c** получены при гидролизе *N*-хлор-*N*-трет-алкил-*O*-метилгидроксиламинов **3a,c** в присутствии K_2CO_3 ^{10, 71} или $SbCl_5$.⁷¹

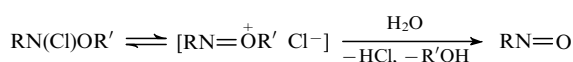


R = MeO₂CCMe₂ (**23a**, 88%), MeO₂CCH₂CMMe₂ (**23c**, 91%).

Гидролиз 2-хлор-1,2-оксазолидина **12** также осуществляется с образованием нитрозоалкана. Однако последний неустойчив и перегруппировывается в оксим **24** в результате миграции метоксикарбонильной группы от атома С к атому О.⁵⁷

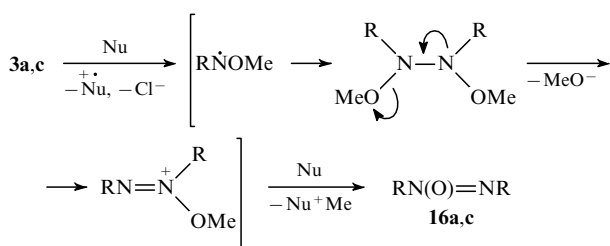


Предполагается, что эти реакции протекают через образование промежуточных нитрен-оксониевых ионов. Вода является жестким нуклеофилом, поэтому в соответствии с общими принципами, изложенными в разделе I, она взаимодействует с этими ионами, дезалкилируя оксониевый центр.¹⁰



в. Окислительно-восстановительные реакции

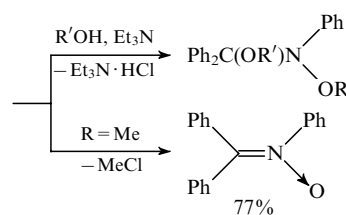
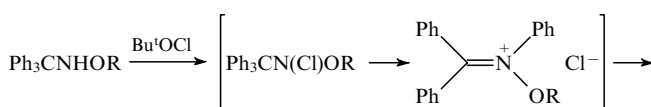
В реакциях *N*-хлор-*N*-трет-алкил-*O*-метилгидроксиламинов **3a,c** с пространственно-затрудненными спиртами⁴ в присутствии Et₃N, с пространственно-затрудненными аминами (Et₃N, Et₂NH),¹⁰ с реактивом Гриньяра,¹⁰ трифенилфосфином¹⁰ и этилтиолятом натрия¹⁰ нуклеофильное замещение хлора частично или полностью подавляется конкурентной окислительно-восстановительной реакцией. Она приводит к *N*-замещенным *N*-метоксиаминильным радикалам, в результате димеризации которых образуются неустойчивые производные 1,2-диметоксигидразина. Распад последних дает конечные продукты — диазенокислы **16a,c**.



R = MeO₂CCMe₂ (**a**), MeO₂CCH₂CMMe₂ (**c**).

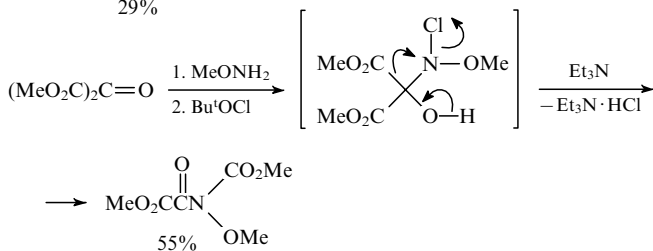
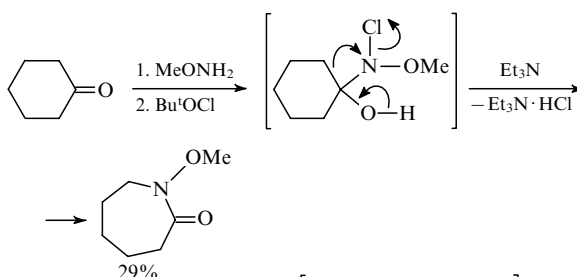
г. 1,2-Перегруппировки

1,2-Перегруппировка с миграцией фенильной группы к электронодефицитному атому азота является доминирующим направлением превращения *N*-хлор-*N*-трифенилметил-*O*-алкилгидроксиламинов в условиях их алкоголиза. Эта перегруппировка спонтанно осуществляется даже в отсутствие внешнего нуклеофила.¹¹



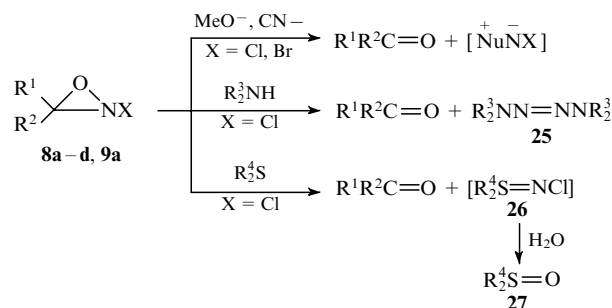
R = Me, MeO₂CCMe₂; R' = Me, Et.

1,2-Перегруппировка с миграцией алкильной или метоксикарбонильной группы от атома углерода к атому азота обнаружена при хлорировании аддуктов MeONH₂ с циклогексаном или эфиром мезоксалево-й кислоты. Продукты перегруппировки выделены после обработки Et₃N.¹¹

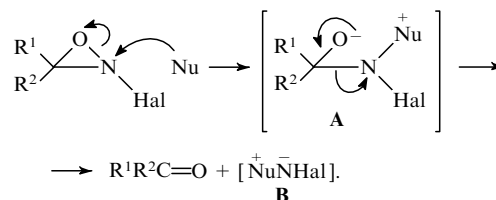


Механизм этих перегруппировок не изучался, однако предполагается, что они осуществляются с участием промежуточных нитрен-оксониевых ионов.

2-Галогеноксиридины **8** и **9**, в отличие от *N*-хлор-*N*,*O*-диалкилгидроксиламинов, характеризуются пониженной реакционной способностью по отношению к нуклеофилам. Кроме того, в их реакциях с такими нуклеофилами, как MeO⁻, Me₂NH, морфолин, диметил- и диизопропилсульфид, осуществляется нуклеофильное замещение кислорода, а не хлора, т.е. при атаке нуклеофила на атом азота уходящей группой является кислородсодержащий анион.⁶⁵



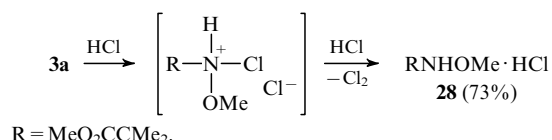
R¹ = R² = Me (**a**); R¹ = Me, R² = Et (**b**); R¹ = R² = Bu^t (**c**); R¹, R² = (CH₂)₅ (**d**); R³ = Me₂, (CH₂)₂O(CH₂)₂; R⁴ = Me, Prⁱ.



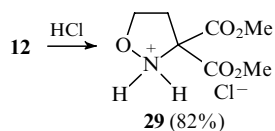
Образующийся при этом интермедиат **A** распадается на соответствующий кетон и замещенный *N*-галогенамин **B**. Последний в реакциях с аминами превращается в тетразен **25** (по-видимому, через диазениевую соль и *N*-аминонитрен), а при взаимодействии с диалкилсульфидами дает *N*-хлорсульфимины **26**. Образование сульфоксидов **27** в реакциях **8a,d** с диалкилсульфидами объясняется гидролизом *N*-хлорсульфиминов **26**.

3. Другие реакции

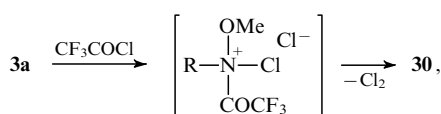
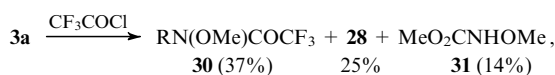
N-Хлор-*N*-*трет*-алкил-*O*-метилгидроксиламин **3a**⁵⁹ и оксазолидин **12**²⁰ взаимодействуют с газообразным HCl с образованием соответствующих хлоргидратов **28** и **29**.



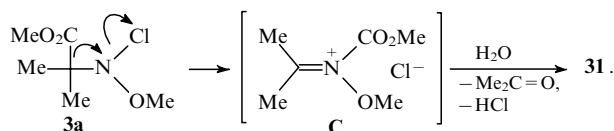
R = MeO₂CCMe₂.



Реакция соединения **3a** с CF₃COCl приводит к *N*-метокситрифторацетамиду **30**, хлоргидрату **28** и *N*-метоксиретиану **31**.⁵⁹



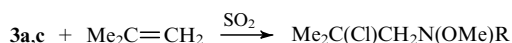
R = MeO₂CCMe₂.



Предполагается, что трифторацетамид **30** является продуктом разложения промежуточно образующейся *N*-хлор-*N*-метокси-*N*-трифторацетиламмониевой соли. *N*-Метоксиретиан **31** образуется в результате 1,2-перегруппировки соединения **3a**, сопровождающейся миграцией метоксикарбонильной группы, и последующего гидролиза интермедиата **C** под действием следов влаги. Выделяющийся при этом HCl взаимодействует с исходным соединением **3a** по рассмотренной выше схеме, давая хлоргидрат **28**.

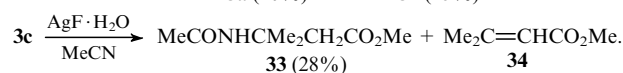
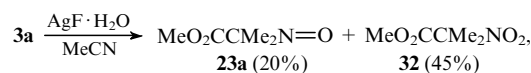
1,2-Перегруппировка соединения **3a** протекает также при обработке его реагентами, способствующими ионизации или гетеролизу связи N—Cl, такими как SO₂ или BF₃·Et₂O.⁵⁹

Именно поэтому SO₂ инициирует присоединение *N*-хлор-*N*,*O*-диалкилгидроксиламинов **3a,c** к изобутилену.⁵⁵

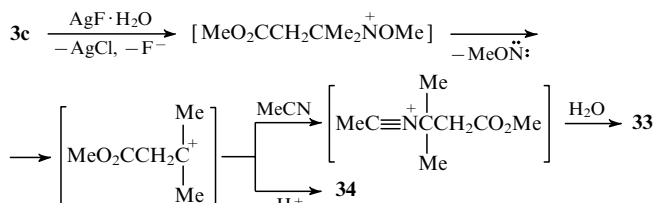


R = MeO₂CCMe₂, MeO₂CCH₂CMe₂.

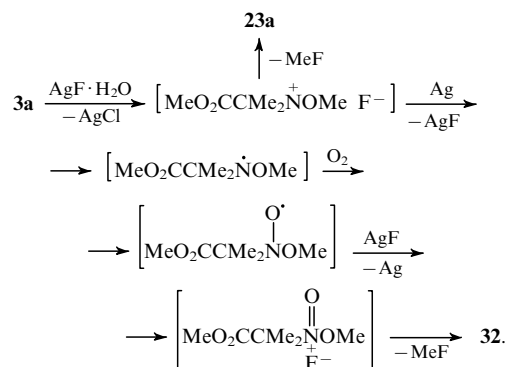
Взаимодействие соединений **3a** и **3c** с AgF·H₂O в MeCN происходит по разным направлениям, что определяется природой алкильного заместителя при атоме азота.¹⁰



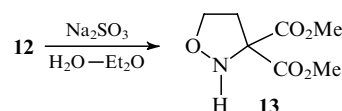
Предполагается,¹⁰ что в случае соединения **3c** реакция осуществляется путем элиминирования метоксинитрена из промежуточного нитрениевого иона с образованием *трет*-алкильного катиона, который реагирует с ацетонитрилом по Риттеру или стабилизируется путем депротонирования.



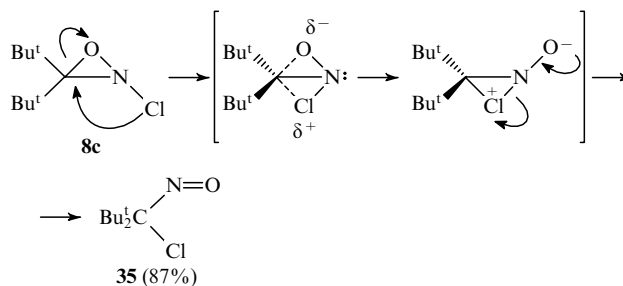
В случае соединения **3a** это превращение не реализуется из-за меньшей стабильности соответствующего *трет*-алкильного катиона, поэтому доминирующим становится окислительно-восстановительный процесс.¹⁰



2-Хлороксазолидин **12** восстанавливается под действием Na₂SO₃ до 1,2-оксазолидина **13** с выходом 67%.²⁰



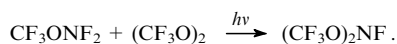
Обнаружено, что пространственно-затрудненный 2-хлороксазиридин **8c**, в отличие от незатрудненных оксазиридинов **8a,b,d**, перегруппировывается в α-хлорнитрозоалкан **35**. Перегруппировка соединения **8c** в чистом виде при 0°C проходит медленно, а в CDCl₃ при 60°C — за 15–20 мин.^{64,65} Предполагается,⁶⁵ что она осуществляется путем внутримолекулярной атаки атома хлора атома углерода оксазиридинового цикла.



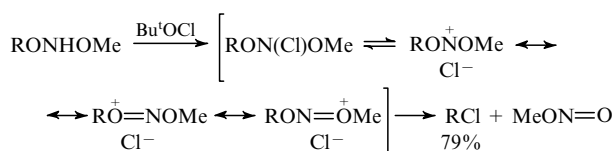
При фотолизе 2-хлороксазиридина **8с** методом ЭПР зарегистрирован соответствующий оксазиридинильный радикал.⁷²

IV. *N*-Галоген-*N*-алкокси-*O*-алкилгидроксиламины

Единственное *N*-фторпроизводное *N*-алкокси-*O*-алкилгидроксиламина получено с выходом 3% фотохимической реакцией *N,N*-дифтор-*O*-трифторметилгидроксиламина с трифторметилпероксидом.⁶³



N-Бром- и *N*-иодпроизводные *N*-алкокси-*O*-алкилгидроксиламинов неизвестны. *N*-Хлорпроизводные термически нестабильны, что обусловлено легким гетеролизом связи N—Cl с образованием резонансно-стабилизированных диалкоксинитрениевых ионов, подвергающихся необратимому дезалкилированию под действием внутреннего нуклеофила — аниона хлора. Так, хлорирование *N*-бензилокси-*O*-метилгидроксиламина под действием Bu⁺OCl приводит к бензилхлориду и метилнитриту — продуктам распада промежуточного *N*-хлор-*N*-бензилокси-*O*-метилгидроксиламина, который не удалось зафиксировать по спектрам ЯМР ¹H даже при –30°C.⁵



R = PhCH₂.

Тем не менее, *N*-хлор-*N*-метокси-*O*-метилгидроксиламин удалось вовлечь *in situ* в ряд реакций. Показано, что он, в отличие от *N*-хлор-*N,O*-диалкилгидроксиламинов (раздел III), выступает в реакциях с Me₃N и пиридином в качестве метилирующего, а не аминирующего реагента.⁵



Nu = Me₃N, Py.

Такое различие в поведении *N*-хлор-*N,O*-диалкилгидроксиламинов и *N*-хлор-*N*-алкокси-*O*-алкилгидроксиламинов в рассмотренных реакциях объясняется⁵ большей «жесткостью» азотного электрофильного центра в последних, в связи с чем орбитально-контролируемое присоединение нуклеофилов к нитрениевому центру для них возможно только в случае очень «мягких» нуклеофилов, обладающих высоколежащими ВЗМО. Подобное различие в свойствах отмечается также для моноалкокси- и диалкоксикарбениевых катионов.⁷³

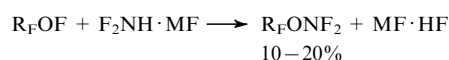
В соответствии с этим, нуклеофильное замещение хлора в *N*-хлор-*N*-алкокси-*O*-алкилгидроксиламинах осуществляется под действием метилата натрия с образованием триалкоксиаминов **36a,b**.^{5,74}



R = Me (**36a**, 64%), Et (**36b**, 50%); DME — диметоксиэтан.

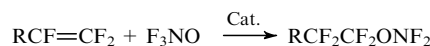
V. Производные *N,N*-дигалогенгидроксиламинов

Единственными известными соединениями этого типа являются производные *N,N*-дифторгидроксиламина. Данные до 1976 г. по синтезу и свойствам соединений общей формулы XONF₂, где X = CF₃, C₂F₅, Cl(CF₂)₂, FOCH₂, F₂NOCH₂, (CF₃)₂N, FCO₂, FSO₂, SF₅, обобщены в обзорах^{27,28}. Позднее разработан метод синтеза *N,N*-дифтор-*O*-перфторалкилгидроксиламинов реакцией перфторалкилгипофторитов с комплексами дифторамина — фторид щелочного металла.⁷⁵

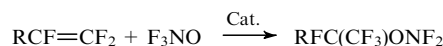


R_F = CF₃, iso-C₃F₇, FOCF₂; MF = KF, RbF, KF — NaF.

Производные *N,N*-дифторгидроксиламина получены также в результате взаимодействия оксида трифторамина с фторолефинами в присутствии кислот Льюиса (BF₃, AsF₅, SbF₅).^{76,77}

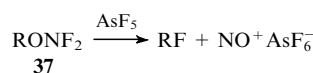


R = F, Cl, Br, C₂F₅O, C₃F₇OCF(CF₃)CF₂O;



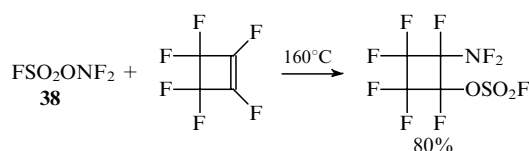
R = CF₃, C₃F₁₁, SF₅, FCO.

N,N-Дифторгидроксиламины **37** расщепляются под действием AsF₅ с образованием FNO, который выделяется в виде соли нитрозония.⁷⁸

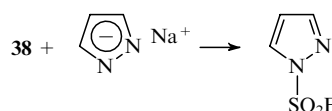


R = CF₃, SF₅.

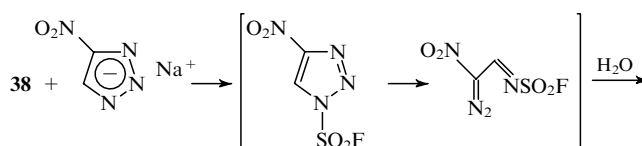
O-Фторсульфонил-*N,N*-дифторгидроксиламин (**38**) в реакции с перфторциклобутеном выступает в качестве псевдогалогена.⁷⁹

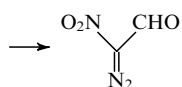


Его взаимодействие с этилнитрамино, этилендинитрамино и солями азолов (имидазолов, пиразолов, триазолов) приводит к продуктам *N*-фторсульфонилирования.⁸⁰ В качестве примера приведена реакция соединения **38** с натривой солью пиразола.⁸⁰



Реакция соединения **38** с солью 4-нитротриазола сопровождается раскрытием гетероциклического кольца. Последующий гидролиз дает формилнитродиазометан с выходом 36%.⁸⁰



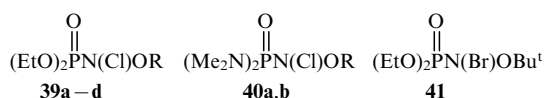


VI. *N*-Галоген-*N*-алкоксиамиды

Как отмечалось выше, характерным свойством систем, содержащих триаду O—N—Hal, является поляризация связи N—Hal в сторону галогена, обеспечивающая его анионную подвижность. При наличии электроноакцепторного заместителя при атоме азота поляризация связи N—Hal уменьшается или даже обращается, что оказывает существенное влияние на свойства этих систем.

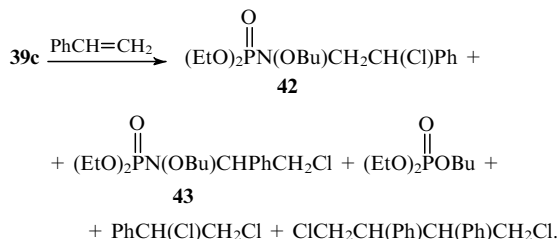
1. *N*-Галоген-*N*-алкоксифосфамиды

N-Галоген-*N*-алкоксифосфамиды **39**,⁸¹ **40**³⁸ и **41**⁸² получены галогенированием соответствующих NH-амидов.

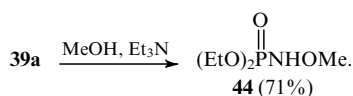


R = Me (a), PhCH₂ (b), Bu (c), Et (d).

Соединения **39a–d** стабильны в бензольном растворе (выдерживают кипячение в течение нескольких часов), однако в чистом виде при 0–5°C разлагаются за 2 дня. Они дают типичную реакцию на «положительный хлор».⁸¹ При соединении фосфатамида **39c** к стиролу осуществляется по радикальному механизму нерегииоспецифично с образованием аддуктов **42** и **43**, а также ряда других продуктов.⁸¹



Попытки нуклеофильного замещения атома хлора в *N*-хлор-*N*-алкоксифосфамидах **39a** и **40a** оказались безуспешными. Они реагируют с MeONa в MeOH по фосфорильной группе с отщеплением псевдогалогенидного фрагмента — N(Cl)OMe.³⁸ Соединение **39a** в реакции с MeOH в присутствии Et₃N дает амид **44**.³⁸



При фотолизе раствора *N*-бром-*N*-трет-бутоксифосфамида **41** в циклопропане при –100°C методом ЭПР зарегистрировано образование радикала (EtO)₂P(O)NOBu^t (**45**).⁸²

2. *N*-Галоген-*N*-алкоксисульфонамиды

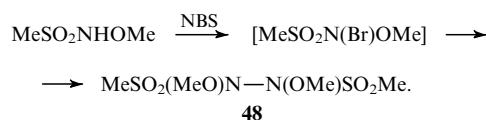
Описаны *N*-галоген-*N*-алкоксисульфонамиды **46a–e**^{1, 38, 83} и **47**.^{84, 85}



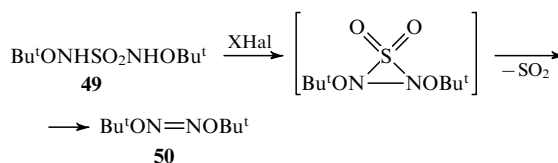
R = Me, R' = Me (a), MeSO₂ (b);
R = 4-MeC₆H₄, R' = Me (c);
R = Me₂N, R' = PhCH₂ (d);
R = 2,6-Me₂-4-Bu^tC₆H₂, R' = Bu^t (e).

R = Me, Me₂N, 4-O₂NC₆H₄,
R' = Bu^t; R = 4-MeC₆H₄,
R' = Me, Et, Prⁱ, Bu^t, PhCH₂;
R = 2,6-Me₂-4-Bu^tC₆H₂,
R' = Me, Bu^t, PhCH₂.

Попытка получения *N*-бромированного аналога соединения **46a** привела к производному 1,2-диметоксигидразина **48**.⁸³

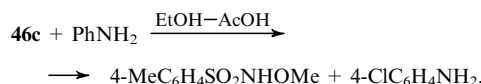


Галогенирование соединения **49** дает гипонитрит **50**; по-видимому, в качестве промежуточного продукта образуется тиадизириндиоксид.^{46, 86}



XHal = NaOCl, NaOBr, хлорамин-T.

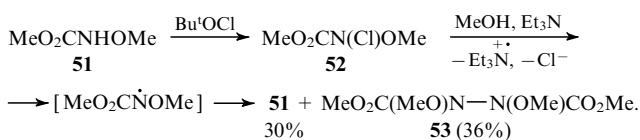
N-Галоген-*N*-алкоксисульфонамиды **46a,b,d** проявляют хлорирующие свойства по отношению к H₂O и MeOH, превращаясь при этом в соответствующие NH-амиды.^{38, 83} Соединение **46c** хлорирует анилин в ароматическое ядро.¹



При фотолизе растворов *N*-бром-*N*-алкоксисульфонамидов **47** в CFCl₃ или в смеси CFCl₃ с CH₂Cl₂ при –30 ÷ –60°C методом ЭПР зарегистрировано образование соответствующих *N*-алкоксисульфонамидильных радикалов.^{84, 85}

3. *N*-Галоген-*N*-алкоксикарбаматы

Единственное известное соединение этого типа — *N*-хлор-*N*-метоксиуретилан (**52**) — получено хлорированием *N*-метоксиуретилана (**51**). Он перегоняется в вакууме без разложения, а под действием MeOH и Et₃N дает исходное соединение **51** и производное гидразина **53**.^{87, 88}

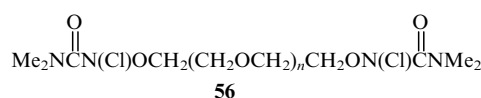


4. *N*-Хлор-*N*-алкоксимочевины

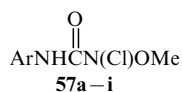
N-Хлор-*N*-алкоксимочевины **54**,^{89, 90} **55a–h**,^{38, 91, 92} **56**^{8, 93, 94} и **57a–i**⁹⁵ синтезированы хлорированием соответствующих NH-мочевин действием Bu^tOCl.



R = Me, R' = Me, PhCH₂; R = Me (a), Bu^t (b), CH₂=CHCH₂ (c),
R = Et, R' = Me. PhCH₂ (d), MeO₂CCH₂ (e),
MeO₂CCH₂CH₂ (f), MeO₂CCMe₂ (g),
HOCH₂CMe₂ (h).

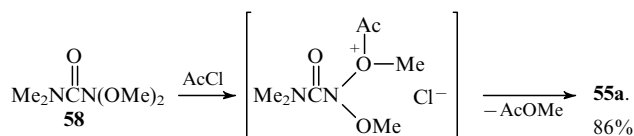


n = 0, 2, 3.

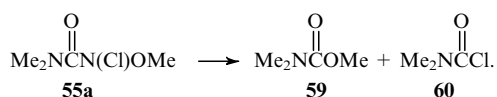


Ar = Ph (**a**), 4-ClC₆H₄ (**b**), 4-O₂NC₆H₄ (**c**), 4-MeC₆H₄ (**d**), 4-CNC₆H₄ (**e**), 4-MeSO₂C₆H₄ (**f**), 3-F₃CC₆H₄ (**g**), 3,4-Cl₂C₆H₃ (**h**), 2,6-Me₂C₆H₃ (**i**).

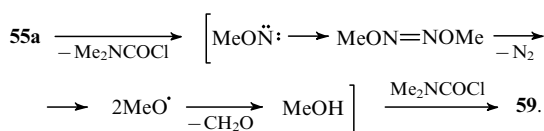
Соединение **55a** получено также расщеплением *N,N*-диметоксимочевины **58** под действием хлористого ацетила.⁹⁶



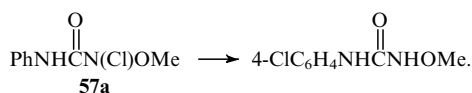
N-Хлор-*N*-алкоксимочевины **54**, **55a-h** и **56** — неперегоняющиеся жидкости или кристаллические продукты, стабильные в обычных условиях. Соединение **55a** в CCl₄ при комнатной температуре полностью распадается за 25 сут с образованием *N,N*-диметилуретилана (**59**) и *N,N*-диметилкарбамоилхлорида (**60**) в соотношении 1 : 1.³⁸



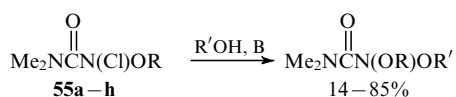
Предполагается, что карбамоилхлорид **60** получается в результате согласованной перегруппировки с миграцией хлора к карбонильной группе и выбросом метоксинитрена (HERON-перегруппировка).⁹⁷ Движущая сила этой миграции — орбитальное взаимодействие $n_{\text{O}} - \sigma_{\text{N}-\text{Cl}}^*$ в структурном фрагменте O—N—Cl. *N,N*-Диметилуретилан (**59**) образуется при взаимодействии *N,N*-диметилкарбамоилхлорида с MeOH — одним из продуктов распада промежуточного метоксинитрена — по следующей схеме:³⁸



Среди *N*-хлор-*N*-метоксимочевин **57a-i** термически устойчивы в обычных условиях только соединения с электроноакцепторными заместителями в арильной группе. Соединение **57a** изомеризуется при комнатной температуре с образованием *N*-метокси-*N'*-(4-хлорфенил)мочевины.⁹⁵



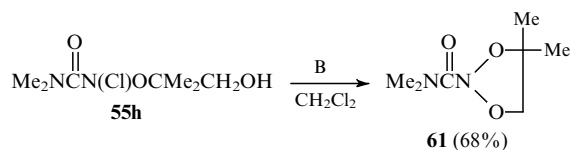
N-Хлор-*N*-алкоксимочевины легко вступают в реакции нуклеофильного замещения хлора, поскольку карбамоильная группа в них не оказывает существенного влияния на поляризацию связи N—Cl. Этим же объясняется сходство химических свойств *N*-хлор-*N*-алкоксимочевин и *N*-хлор-*N,O*-диалкилгидроксиламинов (см. раздел III). Так, *N*-хлор-*N*-алкоксимочевины **54–56** реагируют со спиртами и гликолями в присутствии оснований с образованием *N,N*-диалкоксимочевин.^{8, 38, 89–94} Например, такие реакции описаны для соединений **55a–h**.³⁸



B = R'ONa, коллидин, NaOAc;

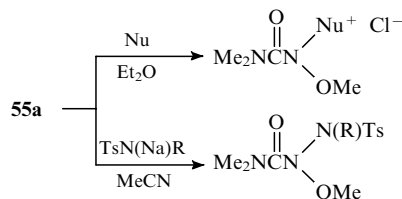
R' = Me, Et, Buⁱ, CH₂=CHCH₂, CF₃CH₂, HO(CH₂)₂.

Внутримолекулярная циклизация *N*-хлор-*N*-алкоксимочевины **55h** дает 1,3,2-диоксазолидин **61**.⁹⁸

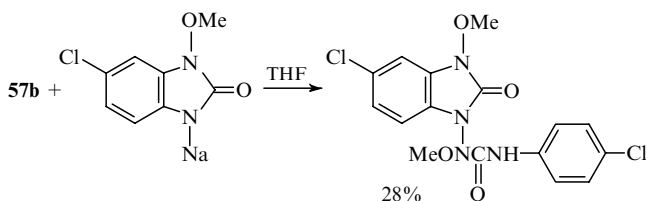


B — коллидин.

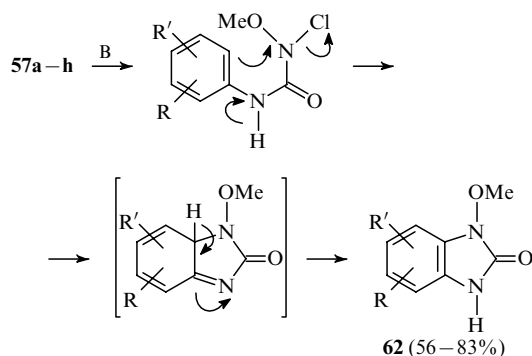
Продукты нуклеофильного замещения хлора в *N*-хлор-*N*-метоксимочевины **55a** и **57b** получены также в реакциях с другими нуклеофильными реагентами.^{95, 99}



Nu = Me₃N, Py; R = Me, Ph.

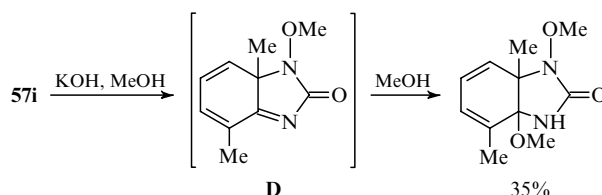


Под действием оснований *N*-хлор-*N*-метоксимочевины **57a–h** циклизуются в 1-метокси-2-бензимидазолиноны **62**.⁹⁵

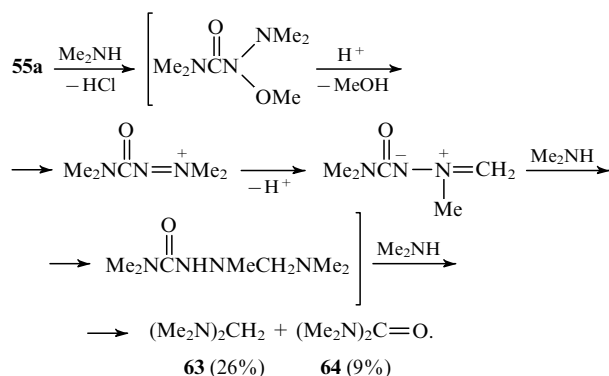


B = BuⁱOK, NaH.

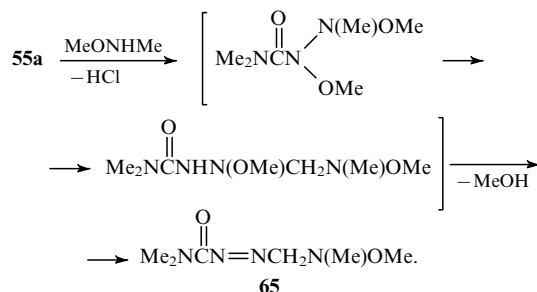
Образование неароматического интермедиата **D** в процессе циклизации соединения **57i** доказано выделением его аддукта с MeOH.⁹⁵



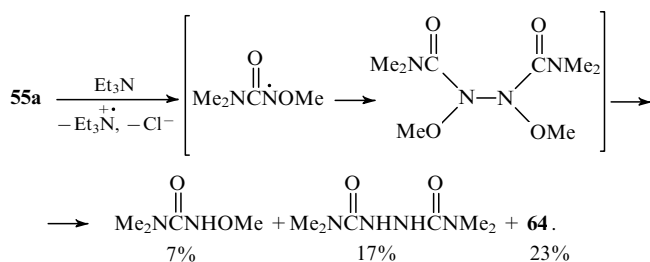
Взаимодействие *N*-хлор-*N*-метоксимочевины **55a** с Me₂NH приводит к бис(диметиламино)метану (**63**) и мочеvine **64**,⁹⁹ образующимся по схеме, аналогичной рассмотренной ранее в разделе III для реакции *N*-хлор-*N*-трет-алкил-*O*-метилгидроксиламина **3c** с Me₂NH. Диметилмочевина (**64**) получается, по-видимому, в результате карбамоилирования Me₂NH одним из промежуточных продуктов.



Взаимодействие *N*-хлор-*N*-метоксимочевина (55a) с *N,O*-диметилгидроксиламином дает диазен 65 с выходом 38%.⁹⁹ Предполагается, что эта реакция осуществляется по аналогичной схеме, за исключением того, что промежуточный аминаль не диспропорционирует, а отщепляет MeOH с образованием продукта 65.

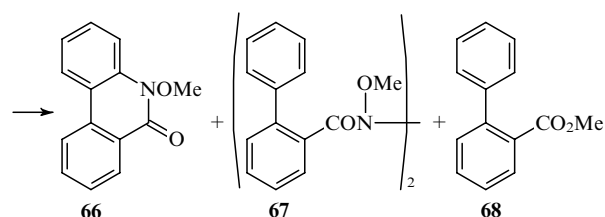
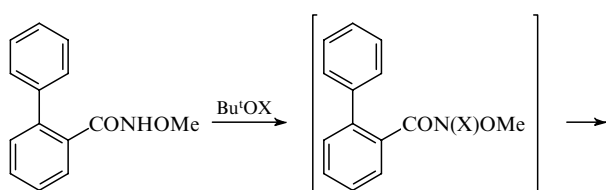


При взаимодействии *N*-хлор-*N*-метоксимочевина (55a) с Et₃N нуклеофильное замещение хлора пространственно затруднено, поэтому реализуется окислительно-восстановительная реакция, продукты которой образуются в результате превращений интермедиатов — *N*-метоксикарбамидильного радикала и замещенного 1,2-диметоксигидразина.⁹⁹



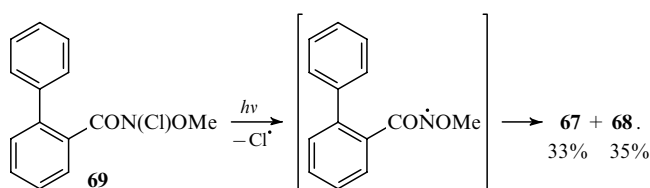
5. *N*-Галоген-*O*-алкилгидроксаматы

Среди соединений этого типа известны только *N*-хлорпроизводные, полученные хлорированием соответствующих NH-гидроксаматов действием Bu^tOCl. Попытка иодирования и бромирования *N*-метоксиамида бифенил-2-карбоновой кислоты привела к *N*-метоксифенантридону (66), производному гидразина 67 и продукту его распада 68.^{13, 37}

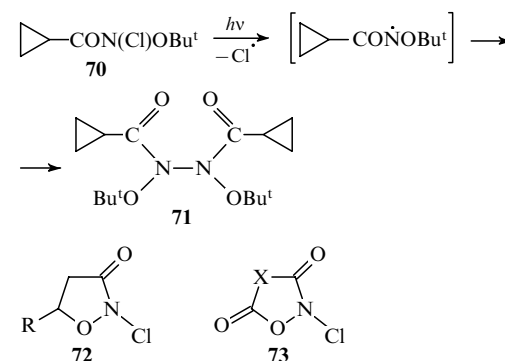


X = Br, I.

Напротив, *N*-хлор-*N*-метоксиамид 69 устойчив в обычных условиях, а при его фотолизе происходит гомолитическое расщепление связи N—Cl, в результате чего образуется гидразин 67 — димер промежуточно образующегося *N*-метоксиамидильного радикала — и соединения 68.^{13, 37}

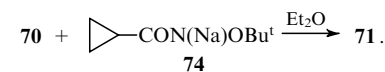


N-Алкоксиамидильные радикалы зарегистрированы методом ЭПР при фотолизе *N*-хлор-*O*-алкилгидроксаматов 70,¹⁰⁰ 72 и 73.¹⁰¹

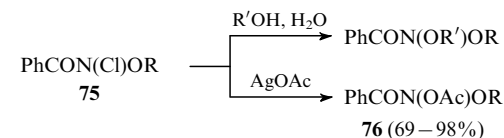


R = H, Ph; X = Et₂C, PhN, MeN.

N-Хлор-*O*-алкилгидроксаматы, подобно *N*-хлор-*N*-алкоксимочевинам, способны к реакциям нуклеофильного замещения хлора. Так, взаимодействие соединения 70 с натриевой солью 74 приводит к производному гидразина 71 с количественным выходом.¹⁰⁰

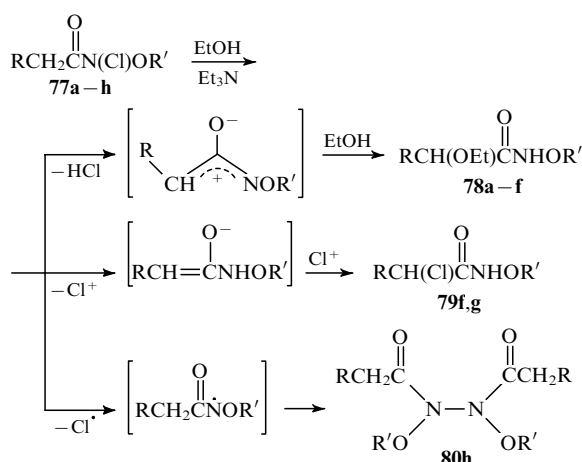


Гладко протекает также алкоголиз *N*-хлор-*N*-алкоксибензамидов 75^{102, 103} и их превращение в *N*-ацетокси-*N*-алкоксибензамиды 76 под действием ацетата серебра в эфире.^{102, 104}



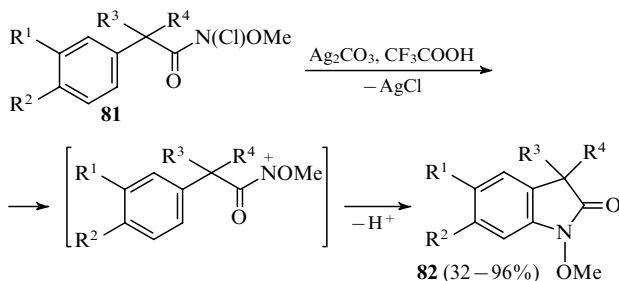
R = Et, Bu, C₈H₁₇, PhCH₂.

Однако нуклеофильное замещение хлора в *N*-хлор-*N*-алкоксиарилацетидах 77a–h в условиях их алкоголиза осуществить не удалось.¹⁰⁵ В зависимости от природы заместителя R эти реакции приводят в основном к соединениям 78–80.



R = Ph, R' = Me (**a**), PhCH₂ (**b**), Bu^t (**c**); R = 4-MeOC₆H₄, R' = Me (**d**);
 R = 2-нафтил, R' = Me (**e**); R = 4-O₂NC₆H₄, R' = Me (**f**);
 R = PhCO, R' = PhCH₂ (**g**); R = PhCH₂, R' = Me (**h**).

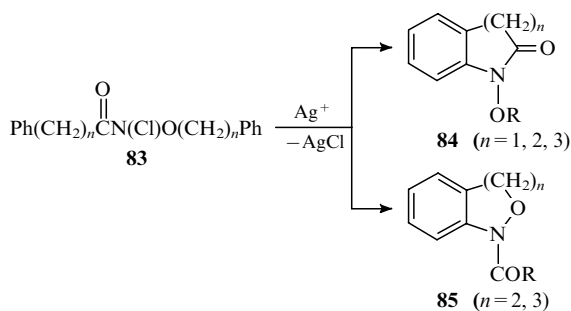
Важное свойство *N*-хлор-*O*-алкилгидроксаматов состоит в том, что под действием кислот Льюиса они образуют высоко реакционноспособные интермедиаты — *N*-ацил-*N*-алкоксинитрениевые ионы,^{12–18,33} склонные к меж- и внутримолекулярным реакциям электрофильного замещения в ароматическое ядро. Эти реакции проходят, как правило, при комнатной температуре в присутствии солей металлов (Ag⁺, Zn²⁺, Pd²⁺, Fe²⁺, Hg²⁺). Наилучшие результаты получены при использовании систем AgBF₄–THF, Ag₂CO₃–CF₃COOH, Zn(OAc)₂–MeNO₂. Так, циклизация *N*-хлор-*N*-метоксиарил-ацетамидов **81** является эффективным методом синтеза 1-метокси-2-гидроксииндолов **82**.^{12,14,16–18}



R¹ = R³ = R⁴ = H, R² = Cl, Br, Me, MeCONH, NO₂; R¹ = R² = MeO, R³ = R⁴ = H; R¹ = R³ = R⁴ = H, R² = NO₂; R¹ = R⁴ = H, R² = MeO, R³ = Me; R¹ = H, R² = MeO, R³ = R⁴ = Me.

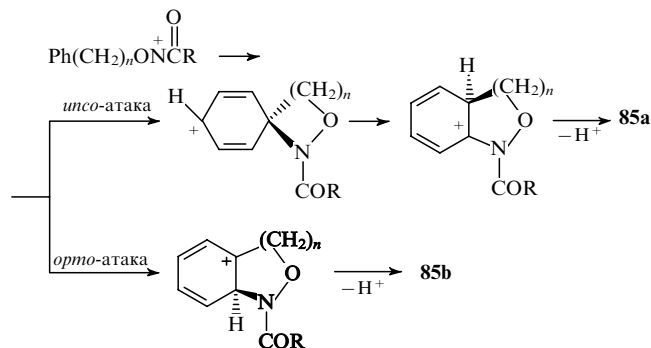
В принципе, электрофильная атака промежуточно образующегося нитрениевого иона может осуществляться по одному из трех положений ароматического кольца — C(1), C(2) или C(6).¹⁶ При наличии *орто*-заместителя нитрениевый ион атакует атомы C(2) и C(6).

Циклизация *N*-хлор-*O*-алкилгидроксаматов **83** может происходить с участием ароматического ядра как арил-ацильного, так и арилалкоксильного заместителя.^{14,15}



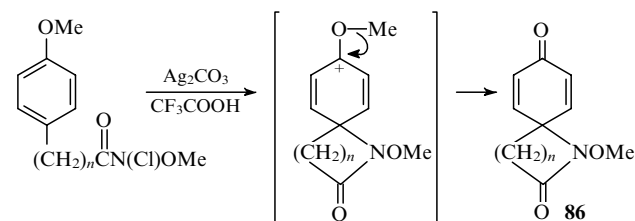
R = (CH₂)_nPh.

В первом случае образуются γ-, δ- и ε-*N*-алкоксилактамы **84**, а во втором — 2,1-бензоксазепины и 2,1-бензоксазины, но не бензоксазолы. Экспериментально доказано,¹⁵ что бензоксазепины получают путем *unco*-атаки промежуточного нитрениевого иона с последующей 1,2-миграцией алкильной группы, а бензоксазины — в результате *орто*-атаки.

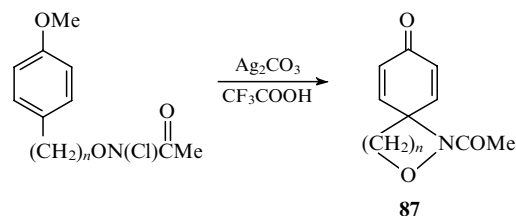


n = 3 (**a**); 2 (**b**).

Циклизация *N*-хлор-*O*-алкилгидроксаматов, содержащих *о*- или *п*-метоксизамещенную арильную группу, осуществляется путем *unco*-атаки промежуточного нитрениевого иона и приводит к спиродиненам.^{14,18} Например, в работе¹⁸ описано получение соединений **86** и **87**.

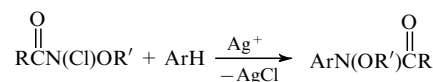


Выход **86**, %: 71 (n = 1), 83 (n = 2), 83 (n = 3);



Выход **87**, %: 82 (n = 2), 39 (n = 3).

N-Хлор-*O*-алкилгидроксаматы способны к электрофильному аминированию ароматических соединений в присутствии солей серебра с образованием *N*-арил-*N*-алкоксиамидов с выходами 20–93%.^{12–14,16,18}



ArH = C₆H₆, PhMe, *p*-MeC₆H₄, PhOMe, C₁₀H₈, PhCOOMe.

VII. Структура и стереохимия

Стереизомерия соединений с трехкоординированным атомом N обусловлена его пирамидальной конфигурацией. Однако обычные *N*-алкиламины обладают низкой конфигурационной стабильностью; барьеры их пирамидальной инверсии (Δ*G*[‡]) составляют 20–30 кДж·моль^{–1}. Электроотрицательный заместитель X при атоме азота повышает инверсионный барьер за счет регидризации орбиталей атома N с увеличением *p*-характера σ-связи N–X и соответственно с повышением *s*-характера орбитали неподеленной электронной пары (НЭП) атома азота.^{106–108} Кроме того,

плоское переходное состояние (ППС) инверсии дестабилизируется неблагоприятным четырехэлектронным взаимодействием НЭП двух связанных гетероатомов. Оба эффекта действуют в одном направлении, повышая пирамидальную стабильность. Так, барьеры инверсии в *N,N,O*-триалкилгидроксиламинах,¹⁰⁹ а также в *N*-хлор-^{110,111} и *N*-фтораминах¹¹¹ достигают 40–50, 38 и 63 кДж·моль⁻¹ соответственно. Наличие двух гетероатомов у атома азота в системе O—N—Hal обуславливает значительное увеличение их конфигурационной устойчивости. В этом случае пирамидальная конфигурация атома N стабилизируется также орбитальным взаимодействием $n_O - \sigma_{N-Hal}^*$.^{29,34,112,113} Инверсионные барьеры в *N*-хлор-*N,O*-диалкилгидроксиламинах **3a,c,g** составляют 78–83 кДж·моль⁻¹ (см.⁴). Для *N*-фтор-*N,O*-диалкилгидроксиламинов предсказан⁴ барьер инверсии, равный 113 кДж·моль⁻¹.

Конфигурационная стабильность атома азота повышается также при его включении в цикл из-за увеличения напряжения последнего при изменении гибридизации атома азота на sp^2 в ППС инверсии. Этот эффект, естественно, сильно возрастает в жестких бициклических системах, а также с уменьшением размера цикла. Так, барьер инверсии в 2-хлор-1,2-оксазолидине **12** ($\Delta G^\ddagger = 87$ кДж·моль⁻¹)^{19,20} в среднем на 7 кДж·моль⁻¹ больше, чем в ациклических аналогах **3**.⁴ В 2-хлор- и 2-фторзамещенных перфтор-1,2-оксазетидинах **11** инверсия азота заторможена при нормальных условиях,²² а их 4-монохлорпроизводные получены в виде устойчивых инвертомеров.²³ Для незамещенного 2-хлороксазиридина расчет *ab initio* в базе 3–21G предсказывает рекордно высокий барьер пирамидальной инверсии атома азота через ППС ($\Delta H^\ddagger = 184.8$ кДж·моль⁻¹).²⁶ Однако найденный из кинетики рацемизации 2-хлороксазиридина **8d** экспериментальный барьер почти в 3 раза меньше ($\Delta H^\ddagger = 63.9$ кДж·моль⁻¹, $\Delta S^\ddagger = -43.5$ э.е., $\Delta G^\ddagger = 132$ кДж·моль⁻¹ при 100°C в *n*-гептане), причем скорость инверсии возрастает на порядок в полярном растворителе (*n*-бутанол).²⁶ Это объясняется изменением механизма инверсии на диссоциативный, так как инверсия через ППС характеризуется низким значением $\Delta S^\ddagger$ и замедляется в полярных растворителях из-за лучшей сольватации более полярного основного состояния (расчет 2-хлороксазиридина в том же базисе предсказывает значения $\mu = 2.7$ и 3.6 Д для ППС и основного состояния соответственно).²⁶ Переходному состоянию диссоциативной инверсии отвечает, по-видимому, тесная ионная пара, так как в реакциях 2-хлороксазиридинов **8a–d**, **9a** не проявляется ионная подвижность хлора.⁶⁵ Движущей силой ионизации связи N—Cl является орбитальное взаимодействие $n_O - \sigma_{N-Cl}^*$, которое согласно структуре 2-хлороксазиридина, оптимизированной в базе 6–31G*, проявляется в заметном удлинении связи N—Cl.²⁵

Введение π -электроноакцепторного заместителя к атому азота резко уменьшает его инверсионный барьер, поскольку π -сопряжение наиболее эффективно в плоском переходном состоянии инверсии.^{106,107} Действительно, расчетное значение инверсионного барьера в *N*-хлор-*N*-формил-*O*-метилгидроксиламинах составляет только 10.5 кДж·моль⁻¹ (см.³⁴). Для этого соединения ожидается также наличие двух других заторможенных процессов: амидного вращения и вращения вокруг связи N—O с максимальными барьерами, равными 47 и 55 кДж·моль⁻¹ соответственно.³⁴ Последний барьер на ~10 кДж·моль⁻¹ выше барьеров вращения вокруг связи N—O в *N,N,O*-триалкилгидроксиламинах.¹⁰⁹ Предполагается, что такое повышение барьера вращения вокруг связи N—O в *N*-хлор-*N*-формил-*O*-метилгидроксиламинах обусловлено орбитальным взаимодействием $n_O - \sigma_{N-Cl}^*$, увеличивающим двосвязанность связи N—O.³⁴ Величина этого барьера находится в хорошем согласии с эксперименталь-

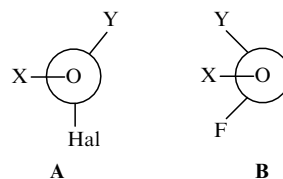


Рис. 2. Проекция Ньюмена вдоль связи O—N производных *N*-галогенгидроксиламинов XON(Y)Hal. A: X=Y=H, Hal=Cl, F; X=H, Y=HCO, Hal=Cl; X=Me, Y=HCO, Hal=Cl; B: X=H, Y=F; X=F, Y=H; X=Y=F.

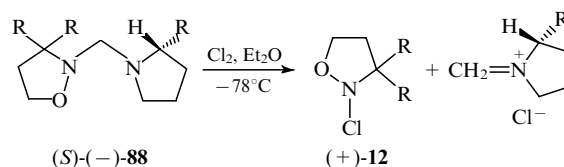
ным значением ($\Delta G^\ddagger_{N-O} = 58$ кДж·моль⁻¹), измеренным методом динамического ЯМР для *N*-хлор-*N*-алкоксимочевина **55g**.¹¹⁴ В *N*-хлор-*N*-алкоксимочевинах **55a,e,g** также наблюдается заторможенное вращение вокруг амидной связи Me₂N—C с барьерами, равными 60–67 кДж·моль⁻¹ (см.¹¹⁴).

Экспериментальные данные о структуре производных *N*-галогенгидроксиламинов отсутствуют. Результаты полумпирических и неэмпирических расчетов 2-хлороксазиридина,^{25,65,115} *N*-хлоргидроксиламина,³³ *N*-хлор-*N*-метилгидроксиламина,⁶⁵ *N*-хлор-*N*-формилгидроксиламина,³³ *N*-хлор-*N*-формил-*O*-метилгидроксиламина,³⁴ *N*-фторгидроксиламина,^{116–121} *N,N*-дифторгидроксиламина,^{119,121} *N,O*-дифторгидроксиламина,^{119–121} трифторгидроксиламина^{119,121} и *N,N*-дифтор-*O*-фторсульфонилгидроксиламина¹²² обнаруживают влияние на их геометрию аномального взаимодействия $n_O - \sigma_{N-Hal}^*$, которое проявляется в удлинении связи N—Hal и укорочении связи N—O этих соединений. Кроме того, показано, что энергетически предпочтительной для *N*-хлор-³³ и *N*-фторгидроксиламинов,^{116–121} а также для *N*-хлор-*N*-формилгидроксиламина³³ и *N*-хлор-*N*-формил-*O*-метилгидроксиламина³⁴ является конформация с близким к перпендикулярному расположением связей H—O (или C—O) и N—Hal, в которой орбитальное взаимодействие $n_O - \sigma_{N-Hal}^*$ максимально (рис. 2, конформация A).

Для ди- и трифторгидроксиламинов предсказана^{119,121} большая предпочтительность конформации B (рис. 2), стабилизированной $n_N - \sigma_{O-F}^*$ -взаимодействием, наиболее сильным в *O*-фторгидроксиламинах.

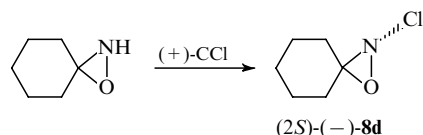
VIII. Оптически активные циклические *N*-хлоргидроксиламины

Первое оптически активное соединение этого типа — 2-хлор-1,2-оксазолидин (+)-**12**, — содержащее хиральный центр только у атома азота, получено с количественным выходом расщеплением аминала (*S*)-(-)-(**88**) под действием хлора при –78°C.^{19,20}

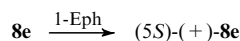
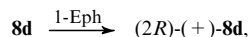


R = MeO₂C.

Однако время его полурацемизации при 13°C составляет всего 8 мин. Высокая конфигурационная стабильность 2-хлороксазиридинов, время полурацемизации которых при 20°C равно 833 годам, позволила синтезировать их в оптически активной форме методами асимметрического хлорирования и кинетического разделения.^{24,25}



CCl — *N*-хлоркамфоримид;



1-Eph — 1-эфедрин.

Абсолютная конфигурация соединений **8d** и **8e** определена методами ЯМР и КД.²⁵ Соединение (5S)-(+)-**8e** получено в виде смеси двух диастереомеров в соотношении 1.5 : 1, причем доминирующий изомер имеет абсолютную конфигурацию (2R,3S,5S). Показано, что знак эффекта Коттона длинноволновой полосы в спектре КД оптически активных 2-хлороксазиридинов определяется в основном абсолютной конфигурацией атома N и слабо зависит от конфигурации углеродных хиральных центров.²⁵

IX. Заключение

Анализ литературных данных показывает, что за четыре десятилетия исследований в области химии производных *N*-галогенгидроксиламинов достигнуты значительные успехи. Синтезированы все основные типы этих соединений: ациклические и циклические *N*-галоген-*N,O*-диалкилгидроксиламины, *N*-фтор-*N*-алкокси-*O*-алкилгидроксиламины, производные *N,N*-дифторгидроксиламина и *N*-галоген-*N*-алкоксиамиды. Показано, что *N*-галоген-*O*-алкилгидроксиламины и *N*-хлор-*N*-алкокси-*O*-алкилгидроксиламины термически неустойчивы в обычных условиях, тем не менее они могут быть вовлечены в химические реакции *in situ*.

Большинство систем, содержащих триаду O—N—Hal, характеризуется высокой анионной подвижностью галогена, которая обеспечивается за счет сверхсопряжения $n_O - \sigma_{N-Hal}^*$. Благодаря этому *N*-хлор-*N*-мет-алкил- и *N*-хлор-*N*-алкокси-*O*-алкилгидроксиламины являются мощными алкоксимилирующими реагентами.

Один из принципиально важных результатов — возможность нуклеофильного замещения хлора в «*N*-хлоридах»: *N*-хлор-*N*-алкоксимочевинах и *N*-хлор-*O*-алкилгидроксиламины, в которых, в отличие от их *N*-алкильных аналогов, хлор обладает анионной подвижностью. *N*-Хлор-*O*-алкилгидроксиламины под действием кислот Льюиса образуют высокоакционные интермедиаты — *N*-ацил-*N*-алкоксинитриенные ионы, способные взаимодействовать с ароматическими соединениями в межмолекулярных и внутримолекулярных реакциях электрофильного ароматического замещения.

Соединения, содержащие триаду O—N—Hal, относятся к одному из немногих типов, характеризующихся высокой пирамидальной стабильностью атома азота. Благодаря этому производные 2-хлороксазиридина и 2-хлор-1,2-оксазолидина частично разделены на оптические антиподы с асимметрическим атомом N.

Орбитальное взаимодействие $n_O - \sigma_{N-Hal}^*$ в системах O—N—Hal определяет предпочтительность конформации с *анти*-перипланарной ориентацией *p*-орбитали атома кислорода относительно связи N—Hal.

В обзоре не упомянуты *N*-аминозамещенные производные *N*-галоген-*O*-алкилгидроксиламинов, поскольку подобно *N*-галогенгидразинам⁴² они целиком существуют в виде алкоксидиазениевых солей $R_2N^+ = NOR^- Hal^-$.¹²³ Эти соединения являются аминоаминирующими реагентами и подвергаются *O*-деалкилированию под действием нуклеофилов (см. схему 1, пути *a* и *b*)

Рассмотренное на примере системы O—N—Hal вицинальное орбитальное взаимодействие и связанные с ним аномерные эффекты являются характернейшими свойствами многих других геминальных систем, например, N—E—Hal и O—E—Hal, где E = C, N, O, P, S.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 97–03–33021) и INTAS (грант № 94–2839).

Литература

1. M. Murakami, T. Nashima. *Mem. Inst. Sci. Ind. Res. Osaka Univ.*, **10**, 175 (1953); *Chem. Abstr.*, **49**, 6864 (1955)
2. T. Benneche. *Synthesis*, **1** (1995)
3. M. A. Brook, D. Seebach. *Can. J. Chem.*, **65**, 836 (1987)
4. R. G. Kostyanovsky, V. F. Rudchenko, V. G. Shtamburg, I. I. Chervin, Sh. S. Nasibov. *Tetrahedron*, **37**, 4245 (1981)
5. V. F. Rudchenko, S. M. Ignatov, I. I. Chervin, R. G. Kostyanovsky. *Tetrahedron*, **44**, 2233 (1988)
6. В. Ф. Рудченко, С. М. Игнатов, И. И. Червин, В. С. Носова, Р. Г. Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1153 (1986)
7. А. И. Прокофьев, В. Ф. Рудченко, С. М. Игнатов, И. И. Червин, Р. Г. Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1819 (1989)
8. В. Ф. Рудченко, С. М. Игнатов, И. И. Червин, А. Э. Алиев, М. О. Декаприлевич, Ю. Т. Стручков, Р. Г. Костяновский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2624 (1992)
9. О. А. Лукьянов, С. А. Смирнов, А. М. Васильев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2155 (1990)
10. В. Г. Штамбург, В. Ф. Рудченко, Ш. С. Насибов, И. И. Червин, А. П. Плешкова, Р. Г. Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2320 (1981)
11. В. Ф. Рудченко, В. Г. Штамбург, А. П. Плешкова, Р. Г. Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1065 (1981)
12. Y. Kikugawa. *Trends Org. Chem.*, **1**, 87 (1990)
13. S. A. Glover, A. Goosen, C. W. McClelland, J. L. Schoonraad. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2255 (1984)
14. S. A. Glover, A. Goosen, C. W. McClelland, J. L. Schoonraad. *Tetrahedron*, **43**, 2577 (1987)
15. S. A. Glover, C. A. Rowbottom, A. P. Scott, J. L. Schoonraad. *Tetrahedron*, **46**, 7247 (1990)
16. Y. Kikugawa, M. Kawase. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5728 (1984)
17. Y. Kikugawa, M. Shimada. *Chem. Lett.*, 1771 (1987)
18. M. Kawase, T. Kitamura, Y. Kikugawa. *J. Org. Chem.*, **54**, 3394 (1989)
19. В. Ф. Рудченко, И. И. Червин, Р. Г. Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 494 (1985)
20. В. Ф. Рудченко, С. М. Игнатов, В. С. Носова, И. И. Червин, Р. Г. Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2272 (1986)
21. H. Kessler, D. Leibfritz. *Tetrahedron Lett.*, 4293 (1970)
22. J. D. Read, R. A. Falk. *J. Org. Chem.*, **35**, 927 (1970)
23. J. D. Read. *J. Org. Chem.*, **35**, 1607 (1970)
24. С. В. Варламов, Г. В. Шустов, Р. Г. Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2142 (1987)
25. G. V. Shustov, S. V. Varlamov, I. I. Chervin, A. E. Aliev, R. G. Kostyanovsky, D. Kim, A. Rauk. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4210 (1989)
26. Г. В. Шустов, С. В. Варламов, А. Ю. Шибаев, Ю. В. Пузанов, Р. Г. Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1816 (1989)
27. R. Schmützler. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **7**, 440 (1968)
28. А. В. Фокин, Ю. Н. Студнев, Л. Д. Кузнецова. В кн. *Реакции и методы исследования органических соединений. Т. 24*. (Под ред. И. Л. Кнунянца, Н. Н. Мельникова, В. Д. Симонова). Химия, Москва, 1976. С. 7
29. V. F. Rudchenko. *Chem. Rev.*, **93**, 725 (1993)
30. L. Radom. *Prog. Theor. Org. Chem.*, **3**, 1 (1982)
31. N. D. Epitotis, W. R. Cherry, S. Shaik, R. L. Yates, R. E. Bernardi. *Top. Curr. Chem.*, **70**, 1 (1977)
32. A. J. Kirby. *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*. Springer-Verlag, Berlin, 1983
33. S. A. Glover, A. P. Scott. *Tetrahedron*, **45**, 1763 (1989)
34. A. Rauk, S. A. Glover. *J. Org. Chem.*, **61**, 2337 (1996)
35. В. Ф. Рудченко, С. М. Игнатов, И. И. Червин, А. Э. Алиев, Р. Г. Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1384 (1990)

36. V.F.Rudchenko, S.M.Ignatov, R.G.Kostyanovsky. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 261 (1990)
37. S.A.Glover, A.Goosen, C.W.McClelland, J.L.Schoonraad. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 645 (1986)
38. В.Ф.Рудченко, В.И.Шевченко, Р.Г.Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 598 (1986)
39. S.J.Brois. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1079 (1970)
40. E.Schmitz, S.Schram. *Z. Chem.*, **12**, 128 (1972)
41. Ю.П.Арцыбашева. В кн. *Современные проблемы органической химии. Вып. 10*. Ленинград, изд-во ЛГУ, 191. С. 55
42. М.А.Кузнецов, Б.В.Июффе. *Успехи химии*, **58**, 1271 (1989)
43. F.A.Carey, L.J.Hayes. *J. Org. Chem.*, **38**, 3107 (1973)
44. D.W.Dixon, R.H.Weiss. *J. Org. Chem.*, **49**, 4487 (1984)
45. Пат. 795824 Великобритания; *Chem. Abstr.*, **53**, 219 (1953)
46. Пат. 75123624 Япония; *Chem. Abstr.*, **84**, 104983 (1976)
47. L.A.Paquette. *Tetrahedron Lett.*, 485 (1962)
48. В.Ф.Рудченко, И.И.Червин, Р.Г.Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 924 (1979)
49. R.G.Kostyanovsky, A.P.Pleshkova, V.N.Voznesensky, V.F.Rudchenko, S.Sh.Trokhova. *Org. Mass Spectrom.*, **19**, 113 (1984)
50. A.V.Boese, L.W.Jones, R.T.Major. *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3530 (1931)
51. R.H.Weiss, E.Furfine, E.Hausleden, D.N.Dixon. *J. Org. Chem.*, **49**, 4969 (1984)
52. В.Ф.Рудченко, В.Г.Штамбург, Р.Г.Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1694 (1980)
53. В.Ф.Рудченко, В.Г.Штамбург, Ш.С.Насибов, И.И.Червин, Р.Г.Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2181 (1980)
54. В.Ф.Рудченко, В.Г.Штамбург, А.П.Плешкова, Ш.С.Насибов, И.И.Червин, Р.Г.Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2539 (1981)
55. В.Г.Штамбург, В.Ф.Рудченко, В.М.Гринев, А.А.Дмитренко, А.П.Плешкова, Р.Г.Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1069 (1991)
56. V.F.Rudchenko, I.I.Chervin, R.G.Kostyanovsky. *Mendeleev Commun.*, 9 (1991)
57. В.Ф.Рудченко, И.И.Червин, А.Э.Алиев, Р.Г.Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1563 (1991)
58. В.Ф.Рудченко, В.Г.Штамбург, Р.Г.Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1183 (1981)
59. В.Ф.Рудченко, В.Г.Штамбург, А.П.Плешкова, Ш.С.Насибов, И.И.Червин, Р.Г.Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1578 (1983)
60. Пат. 353243 Европа; *Chem. Abstr.*, **113**, 39916 (1990)
61. Пат. 353721 Европа; *Chem. Abstr.*, **113**, 58476 (1990)
62. J.M.Shreeve. *NASA Accession No.* 65-14984 (1964); *Chem. Abstr.*, **63**, 14362 (1965)
63. Пат. 3214465 США; *Chem. Abstr.*, **64**, 3350 (1966)
64. С.В.Варламов, Г.К.Кадоркина, Г.В.Шустов, И.И.Червин, Р.Г.Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2416 (1985)
65. С.В.Варламов, Г.В.Шустов, Ю.В.Пузанов, И.И.Червин, Р.Г.Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 882 (1989)
66. R.A.Falk, J.D.Readio. *J. Org. Chem.*, **34**, 4088 (1969)
67. В.Г.Штамбург, В.Ф.Рудченко, А.П.Плешкова, И.И.Червин, Р.Г.Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2669 (1980)
68. Р.Г.Костяновский, В.Ф.Рудченко. *Докл. АН СССР*, **263**, 897 (1982)
69. В.Г.Штамбург, В.Ф.Рудченко, И.И.Червин, В.М.Гринев, О.Л.Скобелев, Р.Г.Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2382 (1989)
70. В.Г.Штамбург, В.Ф.Рудченко, Ш.С.Насибов, И.И.Червин, А.П.Плешкова, Р.Г.Костяновский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2327 (1981)
71. В.Ф.Рудченко, С.М.Игнатов, Р.Г.Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2443 (1992)
72. Г.Г.Лазарев, С.В.Варламов, А.И.Прокофьев, Р.Г.Костяновский, Я.С.Лебедев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 699 (1987)
73. H.Perst. In *Carbonium Ions* (Eds. G.A.Olah, P.v.R.Schleyer). Wiley, New York, 1976. P.1961
74. В.Ф.Рудченко, С.М.Игнатов, И.И.Червин, Р.Г.Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2414 (1983)
75. W.Maya, D.Pilipovich, M.G.Warner, R.D.Wilson, K.O.Christe. *Inorg. Chem.*, **22**, 810 (1983)
76. S.A.Kinkad, J.M.Shreeve. *Inorg. Chem.*, **23**, 3109 (1984)
77. R.D.Wilson, W.Maya, D.Pilipovich, K.O.Christe. *Inorg. Chem.*, **22**, 1355 (1983)
78. K.O.Christe, W.W.Wilson, C.J.Schack, R.D.Wilson. *Inorg. Chem.*, **24**, 303 (1985)
79. M.Takashima, J.M.Shreeve. *Inorg. Chem.*, **18**, 3281 (1979)
80. С.А.Шевелев, В.М.Виноградов, И.Л.Далингер, Б.И.Утрак, А.А.Файнзильберг, В.И.Филиппов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2419 (1992)
81. A.Zwierzak, J.Brylikowska. *Synthesis*, 712 (1975)
82. M.Negareche, B.P.Roberts, P.Tordo. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 3991 (1980)
83. K.Brink, R.Mattes. *Chem.-Ztg.*, **109**, 10 (1985)
84. H.Teeninga, J.B.F.N.Engberts. *Rec. J. Royal Neth. Chem. Soc.*, **97**, 59 (1978)
85. H.Teeninga, B.Zomer, J.B.F.N.Engberts. *J. Org. Chem.*, **44**, 4717 (1979)
86. Пат. 59186951 Япония; *Chem. Abstr.*, **102**, 148724 (1985)
87. В.Г.Штамбург, В.Ф.Рудченко, Ш.С.Насибов, И.И.Червин, Р.Г.Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 449 (1981)
88. W.C.Danen, C.T.West, T.T.Kensler. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5716 (1973)
89. В.Ф.Рудченко, С.М.Игнатов, Р.Г.Костяновский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2441 (1992)
90. А. с. 1728233 СССР; *Chem. Abstr.*, **120**, 163484 (1994)
91. В.Ф.Рудченко, В.И.Шевченко, С.М.Игнатов, Р.Г.Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2411 (1983)
92. В.Ф.Рудченко, И.И.Червин, В.Н.Вознесенский, В.С.Носова, Р.Г.Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2788 (1988)
93. А. с. 1829340 СССР; *Chem. Abstr.*, **123**, P227646 (1995)
94. V.F.Rudchenko, S.M.Ignatov, I.I.Chervin, A.E.Aliev, R.G.Kostyanovsky. *Mendeleev Commun.*, 50 (1992)
95. J.Perronnet, J.P.Demonte. *Gazz. Chim. Ital.*, **112**, 507 (1982)
96. В.Ф.Рудченко, В.И.Шевченко, Р.Г.Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1556 (1987)
97. J.M.Buccigross, S.A.Glover. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 595 (1995)
98. В.Ф.Рудченко, В.И.Шевченко, Р.Г.Костяновский. *Химия гетероцикл. соединений*, 393 (1989)
99. В.Ф.Рудченко, В.И.Шевченко, Р.Г.Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 606 (1986)
100. T.Koenig, J.A.Hoobler, W.R.Mabey. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2514 (1972)
101. A.R.Forrester, H.Irikawa. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 253 (1981)
102. R.G.Gerdes, S.A.Glover, J.F.ten Have, C.A.Rowbottom. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 2649 (1989)
103. J.M.Buccigross, S.A.Glover, G.P.Hammond, C.A.Rowbottom. *Aust. J. Chem.*, **48**, 353 (1995)
104. A.M.Bonin, S.A.Glover, G.P.Hammond. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1173 (1994)
105. Y.Kikugawa, M.Shimida, M.Kato, T.Sakamoto. *Chem. Pharm. Bull.*, **41**, 2192 (1993)
106. J.M.Lehn. *Fortschr. Chem. Forsch.*, **15**, 311 (1970)
107. J.B.Lambert. *Top. Stereochem.*, **6**, 19 (1971)
108. *Cyclic Organonitrogen Stereodynamics*. (Eds J.B.Lambert, Y.Takeuchi). VCH, New York, 1992
109. F.G.Riddell. *Tetrahedron*, **37**, 849 (1981)
110. W.B.Jennings, R.Spratt. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 54 (1971)
111. J.Cantacuzene, J.Leroy, R.Jantzen, F.Dudrague. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7924 (1972)
112. G.V.Shustov, A.B.Zolotoi, R.G.Kostyanovsky. *Tetrahedron*, **38**, 2319 (1982)
113. Г.В.Шустов, М.А.Шохен, С.В.Бармина, А.В.Еремеев, Р.Г.Костяновский. *Докл. АН СССР*, **287**, 689 (1986)
114. И.И.Червин, В.С.Носова, В.Ф.Рудченко, В.И.Шевченко, Р.Г.Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1148 (1986)
115. S.N.Denisenko, P.Rademacher, K.Kowski, G.V.Shustov, R.G.Kostyanovsky. *J. Mol. Struct.*, **350**, 49 (1995)
116. L.Radom, W.J.Hehre, J.A.Pople. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 289 (1971)
117. L.Radom, W.J.Hehre, J.A.Pople. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2371 (1972)

118. T.K.Brunck, F.Weinhold. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1700 (1979)
119. J.F.Olsen, J.M.Howell. *J. Fluorine Chem.*, **12**, 123 (1978)
120. J.Tyrrell, W.Lewis-Bevan, D.Kristiansen. *J. Phys. Chem.*, **97**, 12768 (1993)
121. J.F.Olsen, D.H.O'Connor, M.James. *J. Fluorine Chem.*, **12**, 179 (1978)
122. В.Н.Солкан. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 855 (1992)
123. Г.В.Шустов, Н.Б.Тавакалян, Л.Л.Шустова, И.И.Червин, Р.Г.Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1058 (1980)

GEMINAL OXYGEN – NITROGEN – HALOGEN SYSTEMS. *N*-HALOHYDROXYLAMINE DERIVATIVES

V.F.Rudchenko, R.G.Kostyanovsky

*N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
4, Ul. Kosygina, 117977 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938–2156*

Published data on the synthesis and properties of *N*-halohydroxylamine derivatives are described systematically and analysed.

Bibliography — 123 references.

Received 24th February 1997