

***N*-Функциональнозамещенные имины полихлор(бром)альдегидов и кетонов**

Г.Г.Левковская, Т.И.Дроздова, И.Б.Розенцвейг, А.Н.Мирскова

*Иркутский институт химии Сибирского отделения Российской Академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1, факс (395) 239–6046*

Обобщены и систематизированы данные по синтезу, строению и химическим превращениям *N*-ацил-, *N*-алкокси(арилокси)карбонил-, *N*-карбамоил-, *N*-сульфонил-, *N*-фосфорилиминов хлор(бром)содержащих кетонов и альдегидов. Рассмотрено влияние полигалогеналкильных и функциональных заместителей у азометиновой связи на их свойства.

Библиография — 198 ссылок.

Оглавление

I. Введение	638
II. Синтез полихлор(бром)альд- и -кетиминов, <i>N</i> -замещенных остатками карбоновых, карбаминовых, сульфоновых и фосфорной кислот	638
III. Строение иминов полигалогенальдегидов и кетонов: <i>син</i> -, <i>анти</i> -изомерия; енамидо-ацилиминная таутомерия	645
IV. Реакционная способность <i>N</i> -ацил-, <i>N</i> -сульфонил-, <i>N</i> -фосфорилиминов полигалогенальдегидов и кетонов	646
V. Заключение	659

I. Введение

Химия иминов представляет интерес как для теоретической, так и для прикладной органической химии.^{1–21} С одной стороны, азометины — удобные модели для изучения стереохимии органических соединений, явлений таутомерии и изомерии, молекулярных перегруппировок, механизмов реакций радикального, электрофильного и нуклеофильного присоединения по кратной связи, а также реакций циклоприсоединения.^{1–5} С другой стороны, имины — исходные вещества для органического синтеза,⁶ получения биологически активных^{7–10} и природных соединений,⁵ мономеров,¹ разнообразных азотсодержащих гетероциклов.^{1–5, 11} Кроме того, известно, что соединения, содержащие азометиновую группу, играют важную роль в живых организмах.^{1, 5}

N-Функциональнозамещенные полигалогенальд- и -кетимины представляют особый интерес благодаря своей повышенной реакционной способности, связанной с наличием электроноакцепторных полигалогеналкильных заместителей, а также ацильной, алкокси(арилокси)карбонильной, -карбамоильной, сульфонильной, фосфорильной групп у атома N.

Г.Г.Левковская. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории хлорорганических соединений ИРХ СО РАН. Телефон: (395)246–6432, e-mail: admin@irioch.irk.ru
Т.И.Дроздова. Кандидат химических наук, научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (395)246–6432.
И.Б.Розенцвейг. Аспирант той же лаборатории. Телефон: (395)246–6432.
А.Н.Мирскова. Доктор химических наук, заведующая той же лабораторией. Телефон: (395)246–6432.
Область научных интересов авторов: химия полигалогенэтенон, полифункциональных галогенорганических соединений, синтез физиологически активных соединений.

Дата поступления 24 июля 1998 г.

Химия полигалогенированных *N*-ацилальд- и -кетиминов начала интенсивно развиваться в последние два-три десятилетия, так как лишь в начале 60-х годов были разработаны препаративные методы их синтеза. Имеется достаточно большое число обзорных работ, посвященных этим интересным соединениям. *N*-Фтор-, *N*-ацил-, *N*-сульфонил-, *N*-фосфорилимины полифторкетонных и альдегидов, их синтез и свойства освещены в литературе достаточно полно,^{12–17} и в настоящем обзоре они рассматриваться не будут.

Что же касается соответствующих полихлор(бром)содержащих аналогов, то в известных обзорах^{18–25} химия *N*-ацил-, *N*-карбокис-, *N*-карбамоил-, *N*-сульфонил- и *N*-фосфорилиминов полигалогенированных альдегидов и кетонов освещена далеко не полностью.

В связи с этим представляется целесообразным обобщение и систематизация материала, касающегося методов синтеза и химических превращений *N*-ацил-, *N*-алкокси(арилокси)карбонил-, *N*-карбамоил-, *N*-сульфонил-, *N*-фосфорилиминов полихлорированных(бромированных) альдегидов и кетонов общей формулы $R^1N=CXCHal_nR^2$, где $R^1 = Alk(Ar)CO$, $Alk(Ar)OCO$, Alk_2NCO , NH_2CO , $Alk(Ar)NHCO$, $Alk(Ar)SO_2$, Alk_2NSO_2 , $(AlkO)_2P(O)$, $(AlkO)_2P(S)$, $Ar_2P(O)$, $(ArO)_2P(O)$; $X = H$, Ar , $COOR^3$, CCl_3 , $OAlk(Ar)$, CN , NR^4R^5 , Cl и др.; $n = 2, 3$; $Hal = Cl, Br$; $R^2 = Alk, ArAlk$ и др.

II. Синтез полихлор(бром)альд- и -кетиминов, *N*-замещенных остатками карбоновых, карбаминовых, сульфоновых и фосфорной кислот

Известные способы синтеза *N*-полихлор(бром)алкилиден-амидов кислот можно разделить на несколько групп, различающихся подходом к созданию азометиновой связи.

1. Получение *N*-ацилкетиминов и -альдегидов из амидов кислот и полигалогенальдегидов и -кетонных.

2. Синтезы на основе производных амидов — *N*-сульфинилсульфонамидов и *N*-сульфонилизотиоанатов — и карбонильных соединений.

3. Преобразование α,β -полигалогеналкилизотиоанатов при реакциях с нуклеофилами последовательно в амиды и азометины.

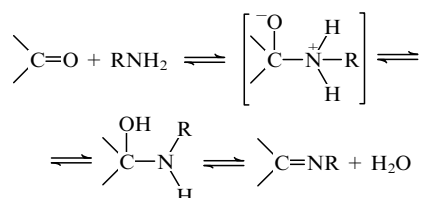
4. Создание азометиновой связи путем свободнорадикального взаимодействия *N,N*-дигалогенамидов с 1,2-полигалогенэтенами и ацетиленами.

5. Фотохимическое галогенирование *N*-алкил(арил)амидов.

Известны и другие, не получившие широкого развития методы; они приведены в конце этого раздела.

1. Получение иминов полихлор(бром)альдегидов и кетонов на основе амидов и карбонильных соединений

Классическим методом введения в молекулу азометиновой связи является конденсация карбонильных соединений с аминами. Эта реакция представляет собой двухстадийный процесс, включающий образование промежуточного аминспирта.



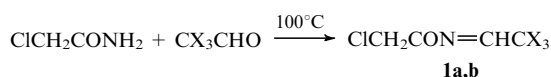
Однако в общем случае для получения иминов полигалогенированных карбонильных соединений эта реакция непригодна. Наличие в молекуле электроноакцепторных групп способствует устойчивости промежуточного аминспирта. Вследствие этого процесс получения иминов полигалогенальдегидов и кетонов лимитирован второй стадией реакции — дегидратацией полуаминалей. Так, известно, что конденсация амидов карбоновых кислот с алифатическими и ароматическими альдегидами приводит к *N,N*-алкилиден- или *N,N*-арилиденбисамидам,¹⁸ в то время как полигалогенированные альдегиды и кетоны при взаимодействии с аминами и амидами образуют устойчивые 1-гидроксиалкиламины.^{18, 26} Для алифатических и ароматических аминов и хлоральдегидов и кетонов задача превращения аминспиртов в имины была решена с помощью применения TiCl_4 .²⁷

Для получения ацил-, алкокси(арилокси)карбонил-, -карбамоил-, сульфонил-, фосфорилиминов полигалогенкарбонильных соединений разработаны методы, основанные как на дегидратации, так и на других химических превращениях 1-гидроксиполигалогеналкиламинов.

а. Дегидратация *N*-(1-гидроксиполигалогеналкил)амидов

В наиболее ранних работах,^{28–30} посвященных исследованию *N*-трихлорэтиленамидов, было установлено, что при действии дегидратирующих агентов на *N*-(1-гидрокси-2,2,2-трихлорэтил)ацетамид, *N*-(1-гидрокси-2,2,2-трихлорэтил)-хлор(бром)бензамиды и *N*-(1-метокси-2,2,2-трихлорэтил)-бромбензамиды образуются не соответствующие имины хлораля, а бис-1-ацетиламино-2,2,2-трихлорэтиловые эфиры.

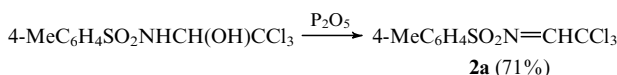
Описан случай достаточно легкой термической дегидратации, приводящей к целевым иминам. Так, хлорацетамид взаимодействует с хлоралем и бромалем,³¹ давая *N*-(2,2,2-трихлорэтилиден)- и *N*-(2,2,2-трибромэтилиден)хлорацетамиды **1a,b**.



X = Cl (**a**), Br (**b**).

В дальнейшем были разработаны методические приемы, позволяющие осуществить дегидратацию некоторых хлоральполуаминалей.

N-(2,2,2-Трихлорэтилиден)-4-толуолсульфонамид (**2a**) получен дегидратацией соответствующего *N*-1-гидроксиалкильного производного под действием P_2O_5 при 200°C в бензоле или ксилоле.³²



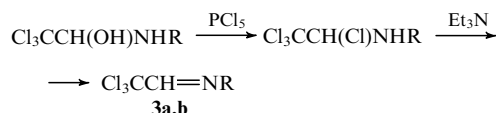
Мы предполагаем, что в данной реакции осуществляется этерификация фосфорным ангидридом производного сульфонида с последующим отщеплением фосфорной кислоты. Однако получить фосфорилимины дегидратацией диалкиловых эфиров *N*-(1-гидрокси-2,2,2-трихлорэтил)-амидофосфорной кислоты не удается.³³ Также не удалось осуществить дегидратацию *N*-(1-гидрокси-2,2-дихлоралкил)амидов.³⁴

Ограниченность метода получения иминов дегидратацией полуаминалей полигалогенированных альдегидов и кетонов связана, по-видимому, с их неустойчивостью в присутствии дегидратирующих агентов и распаде на исходные компоненты или с образованием в условиях реакции продуктов конденсации — эфиров (см., например,^{28–30}).

б. Дегидрохлорирование хлор(бром)полигалогеналкиламинов

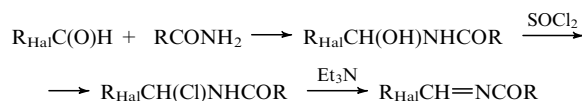
Достаточно общим методом синтеза ацил-, алкокси- и -карбамоилиминов полигалогенированных карбонильных соединений, а также их сульфонильных и фосфорилильных аналогов, является дегидрохлорирование *N*-1-галогеналкиламинов, которые получают хлорированием соответствующих гидроксипроизводных. В качестве хлорирующих агентов используют SOCl_2 и PCl_5 .

Этот путь синтеза впервые применен³⁵ для получения *N*-(2,2,2-трихлорэтилиден)бензамида (**3a**) и *N*-(2,2,2-трихлорэтилиден)-*N*-бензилоксикарбониламина (**3b**).



R = PhCO (**a**), PhCH₂OCO (**b**).

Такой же метод, но с использованием в качестве хлорирующего агента хлористого тионила, применен для получения трихлорметил- и трибромметилэтилиден-*N*-(алкоксикарбонил)амидов,³⁶ в том числе разнообразных ацил-, алкокси(арилокси)карбонилиминов хлораля,^{37–41} бромалей,⁴² ацилиминов и алкоксикарбонилиминов бромдихлорацетальдегида,^{43, 44} *N*-ацетил(бензоил)иминов и *N*-метоксикарбонилиминов 1,1,2-трихлор-2-фенилпропионового и 1,1,2-трихлормасляного альдегидов⁴⁵ с выходами от 52 до 92%, а также для получения ряда *N*-(2,2,3-трихлорпропилиден)амидов и *N*-(2,2,3-трихлорпропилиден)этоксикарбониламина (выходы 52–72%).⁴⁶

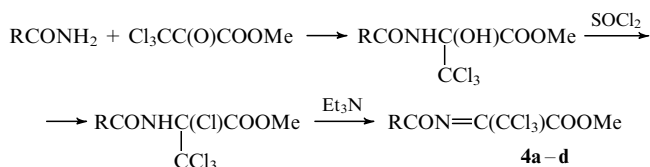


R_{Hal} = CCl₃, CBr₃, CBrCl₂, PhCHClCCl₂, CH₂ClCCl₂, MeCHClCCl₂, AlkCCl₂; R = Alk, Ar, PhCH₂, OEt, OMe.

Сообщается³⁴ о получении *N*-(2,2-дихлоралкилиден)ацетамидов конденсацией дихлорированных альдегидов с ацетамидом с последующим хлорированием, а затем дегидрохлорированием образующихся соединений. В той же работе³⁴ сообщается о низком выходе дихлорэтилиденбензамида и о

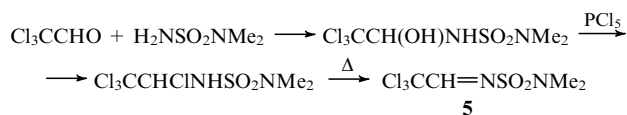
неудачной попытке получить 2,2-дибромальдимины, что связано, по-видимому, с неустойчивостью промежуточных полуаминалей, образующихся из 2,2-дигалогенальдегидов и амидов.

Конденсацией амидов карбоновых кислот с метиловым эфиром трихлорпировиноградной кислоты синтезированы соответствующие *N*-ацилполуаминили, из которых получены метиловые эфиры 2-ацилимино- и 2-алкоксикарбонилимино-3,3,3-трихлорпропионовых кислот **4a–d**.⁴⁷

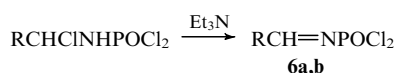


R = Me (a), Et (b), OMe (c), OEt (d).

В работе⁴⁸ описан синтез *N*-(2,2,2-трихлорэтилиден)-*N'*,*N'*-диметиламиносульфонамида (**5**) с использованием традиционного многостадийного способа, основанного на конденсации хлораля с *N,N*-диметиламиносульфонамидом с последующим хлорированием PCl_5 . Дегидрохлорирование промежуточного соединения проведено при нагревании.⁴⁸

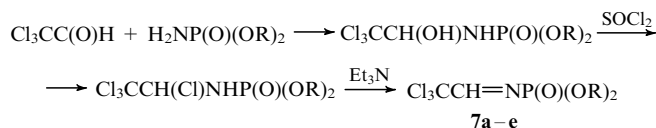


О получении фосфорильных аналогов *N*-ацилиминов галогенированных альдегидов впервые сообщено в работе⁴⁹. Показано, что продукты ацидолиза трихлорфосфазосоединений — дихлорангидриды полихлоралкиламидофосфорной кислоты, содержащие атомы хлора в α -положении к атому азота — при использовании триэтиламина в качестве дегидрогалогенирующего агента легко отщепляют молекулу HCl и превращаются в *N*-(2-метил-2-хлорпропилиденамидо- и *N*-(3,3-диметил-2-дихлорбутилиденамидо)фосфордихлориды.⁴⁹



R = Me_2CCl (a), Bu^tCCl_2 (b).

Ряд диалкил-*N*-(2,2,2-трихлорэтилиденамидо)фосфатов (выходы 50–76%) получен из хлораля и амидодиалкилфосфатов с использованием реакций хлорирования и дегидрохлорирования промежуточных продуктов.^{33, 50}



R = Me (a), Et (b), Pr^n (c), Pr^i (d), Bu^i (e).

Аналогично синтезирован *N*-(2,2,2-трихлорэтилиден-амидо)диметилтиофосфат.⁵¹

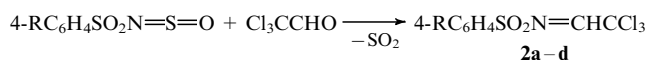
В работах^{52, 53} показано, что дегидрохлорирование некоторых тетрахлоралкилсульфонамидов можно осуществить термически, не используя дегидрохлорирующие агенты. Так, *N*-трихлорэтилиденметил- и -пропилсульфонамиды получены с выходами 73 и 93% при перегонке соответствующих тетрахлорэтилалкилсульфонамидов.

Таким образом, данный метод достаточно универсален и позволяет получать различные *N*-функциональнозамещенные имины полихлор(бром)альдегидов и кетонов. К его недостаткам можно отнести многостадийность, использование агрессивных реагентов, а также ограниченную устойчи-

вость промежуточных полуаминалей и недоступность галогенальдегидов, содержащих разные атомы галогена.

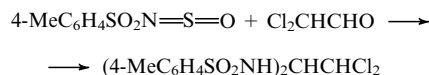
в. Конденсация *N*-сульфинилсульфонамидов и *N*-сульфоилизоцианатов с галогенальдегидами

Синтез *N*-4-толилсульфонилимина хлораля **2a** (выход 91%) осуществлен при взаимодействии хлораля в присутствии AlCl_3 с неустойчивым *N*-сульфинил-4-толуолсульфонамидом,^{32, 54, 55} полученным реакцией 4-толуолсульфонамида с хлористым тиоилом в присутствии AlCl_3 .⁵⁶ Аналогично синтезирован *N*-трихлорэтилиденбензолсульфонамид (**2b**) (выход 40%) и другие *N*-арилсульфонилимины хлораля (например, **2c,d**).⁵⁷



R = Me (a), H (b), Cl (c), MeO (d).

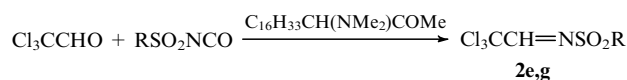
Однако при попытке получения *N*-2,2-дихлорэтилиден-аренсульфонамидов из *N*-сульфинил-4-толуолсульфонамида и дихлорацетальдегида³² был выделен 1,1-бис-(4-толилсульфонамидо)-2,2-дихлорэтан.



Попытка получения 1-хлориминов конденсацией *N*-сульфиниларенсульфонамидов с хлорангидридами кислот также не привела к успеху, поскольку продукты конденсации оказались неустойчивы в исследуемых условиях.⁵⁸

Таким образом, данный метод весьма ограничен. Не удастся, например, получить *N*-(трихлорэтилиден)диалкилфосфорамидаты конденсацией соответствующих сульфониламинов с хлоралем.³³

Общий метод получения сульфониламинов хлораля заключается во взаимодействии хлораля с сульфоилизоцианатами в присутствии аминов и четвертичных аммониевых оснований.⁵⁹



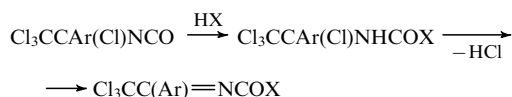
R = Cl (e), F (g), Alk($\text{C}_1\text{–C}_{20}$), ArAlk($\text{C}_7\text{–C}_{12}$), Ar($\text{C}_6\text{–C}_{10}$).

Для синтеза ацил-, X-карбонил-, фосфорилиминов полигалогенальдегидов и кетонов метод, основанный на конденсации *N*-производных амидов с карбонильными соединениями, дальнейшего развития не получил. Однако на основе сульфониламинов получено значительное число сульфониламинов ароматических и алифатических альдегидов и кетонов,⁶⁰ а также *трет*-бутил- и фторалкилиминов алкил-, арил-, полифтор-, хлоральдегидов и кетонов.⁶¹

2. Получение иминов полихлоральдегидов и кетонов из изоцианатов

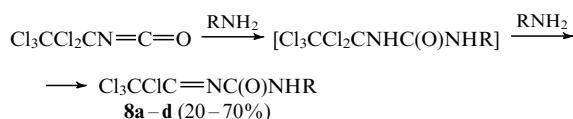
Большое распространение получили методы синтеза галогенсодержащих иминов с использованием 1-*R*-1,2,2,2-тетрагалогенэтилизацианатов и перхлорированных изоцианатов.

Так, в реакции 1-арил(1,2,2,2-тетрахлорэтил)изоцианатов со спиртами, фенолами, тиофенолами и аминами в эквимолярном соотношении образуются *N*-(1-арил-1,2,2,2-тетрахлорэтил)амиды. Последние дегидрогалогенируются при нагревании или действии оснований. Таким способом получены *R*-оксикарбонил-, арилтиокарбонил-, карбамоил-имины трихлорметилфенилкетона, *N*-*R*-оксикарбонилимины трихлорметил-4-метилфенилкетона и феноксикарбонилимины трихлорметиларилкетона.⁶²



Ar = Ph: X = MeO, PhO, 4-MeC₆H₄O, 3,5-Me₂C₆H₃O, 4-BrC₆H₄, O(CH₂CH₂)₂N, Ph₂N, PhNH, 3-CF₃-4-NO₂C₆H₃NH;
Ar = 4-MeC₆H₄: X = MeO, PhO;
X = PhO: Ar = 4-ClC₆H₄, 4-Cl₃C₆H₄, 4-FC₆H₄.

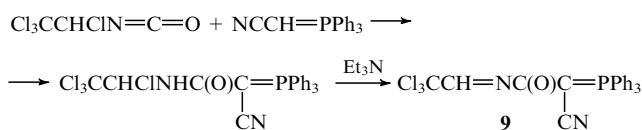
Позднее^{63, 64} взаимодействием перхлорэтилизоцианата с первичными аминами при -20°C были получены *N*-алкил-(арил)-*N'*-(перхлорэтилиден)мочевины **8a-d**.



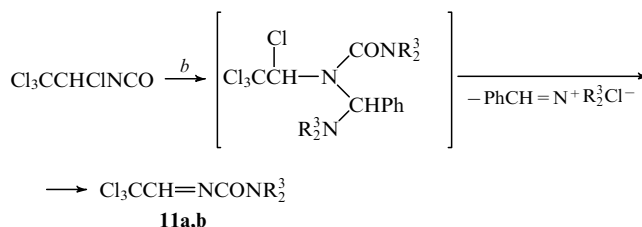
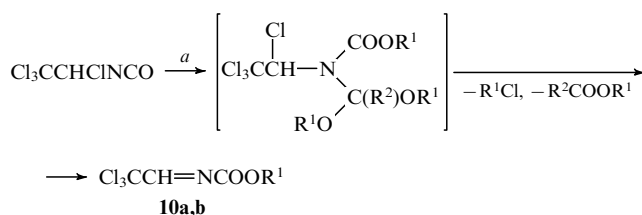
R = Prⁱ (**a**), Buⁱ (**b**), Ph (**c**), 2,4,6-Me₃C₆H₂ (**d**).

Тетрахлорэтилизоцианат получен действием PCl₅ на *N*-(1-гидрокси-2,2,2-трихлорэтил)алкоксикарбониламид,³⁹ а пентахлорэтилизоцианат синтезирован из него фотохимическим хлорированием.⁶³

Доступный ирид Ph₃P=CHCN легко присоединяется к 1,2,2,2-тетрахлорэтилизоцианату и дает новый бифильный реагент, в котором наряду с нуклеофильным центром илидного фрагмента содержится ярко выраженная электрофильная группировка CClNHC=O. Этот реагент был использован для создания бифильного фосфониевого илида **9**.⁶⁵



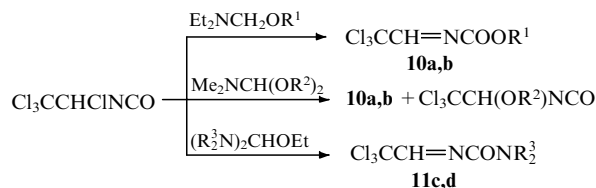
Взаимодействие 1,2,2,2-тетрахлорэтилизоцианата с ортоэфирами карбоновых кислот и с аминами бензальдегида приводит к *N*-алкоксикарбонилхлоральминам **10a,b** и *N,N'*-замещенным диалкоксимочевинам **11a,b**.⁶⁶



a) (R¹O)₃CR²; b) PhCH(NR³)₂; R¹ = Me (**10a**), Et (**10b**); R² = H, Ph, 4-ClC₆H₄; R³ = (CH₂)₂O(CH₂)₂ (**11a**); (CH₂)₅ (**11b**).

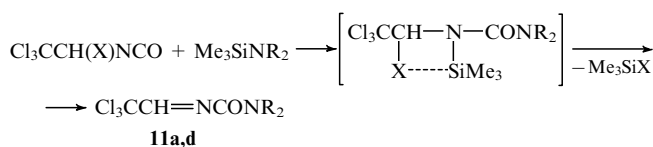
Установлено,⁶⁶ что ацетали в подобные реакции с тетрачлорэтилизоцианатом не вступают.

1,2,2,2-Тетрахлорэтилизоцианат реагирует с (диалкиламино)алкоксиметанами и бис(диалкиламино)этоксиметанами, образуя *N*-(алкоксикарбонил)хлоральмины **10a,b** и *N,N'*-замещенные мочевины **11c,d**.⁶⁷ Взаимодействие с ацеталами диметилформамида приводит к смеси хлоральминов и 1-алкокси-2,2,2-трихлорэтилизоцианатов.



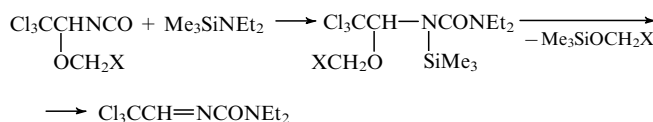
R³ = Me (**11c**), Et (**11d**).

Наряду с тетрачлорэтилизоцианатом в синтезе иминов применяют и продукты, полученные из него при замещении атома хлора на арилокси(алкокси)группы. Так, взаимодействие 1,2,2,2-тетрахлорэтилизоцианата и 1-арилокси-2,2,2-трихлорэтилизоцианатов с триметилсилиламинами приводит к *N,N'*-замещенным мочевинам **11a,d**.⁶⁸



X = Cl, PhO, 4-ClC₆H₄O; R = Et, R² = (CH₂)₂O(CH₂)₂.

Соединение **11a** получено при взаимодействии *N,N*-диэтилтриметилсилиламина с 1-алкокситрихлорэтилизоцианатами; при этом на первой стадии реакции образуются силилированные мочевины, которые при нагревании расщепляются на имин **11d** и соответствующие алкоксисиланы.⁶⁹



X = Cl₂CH, H(CF₂)₂, H(CF₂)₄, COOMe.

Таким способом синтезировано значительное число ацил-, алкокси(арилокси)(тио)карбонил- и *N'*-замещенных карбамоилиминов хлораля и трихлорметиларилкетонев.

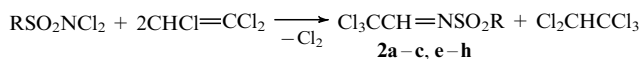
В заключение отметим, что несмотря на то, что указанные имины получают из полихлорэтилизоцианатов с preparативными выходами, сами изоцианаты синтезируют из полигалогенированных амидов, нитрилов и др. с применением PCl₅, COCl₂ и т.п., что ограничивает использование этого метода.

3. Реакции *N,N*-дигалогенамидов с 1,2-полигалогенэтиленами — новый путь получения азометиннов

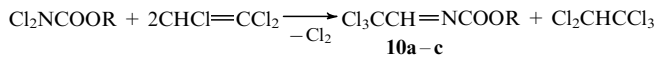
Взаимодействие 1,2-полигалогенэтиленов с *N,N*-дихлорамидами сульфоновых, карбоновых, алкоксикарбоновых, фосфорной кислот интенсивно исследуется уже около 20 лет. Установлено, что при этом образуются не насыщенные аддукты, а азометины. На основе этих реакций разработаны одностадийные методы получения иминов полигалогенальдегидов или их производных. В обзорах^{23–25} обобщены работы по 1988 г. включительно по синтезу ацил-, этоксикарбонил-, сульфонилиминов хлораля и других галогенальдегидов, *N*-(2-бром-2,2-дихлорэтилиден)бензолсульфонамида, *N*-(2,2-дибром-2-хлорэтилиден)бензолсульфонамида, 2,2-дихлорэтилиденаренсульфонилиминов из *N,N*-дихлор-, *N,N*-дибромамидов и 1,2-полигалогенэтиленов (трихлор-, трибром-, дихлорэтиленов). В настоящем обзоре приведены данные, не вошедшие в работы^{23–25}.

Так, при взаимодействии *N,N*-дихлорнитробензол-, *N,N*-аминобензолсульфонамидов и *N,N*-дихлораминов перфторалкансульфонокислот с трихлорэтиленом (ТХЭ) синтезированы сульфонилимины хлораля **2e-h**,^{70, 71} а в реакции

N,N-дихлоруретанов с ТХЭ с препаративными выходами выделены *N*-алкоксикарбонилимины хлораля **10a–c**.^{72, 73}



R = 4-MeOC₆H₄ (**a**), Ph (**b**), 4-ClC₆H₄ (**c**), 3-NO₂C₆H₄ (**e**), 4-NO₂C₆H₄ (**f**), 4-MeOCONHC₆H₄ (**g**), Alk_F (**h**).



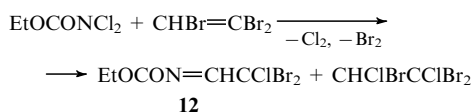
R = Me (**a**), Et (**b**), Bu (**c**).

Показано, что взаимодействие ТХЭ и *N,N*-дихлорарилсульфонамидов в присутствии кислот Льюиса (SnCl₄, AlCl₃) также приводит к сульфонилиминам **2a–c**, однако с меньшим выходом (до 47%); побочно образуются *N*-(1-арилсульфонамидо-2,2,2-трихлорэтил)аренсульфонамиды.⁷⁴

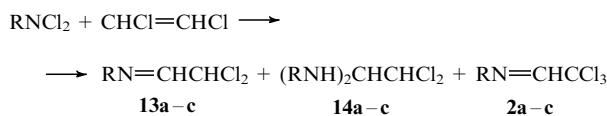
Ранее сообщалось,²³ что реакции ТХЭ с *N,N*-дибромбензолсульфамидом или *N,N*-дибромуретаном приводят к соответствующим имиnam 2-бром-2,2-дихлорацетальдегида — BrCl₂CCH=NSO₂Ph и BrCl₂CCH=NCOOMe.

Взаимодействие ТХЭ с *N*-бромуретаном, который, как известно, диспропорционирует на амид и диброамид, приводит к 2-бром-2,2-дихлор-1,1-ди(этоксикарбониламино)-этано.⁷⁵

Реакции *N,N*-дихлоруретана и *N,N*-дихлорбензолсульфонамида с трибромэтиленом (ТБЭ) протекают аналогично. Из *N,N*-дихлоруретана образуется этил-*N*-(2,2-дибром-2-хлорэтилен)карбамат (**12**).⁷⁶ Реакция сопровождается выделением хлора, брома и 1,2-дихлор-1,1,2-трибромэтана.

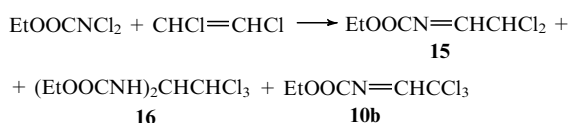


В цитируемых в обзоре²³ работах сообщалось, что реакция *N,N*-дихлораренсульфонамидов с 1,2-дихлорэтиленом (ДХЭ) приводит к *N*-(2,2-дихлорэтилен)аренсульфонамидам **13a–c**, образование которых было доказано физико-химическими методами и химическими превращениями. Авторами работы⁷⁷ они были впервые выделены и охарактеризованы. Относительные выходы продуктов **13**, **14** и **2** зависят от условий проведения процесса.^{76, 77}



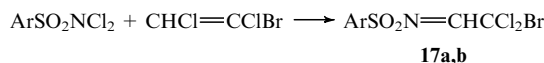
R = PhSO₂ (**a**), 4-MeC₆H₄SO₂ (**b**), 4-ClC₆H₄SO₂ (**c**).

Установлено,⁷⁶ что реакция *N,N*-дихлоруретана с ДХЭ приводит к высокорекреационноспособному этил-*N*-(2,2-дихлорэтилен)карбамату (**15**). Однако, как и в реакции *N,N*-дихлораренсульфонамидов с ДХЭ, наряду с целевым иминем **15** образуются имин **10b** и продукт присоединения дихлоруретана по C=N-связи имина — 2,2,2-трихлор-1,1-диэтоксикарбониламиноэтан (**16**). Это объясняется тем, что процесс сопровождается хлорированием ДХЭ с образованием трихлорэтилена, тетрахлорэтана, тетрахлорэтилена и уретана.



Показано, что *N,N*-дихлораренсульфонамиды легко реагируют с 1-бром-1,2-дихлорэтиленом, образуя с высоким

выходом *N*-(2-бром-2,2-дихлорэтилен)аренсульфонамиды **17a,b**.⁷⁸



Ar = Ph (**a**), 4-ClC₆H₄ (**b**).

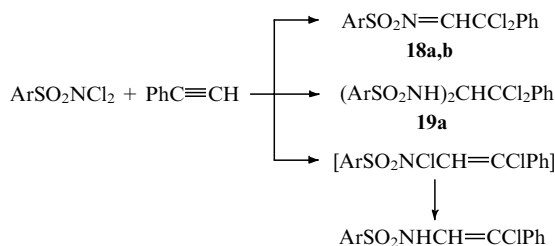
В результате систематических исследований влияния природы полигалогенэтилена и дигалогенамида на строение иминов RN=CHCCl_nBr_{3–n} была уточнена ранее предложенная²³ схема данной реакции. Показано, что 1,2-галогенотропная перегруппировка в радикал-аддуктах, образовавшихся из *N,N*-диброамидов и полихлорэтиленов, либо из *N,N*-дихлорамидов и ТБЭ, не протекает, поскольку в этих реакциях не образуются ни имины полихлоральдегидов, ни имины бромаля.^{23, 75–78}

Метод синтеза иминов полигалогенальдегидов, основанный на реакции амидильных радикалов с полигалогенэтенами, позволяет на основе доступного сырья получать полихлор(бром)содержащие азометины, в том числе с различной комбинацией атомов галогена, и использовать их без предварительного выделения для дальнейших синтетических целей. Однако данный метод требует оптимизации процесса получения галогенсодержащих ацил- и фосфорилиминов. Не изучена также возможность его применения для синтеза карбамоилиминов и фторированных иминов, содержащих остатки кислот разных классов.

4. Синтез *N*-арилсульфонилиминов полигалогенальдегидов взаимодействием *N,N*-дигалогенамидов с ацетиленами

В последнее десятилетие разрабатывается метод получения иминов из дихлорамидов кислот и замещенных ацетиленов.

Показано,^{79, 80} что реакция *N,N*-дихлораренсульфонамидов с фенилацетиленом носит свободнорадикальный характер и приводит к *N*-(2,2-дихлор-2-фенилэтилен)аренсульфонамидам **18a,b**. Детальное изучение процесса⁸⁰ показало, что реакция *N,N*-дихлорбензолсульфонамида с фенилацетиленом приводит к смеси веществ, среди которых преобладает имин **18a** (выход до 75%); в заметном количестве образуется также аддукт **19a** — продукт присоединения бензолсульфонамида по C=N-связи соединения **18a**.

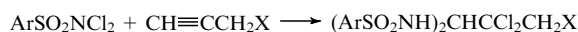


Ar = Ph (**a**), 4-ClC₆H₄ (**b**).

Реакция фенилацетилена с *N,N*-дибромбензолсульфонамидом протекает с образованием 2,2-дибром-2-фенил-1,1-ди(бензолсульфонамидо)этана и бензолсульфонамида.⁸⁰

Исследовано также взаимодействие *N,N*-дихлоруретанов и *N,N*-дихлорамидов с фенилацетиленом.^{81, 82} Однако полученные данные противоречивы и требуют уточнения строения и превращений образовавшихся продуктов.

В результате реакции *N,N*-дихлораренсульфонамидов с пропаргиловым спиртом и с 3-хлорпроп-1-ином^{83, 84} получены продукты последующего присоединения аренсульфонамидов к образовавшимся имиnam — 3-хлор- и 3-гидрокси-2,2-дихлор-1,1-ди(фенилсульфонамидо)- или 1,4-ди(4-хлорфенилсульфонамидо)пропаны.

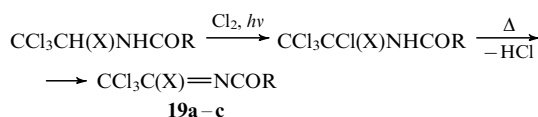


X = Cl, OH; Ar = Ph, 4-ClC₆H₄.

5. Хлорирование и бромирование производных амидов

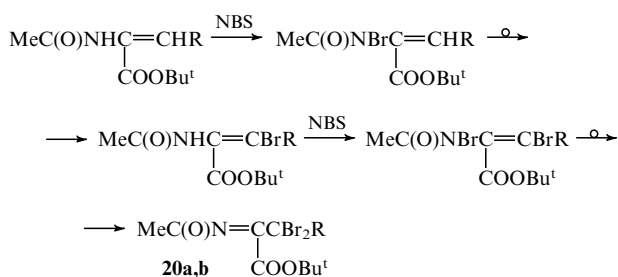
Среди методов получения иминов полигалогенальдегидов следует отметить хлорирование *N*-алкил(арил)амидов, однако оно уже было освещено в обзорах^{17–21}. Подчеркнем лишь, что авторами работы⁸⁵ показано, что хлорирование *N*-ациламидов приводит к продуктам хлорирования как альдегидного, так и амидного фрагмента. Изопропиламиды бензойной и 4-хлорбензойной кислот в условиях фотохимического высокотемпературного хлорирования дают соответствующие ацилимины гексахлорацетона.

N-(1-Фенил-2,2,2-трихлорэтил)амиды в условиях фотохимического хлорирования⁸⁶ и *N*-(1-диэтоксифосфорил-2,2,2-трихлорэтил)бензамид при обработке комплексом хлора с пиридином⁸⁷ превращаются в *N*-(1-фенилтрихлорэтилен)-трихлорацет(бенз)амиды **19a,b**⁸⁶ и *N*-(1-диэтоксифосфорил-трихлорэтилен)бензамид **19c** (выход 68%).⁸⁷ Последний, как показано в работе⁸⁷, удобнее получать хлорированием сильного производного $\text{CCl}_2 = \text{C}[\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2]\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{COPh}$ (выход 84%).



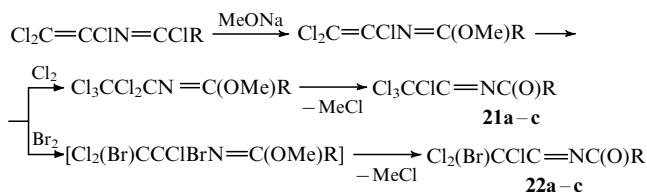
X = Ph, R = CCl₃ (**a**, 58%), Ph (**b**, 62%); X = (EtO)₂P(O), R = Ph (**c**).

Заслуживает особого внимания работа⁸⁸, в которой сообщается, что *N*-ацетил-(1-*трет*-бутоксикарбонил-2,2-дибромпропил)- и -бутилимины **20a,b** образуются в результате последовательного бромирования *N*-бромсукцинимидом (NBS) соответствующих сенамидов.



R = Me (**a**), Et (**b**).

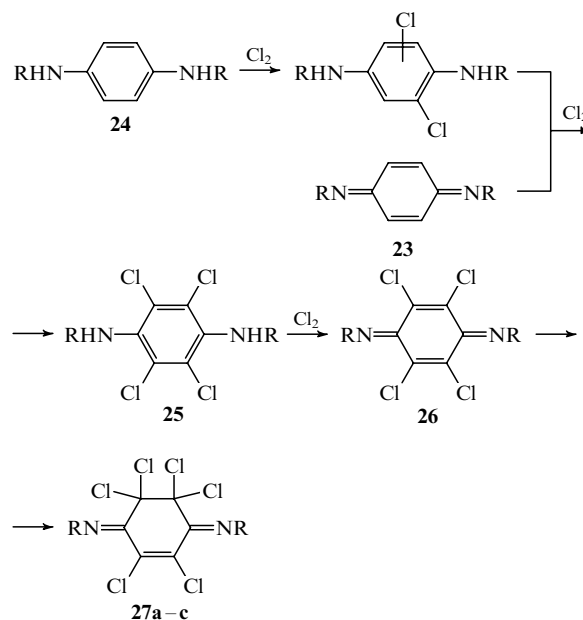
Наконец, некоторые имины полигалогенкетонов были получены галогенированием соединений со связью $C=N$. Так, хлорангидриды *N*-перхлорвинилкарбоксимидовых кислот использованы для синтеза *N*-замещенных иминоэфиров с перхлорвинильной группой.⁸⁹ При хлорировании этих соединений перхлорвинильная группа превращается в перхлорэтильную. Метилловые эфиры *N*-перхлорэтилбензиминовых кислот при нагревании отщепляют хлористый метил и дают с высоким выходом *N*-(тетрахлорэтилен)бензамиды **21a–c**. При бромировании эфиров *N*-перхлорвинилимидовых кислот в мягких условиях идет отщепление MeBr с образованием *N*-(2-бромтрихлорэтилен)бензамидов **22a–c**.



R = 4-XC₆H₄; X = H (**a**), Cl (**b**), NO₂ (**c**).

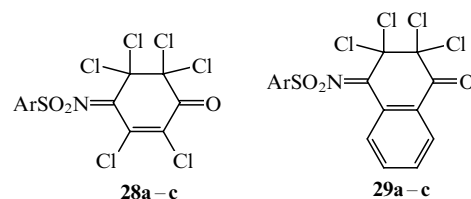
Хлорирование применяли для получения иминов циклических полигалогенкетон⁹⁰. Так, при хлорировании в диметилформамиде как *N,N'*-бис(арилсульфонил)-1,4-бензохинондиимино⁹¹ **23**, так и *N*-арилсульфонилзамещенных

л-фенилендиаминов **24** были выделены одни и те же продукты — 2,3,5,6-тетрахлор-*N,N'*-бис(арилсульфонил)-1,4-фенилендиамины **25**. Дальнейшее хлорирование приводит к тетрахлорбис(арилсульфонил)бензохинондииминам **26**, которые, в свою очередь, присоединяют молекулу хлора по двойной связи хиноидного ядра, давая конечные продукты — 1,4-бис(арилсульфонилимидино)-2,3,5,5,6,6-гексахлор-5,6-дигидро-2-циклогексены **27a – c**.⁹⁰



R = PhSO₂ (**a**), 4-MeC₆H₄SO₂ (**b**), 4-ClC₆H₄SO₂ (**c**).

Аналогично хлорированием *N*-арилсульфонил-1,4-аминофенолов и *N*-арилсульфонил-1,4-аминонафтолов получены 4-арилсульфонилиммино-2,3,5,5,6,6-гексахлорциклогекс-2-ен-4-оны **28a–c**⁹¹ и 4-арилсульфонилиммино-1-оксо-2,2,3,3-тетрахлор-1,2,3,4-тетрагидронафталины **29a–c**.⁹²

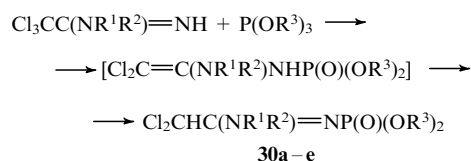


Ar = Ph (**a**), 4-MeC₆H₄ (**b**), 4-ClC₆H₄ (**c**).

6. Применение фосфорорганических соединений и PCl_5 для синтеза полигалогенсодержащих иминов

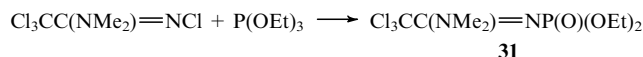
Известно несколько методов синтеза *N*-функциональнозамещенных полигалогенсодержащих иминов с использованием фосфорорганических соединений и PCl_5 .

N-(1-Амино-2,2-дихлорэтилиден)диалкилфосфорамиды получены реакцией трихлорацетиламинидов с триалкилфосфитами.⁹³

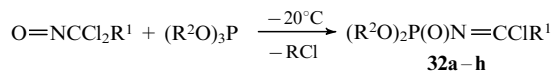


$R^1 = H, R^2 = Me: R^3 = Me$ (**a**), Et (**b**), Pr^n (**c**), Pr^i (**d**);
 $R^1 = H, R^2 = Bu^t, R^3 = Et$ (**e**).

Из *N*-хлор-*N'*,*N'*-диметилтрихлорацетамидина и триэтилфосфита получен *N*-(1-диметиламино-2,2,2-трихлорэтилиден)диэтилфосфорамид (**31**).⁹³

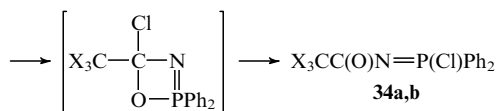
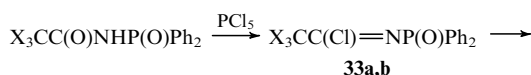


Показано,⁹⁴ что триалкилфосфиты в мягких условиях (–20°C) взаимодействуют с полихлорнитрозоэтанами, образуя соответствующие *N*-хлоралкилиденамидодиалкилфосфаты **32a–h**.



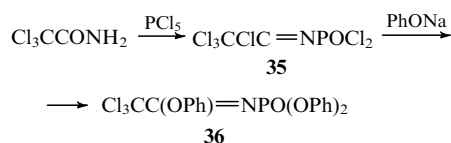
$\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{Cl}$; $\text{R}^2 = \text{Pr}^n$ (**a**), Bu^n (**b**), Bu^i (**c**), C_5H_{11} (**d**), ClCH_2CH_2 (**e**);
 $\text{R}^1 = \text{CHCl}_2$; $\text{R}^2 = \text{Pr}^n$ (**f**), Bu^n (**g**), C_5H_{11} (**h**).

Найдено, что при взаимодействии *N*-тригалогенацетамидодифенилфосфинатов с PCl_5 образуется смесь *N*-(тетрахлорэтилен)- (**33a**), *N*-(трифтор-1-хлорэтилен)дифениламидофосфинатов **33b** (70%) и фосфазосоединений **34** (30%).⁹⁵ Перегруппировке, которая, как полагают, протекает через четырехцентровое переходное состояние, благоприятствует наличие сильных электроноакцепторных групп.

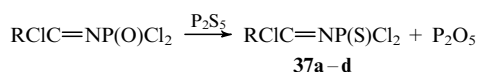


$\text{X} = \text{Cl}$ (**a**), F (**b**).

В то же время трихлорацетамид реагирует с избытком PCl_5 с образованием *N*-тетрахлорэтиленамидофосфордихлорида (**35**).⁹⁶ Последний при реакции с фенолятом натрия дает продукт замещения атомов галогена на феноксильный остаток — (2,2,2-трихлор-1-феноксиэтиленамидо)дифенилфосфат (**36**).⁹⁷

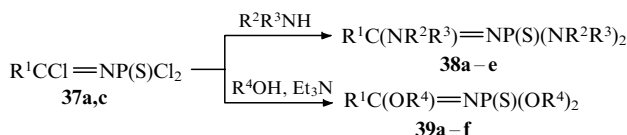


Имины **35** были использованы также для получения хлор-, фторсодержащих имидов тиофосфорных кислот **37a–d**.⁹⁸



$\text{R} = \text{CCl}_3$ (**a**), $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2$ (**b**), MeCCl_2 (**c**), EtCCl_2 (**d**).

При взаимодействии иминов **37a,c** со спиртами и аминами происходит замещение атомов хлора у атомов фосфора и углерода с образованием соединений **38a–e** и **39a–f**.⁹⁸



$\text{R}^1 = \text{Cl}_3\text{C}$; $\text{NR}^2\text{R}^3 = \text{PhNH}$ (**38a**), $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}$ (**38b**),

$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ (**38c**);

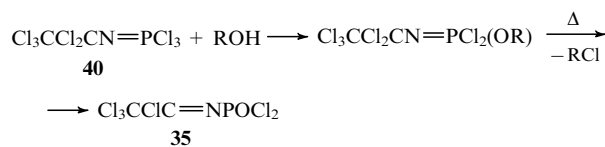
$\text{R}^1 = \text{Cl}_2\text{CMe}$; $\text{NR}^2\text{R}^3 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}$ (**38d**), $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ (**38e**);

$\text{R}^1 = \text{Cl}_3\text{C}$; $\text{R}^4 = \text{Me}$ (**39a**), Et (**39b**), Pr (**39c**), Bu (**39d**), Ph (**39e**);

$\text{R}^1 = \text{Cl}_2\text{CMe}$, $\text{R}^4 = \text{Et}$ (**39f**).

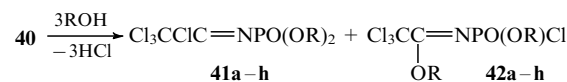
Ряд *N*-фосфорилиминов получен с применением трихлорфосфоразоперхлорэтана (**40**),⁹⁹ который реагирует со спиртами с образованием имидов различного строения в зависимости от температуры и соотношения реагентов. При использовании эквимольного количества спирта происходит замещение одного атома хлора с образованием неустойчивых *N*-(перхлорэтил)иминоалкилдихлорфосфатов, которые

при нагревании выделяют хлористый алкил и образуют *N*-(перхлорэтиленамидо)фосфордихлорид (**35**).



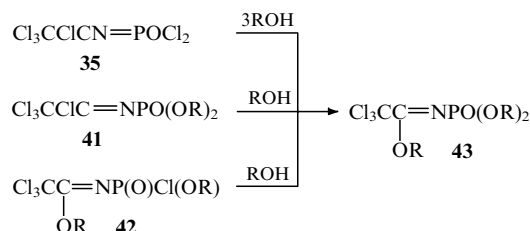
$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}, \text{C}_8\text{H}_{17}$.

При трехкратном избытке спирта образуется смесь диалкиламилофосфатов **41a–h** и соответствующих хлор(алкокси)производных **42a–h** в соотношении ~60 : 40.

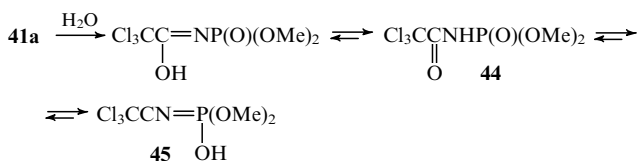


$\text{R} = \text{Me}$ (**a**), Et (**b**), Pr^n (**c**), Bu^n (**d**), Bu^i (**e**), C_5H_{11} (**f**), *iso*- C_5H_{11} (**g**), C_8H_{17} (**h**).

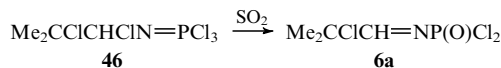
При соотношении спирт : имин **40** = 4 : 1 с выходом 65–85% образуются *N*-(1-алкокси-2,2,2-трихлорэтилен)-диалкилфосфамидаты **43**, которые можно также получить при действии спирта на соединения **35**, **41**, **42**.



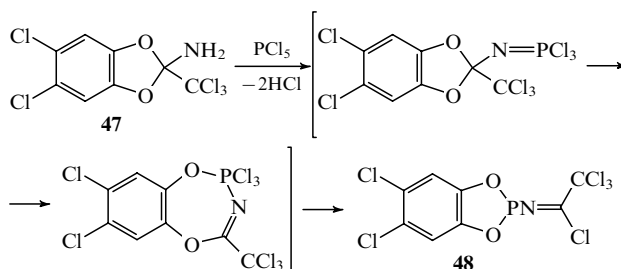
По методике, предложенной в работе⁹⁶, из имина **41a** синтезирован диметилвый эфир трихлорацетиламилофосфорной кислоты (**44**), который в растворе может существовать в иминной таутомерной форме **45**.¹⁰⁰



Соединение **6a** можно получить, действуя на *N*-(2-метил-1,2-дихлорпропилен)амидофосфортрихлорид (**46**) диоксидом серы.⁴⁹

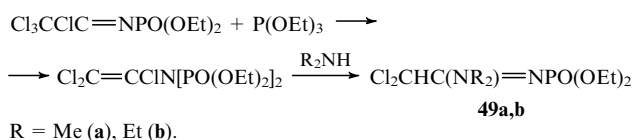


При взаимодействии 2-амино-2-трихлорметил-5,6-дихлорбензо-1,3-диоксола **47** с PCl_5 получен тетрачлорэтиленаминодиоксафосфолан **48**.¹⁰¹ Предполагают, что первоначально образуется фосфазосоединение, которое перегруппировывается в диоксафосфолан через семичленный интермедиат.



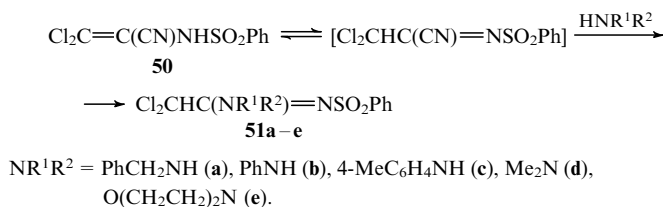
7. Прочие методы синтеза

Интересно отметить, что хлорвиниламиды — структурные изомеры хлорэтилидениминов — могут быть в некоторых случаях использованы для синтеза иминов. Так, трихлорвинилбис(диалкоксифосфорил)амины реагируют с двумя эквивалентами диалкиламина, образуя *N*-(1-диалкиламино-2,2-дихлорэтилиден)амидодиалкилфосфаты **49a,b**.¹⁰²

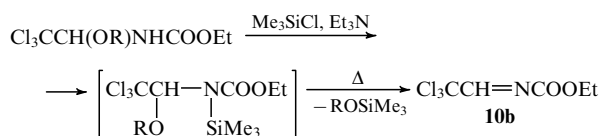


Выше сообщалось, что имины аналогичного строения получены также из трихлорацетамидинов.⁹³

(2,2-Дихлор-1-циановинил)бензолсульфонамид (**50**) реагирует с аминами, по мнению авторов работы¹⁰³, в иминной форме с замещением цианогруппы на аминную; при этом с хорошими выходами выделены *N*-(1-диалкиламино-2,2-дихлорэтилиден)аренсульфонамиды **51a-e**.

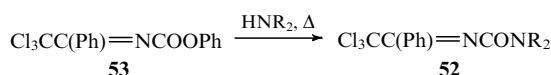


Весьма перспективным является способ получения иминов из этил-*N*-[трихлор-1-алкокси(арилокси)этил]карбаматов и триметилхлорсилана. Так, при силилировании этиловых эфиров *N*-(1-арилокси-2,2,2-трихлорэтил)карбамино-вой кислоты триметилхлорсиланом в присутствии триэтиламина осуществляется термическое разложение промежуточного продукта и образуется *N*-(этоксикарбонил)хлоральмин **10b**.⁶⁹

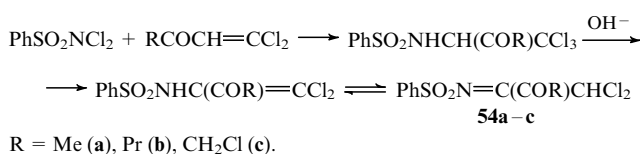


R = Ph, 2,4-Br₂C₆H₃.

Показана возможность получения 1-фенил-2,2,2-трихлорэтилиденмочевин **52** из фенил-*N*-(1-фенил-2,2,2-трихлорэтилиден)карбамата **53**.⁶² В жестких условиях происходит обмен фенокисильной группы на остаток амина.⁶²



Взаимодействием *N,N*-дихлорбензолсульфонамида с дихлорвинилкетонами с последующим дегидрохлорированием под действием щелочи образовавшихся *N*-(1-ацил-2,2,2-трихлорэтил)бензолсульфонамидов получены *N*-(1-ацил-2,2-дихлорэтилиден)бензолсульфонамиды **54a-c**. Они могут существовать в виде двух таутомеров.¹⁰⁴



III. Строение иминов полигалогенальдегидов и кетонов: *син*-, *анти*-изомерия; *енамидо*-ацилиминная таутомерия

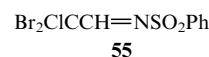
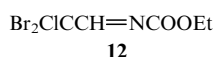
1. Строение *N*-трихлорэтилиденаренсульфонамидов по данным спектроскопии ЯКР ³⁵Cl и ЯМР. *Син*-, *анти*-изомерия иминов полигалогенальдегидов

Несмотря на большое внимание к химии *N*-полигалогеналкилиденамидов карбоновых, сульфоновых, фосфорной кислот, их строение изучено явно недостаточно. В основном приводятся данные ИК- и ЯМР-спектроскопии и лишь в работах^{105, 106} обсуждается информация, полученная при исследовании трихлорэтилиденаренсульфонамидов методом ЯКР.

Спектры ЯКР ³⁵Cl, так же как и данные спектров ЯМР ¹H и ¹³C (см.⁷⁰), свидетельствуют о том, что арилсульфонилимины хлора **2a-c** существуют в виде одного из двух возможных изомеров. Согласно квантово-химическим расчетам, *анти*-изомер **A** выгоднее, чем *син*-изомер **B**, что подтверждается экспериментальными и расчетными данными ЯКР ³⁵Cl.¹⁰⁵



Ar = 4-MeC₆H₄, Ph, 4-ClC₆H₄.



Методом ЯМР показано, что имины дибромхлорацетальдегида **12** и **55** существуют в виде смеси *син*- и *анти*-изомеров в соотношении 3:4¹⁰⁷ и 1:3⁷⁶ соответственно. Так, в спектре ЯМР ¹H имина **55** кроме мультиплета фенольных протонов наблюдаются два синглета олефинового протона при 8.30 и 8.40 м.д. с соотношением интенсивностей 3:4. В спектре ЯМР ¹³C имеются парные сигналы для ядер углерода группы CH=N (167.9 и 167.6 м.д.) и группы CClBr₂ (135.7 и 135.6 м.д.).¹⁰⁷ Дополнительным доказательством, подтверждающим существование *син*- и *анти*-изомеров иминов, служит факт образования двух энантиомеров при присоединении нуклеофилов по связи C=N.¹⁰⁷

Следует отметить, что в спектрах ЯМР ¹H сульфонил- (**2a-c**) и этоксикарбонилиминов хлора (**10b**),^{108, 73} сульфонил- (**13a-c**) и этоксикарбонилиминов дихлорацетальдегида (**15**),^{76, 77} а также сульфонил- (**17a,b**) и алкоксикарбонилиминов дихлорбромацетальдегида^{23, 78, 109} *син*- и *анти*-изомеры не идентифицируются.

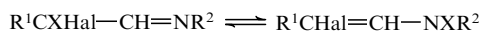
На основе предложенных в работе¹¹⁰ корреляционных соотношений между экспериментальными частотами ЯКР ³⁵Cl и длинами связей C—Cl сделан расчет длин связей в иминах **2a-c**, диапазон которых определен как 175.8–176.3 пм.¹⁰⁵ Такая величина характерна для связи C—Cl в соединениях с трихлорметильной группой.

В спектрах ЯКР ³⁵Cl отмечена неэквивалентность трех атомов хлора для трихлорэтилиденбензол- и -4-толуолсульфонамидов хлора (**2a,b**), в то время как в спектре ЯКР ³⁵Cl 4-хлорфенилсульфонилимина (**2c**) наблюдается единичный сигнал трихлорметильной группы,^{105, 106} что трудно объяснить на основе его молекулярной структуры. По-видимому, электронное окружение для всех атомов хлора в этом имине становится одинаковым за счет межмолекулярных контактов.

К сожалению, спектры ЯКР ³⁵Cl иминов, для которых установлено наличие *син*- и *анти*-изомеров, в литературе отсутствуют.

2. Енамидо-ацилиминная таутомерия в дихлорэтилидениминах

Одним из интересных вопросов теоретической химии является существование енамидо-ацилиминной таутомерии галогеналкилидениминов, *N*-замещенных остатками кислот.



X = H, Hal.

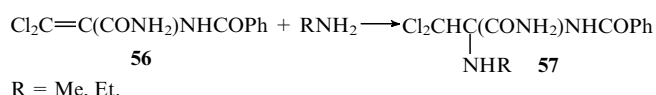
В обзорных работах^{20,21} сделан вывод о том, что среди *N*-ацилиминов хлор(бром)(фтор)альдегидов и кетонов устойчивые структуры с иминной связью существуют для альд- и кетиминов, не содержащих β-атомов водорода в галогеналкильных группах.

Однако в настоящее время известно, что арилсульфонил-имины дихлорацетальдегида $ArSO_2N=CHCHCl_2$ (**13a–c**, Ar = Ph (**a**), 4-MeC₆H₄ (**b**), 4-ClC₆H₄ (**c**)), имеющие атом водорода в β-положении к иминной группе, существуют в устойчивой иминной форме, о чем свидетельствуют наличие характерных полос поглощения связи C=N в ИК-спектре и спектре ЯМР (сигнал азометинового протона при δ = 8.35–8.44 м.д. и атома углерода связи CH=N при δ = 166 м.д.).⁷⁷ Аналогично, в виде устойчивой иминной формы существуют дихлорэтилиденкарбамат **15** (сигнал азометинового протона при δ = 8.06 м.д.⁷⁶) и 1-алкиламинозамещенные 2,2-дихлорэтилидендиалкилфосфорамиды.^{93, 102}

В то же время *N*-дихлорвиниламиды и *N*-дихлорвинилтиоамиды, по данным ИК- и ЯМР ¹H-спектров, существуют в виде стабильной енамидной формы.^{111, 112} В реакциях с нуклеофилами они, тем не менее, дают устойчивые продукты присоединения по азометиновой связи.^{112–114}

Некоторые функциональные заместители, такие как CN,^{103, 115, 116} CONH₂,¹¹⁷ POPh₂,¹¹⁸ PO(OEt)₂,^{119, 120} R⁺Ph₃Cl[–],¹²¹ в дихлоралкильной группе стабилизируют енамидную форму Cl₂C=C(R¹)NHCOR², где R² = Alk, Ar, OMe, OPh. Такие амиды реагируют с первичными и вторичными аминами в енамидной таутомерной форме, образуя продукты замещения атомов хлора.

Исключением является *N*-(1-карбамоил-2,2-дихлорвинил)бензамид (**56**), который реагирует с метил- и этиламином, давая устойчивые продукты присоединения **57**.¹¹⁷



Выше уже упоминалось (см. раздел II.7), что *N*-(2,2-дихлор-1-циановинил)бензолсульфонамид (**50**) реагирует с аминами с замещением цианогруппы с образованием стабильных 1-амино-2,2-дихлорэтилидениминов **51a–e**.¹⁰³

Установлено также, что *N*-(1-ацил-2,2-дихлорэтилиден)бензолсульфонамиды **54a–c** могут существовать в виде двух таутомеров;¹⁰⁴ в твердом виде преобладает амидная форма, в растворах равновесие смещается в сторону иминной формы. Значительное время установления равновесия и возможность раздельного наблюдения таутомерных форм свидетельствуют о том, что энергетический барьер, разделяющий эти формы, превышает 107 кДж·моль^{–1} (см. работу¹⁰⁴).

Следует подчеркнуть, что бромирование NH-группы в *N*-(1-мет-бутоксикарбонил-2-метил- и -этилвинил)ацетамидов приводит к нестабильным соединениям, претерпевающим 1,3-галогенотропную перегруппировку с миграцией атома галогена и образованием иминов **20a,b** (см. раздел II.4). Аналогично, *N*-хлор-*N*-(2-фенил-2-хлорвинил)аренсульфонамиды и *N*-бром-*N*-(2-бром-2-фенилвинил)бензолсульфонамид, образующиеся при реакции *N,N*-дихлор(бром)аренсульфонамидов с фенилацетиленом (см. раздел

II.4), превращаются в соответствующие *N*-(2,2-дигалоген-2-фенилэтилиден)аренсульфонамиды типа **18** в результате 1,3-галогенотропной перегруппировки.^{79, 80}

Таким образом, иминная форма дихлорацетальдегидиминов стабильна для арилсульфонилиминов и алкоксикарбонилиминов, а также для дихлорвиниламидов фосфорной кислоты при наличии электронодонорных заместителей в α-положении винильной группы. Не содержащие заместителей в α-положении винильной группы дихлоралкилвиниламиды диалкилфосфорных, карбоновых, тиокарбоновых кислот стабильны в енамидной форме, однако реагируют с нуклеофилами в иминной форме. Наличие электроноакцепторных заместителей в положении 1 винильной группы дихлорвиниламидов стабилизирует енамидную таутомерную форму. Введение атома галогена в NH-группу способствует таутомеризации енамидов с образованием галогенсодержащих иминов.

IV. Реакционная способность *N*-ацил-, *N*-сульфонил-, *N*-фосфорилиминов полигалогенальдегидов и кетонов

Реакционная способность *N*-функциональнозамещенных полигалогенальд- и -кетиминов определяется наличием в их структуре высокоэлектрофильной связи C=N. Электроноакцепторные заместители у этой связи увеличивают ее реакционную способность в реакциях с нуклеофилами и электрононасыщенными системами — диенами, алкенами, ацетиленами, аренами.

1. Полихлор(бром)альд- и кетимины в реакциях с нуклеофилами

Ацил-, алкокси(арилокси)(амино)карбонил-, сульфонил-, фосфорилимины полигалогенальдегидов и кетонов исследованы в реакциях с O-, N-, S-, P-нуклеофилами и бифункциональными нуклеофилами. Для выявления зависимости между строением иминов и их активностью в реакциях с нуклеофилами изучена кинетика присоединения этантиола и 2,4,6-трихлоранилина к хлоральминам с различными ацильными остатками: Cl₃CCH=NCOR, где R = Ph (**3a**), PhCH₂O (**3b**), Me (**3c**), Et (**3d**), Prⁱ (**3e**), Bu^t (**3f**), 4-MeC₆H₄ (**3g**), 4-MeOC₆H₄ (**3h**), 4-ClC₆H₄ (**3i**), 4-NO₂C₆H₄ (**3j**), 3-MeC₆H₄ (**3k**), 3-ClC₆H₄ (**3l**), и к имидам **10a,b**, **2a,b** и **7b**.^{41, 122} Было показано, что реакции подчиняются кинетике второго порядка, причем наблюдается резкое падение реакционной способности иминогруппы в ряду **3** > **10** > **7**.

Cl ₃ CCH=NR	3a	3d	10b	7b
R	PhCH ₂ CO	EtCO	EtOCO	(EtO) ₂ PO
k, л·моль ^{–1} ·с ^{–1}	226.0	77.0	14.6	4.7

Константы скорости присоединения этантиола уменьшаются в 20–52 раз при переходе от ацилиминов **3**, **10** к фосфорилимину **7**. Это связано, очевидно, с уменьшением электроотрицательности кислотных остатков, что приводит к увеличению электронной плотности на атоме углерода азометиновой группы. Значительное уменьшение активности *N*-этоксикарбонилхлоральмина **10b** по сравнению с *N*-пропионилхлоральмином **3d** объясняется ослаблением сопряжения азометиновой группы с карбонильной с участием алкоксильного остатка. Существенное влияние эффекта сопряжения подтверждает и тот факт, что активность иминогруппы, связанной с фосфонильным остатком, еще более понижается, так как сопряжение в этом случае или совсем отсутствует, или незначительно.¹²²

Исследование реакционной способности ароилиминов хлорала **3i–m** в реакциях с 2,4,6-трихлоранилином в бензоле, диоксане и ацетонитриле показало, что скорость присоединения амина в ацетонитриле зависит от заместителей в

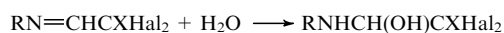
фенильном ядре.⁴¹ Электроноакцепторные заместители ускоряют эту реакцию, а электронодонорные замедляют.

Сравнение реакционной способности иминов хлораля в реакциях с 2,4,6-трихлоранилином⁴¹ показало, что влияние заместителя при атоме азота на способность связи C=N к присоединению уменьшается в ряду COAr > COAlk > SO₂Ar и в ряду COAlk > PO(OAlk)₂ > COOAlk.

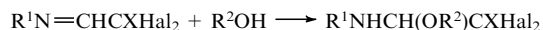
Несмотря на большую электроотрицательность арил-сульфонильных групп, их влияние в меньшей степени сказывается на реакционной способности связи C=N в реакции с трихлоранилином. При этом для энтропии активации присоединения амина к фосфорил- и сульфонилиминам характерны более высокие отрицательные значения, чем для ацилиминов. Авторы работы⁴¹ объясняют это различием циклических переходных состояний, реализующихся при взаимодействии амина с системами C=N—C=O, C=N—P=O и C=N—SO₂. Для ацилиминов реализуется шестичленный переходный комплекс, для сульфонил- и фосфорилиминов — четырехчленный. Подтверждением этого предположения может служить известная активность ацилиминов в реакциях 1,4-циклоприсоединения, в то время как для аренсульфонилиминов характерны реакции 1,2-циклоприсоединения.

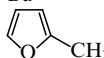
а. Имины в реакциях с О-нуклеофилами

Наиболее широко изучены реакции иминов с кислородсодержащими нуклеофилами и показано, что ацил-, алкокси(арилокси)карбонил-, карбамоил-, сульфонил-, фосфорилимины полигалогенальдегидов присоединяют экзотермически воду и спирты, образуя с хорошими выходами устойчивые гидроксиды **58** и алкоксизамещенные галогеналкиламиды **59**.



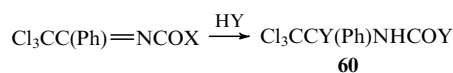
58			
R	X	Hal	Ссылки
MeCO	Cl	Cl	37
PhCO	Cl	Cl	35
Ph ₃ P=C(CN)CO	Cl	Cl	65
MeOCO	Cl	Cl	36
EtOCO	Cl	Cl	36, 72
BuOCO	Cl	Cl	72
PhOCO	Cl	Cl	35
Et ₂ NCO	Cl	Cl	68
O(CH ₂ CH ₂) ₂ N	Cl	Cl	68
4-MeC ₆ H ₄ SO ₂	Cl	Cl	32, 74, 123, 124
PhSO ₂	Cl	Cl	74, 123, 124
4-ClC ₆ H ₄ SO ₂	Cl	Cl	74, 123, 124
4-NO ₂ C ₆ H ₄ SO ₂	Cl	Cl	70
3-NO ₂ C ₆ H ₄ SO ₂	Cl	Cl	70
(EtO) ₂ P(O)	Cl	Cl	33, 50
(MeO) ₂ P(O)	Cl	Cl	33
(Pr ⁿ O) ₂ P(O)	Cl	Cl	33
(Pr ⁱ O) ₂ P(O)	Cl	Cl	33
(Bu ⁱ O) ₂ P(O)	Cl	Cl	33
(MeO) ₂ P(S)	Cl	Cl	51
MeCO	Br	Cl	43
EtCO	Br	Cl	43
MeOCO	Br	Cl	43, 44
EtOCO	Br	Cl	109
PhSO ₂	Br	Cl	78
4-ClC ₆ H ₄ SO ₂	Br	Cl	125, 78
PhSO ₂	Cl	Br	107
MeOCO	Br	Br	42
EtOCO	Br	Br	36
4-MeC ₆ H ₄ SO ₂	H	Cl	77, 126
PhSO ₂	H	Cl	77, 126
4-ClC ₆ H ₄ SO ₂	H	Cl	77, 126



59				
R ¹	R ²	X	Hal	Ссылки
EtOCO	Me	Cl	Cl	36
Me ₂ NCO	Me	Cl	Cl	68
4-MeC ₆ H ₄ SO ₂	Me	Cl	Cl	32, 72, 124
PhSO ₂	Me	Cl	Cl	8, 124
4-ClC ₆ H ₄ SO ₂	Me	Cl	Cl	8, 124
(MeO) ₂ P(S)	Me	Cl	Cl	51
Ph ₃ P=C(CN)CO	Me	Cl	Cl	65
MeCO	Me	Br	Cl	43
EtCO	Me	Br	Cl	43
MeOCO	Me	Br	Cl	44
EtOCO	Me	Br	Cl	109
EtOCO	Me	Br	Br	36
MeCO	Me	Pr ⁿ	Cl	34
MeCO	Me	Bu ⁿ	Cl	34
PhCO	Et	Cl	Cl	35
PhOCO	Et	Cl	Cl	35
EtOCO	Et	Cl	Cl	36
Et ₂ NCO	Et	Cl	Cl	68
4-MeC ₆ H ₄ SO ₂	Et	Cl	Cl	32, 124
PhSO ₂	Et	Cl	Cl	124
4-ClC ₆ H ₄ SO ₂	Et	Cl	Cl	74
(EtO) ₂ P(O)	Et	Cl	Cl	33
(MeO) ₂ P(S)	Et	Cl	Cl	51
PhSO ₂	Et	Br	Cl	78, 125
4-ClC ₆ H ₄ SO ₂	Et	Br	Cl	78
PhSO ₂	Et	H	Cl	8, 77
PhSO ₂	Et	Br	Cl	107
(Bu ⁱ O) ₂ P(O)	Bu ⁱ	Cl	Cl	33
PhSO ₂		Cl	Cl	127
PhSO ₂	Bu ⁿ	Ph	Cl	128
PhSO ₂	CH ₂ =CHCH ₂	Cl	Cl	129
4-MeC ₆ H ₄ SO ₂	CH ₂ =CHCH ₂	Cl	Cl	129
4-ClC ₆ H ₄ SO ₂	CH ₂ =CHCH ₂	Cl	Cl	129

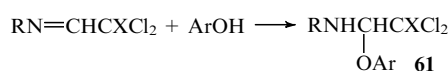
В мягких условиях без нагревания присоединяется к арен-сульфонилиминам хлораля аллиловый спирт.¹²⁹

Имины трихлорметилфенилкетона не только присоединяют спирты и аммиак по связи C=N, но одновременно обменивают фрагменты X на спиртовый остаток или аминогруппу, образуя 1-(алкокси(амино)карбониламино)-2,2,2-трихлорэтилбензолы **60**.⁶²



X = OAlk, SAr, NAlk₂; Y = MeO, EtO, NH₂.

Исследовано взаимодействие ацил-, сульфонил- и диалкоксифосфорилтрихлорэтилиденаминов с фенолами и 1-нафтолом. Показано, что фенол^{33, 36, 37, 50, 123, 124, 130} и *n*-хлорфенол^{33, 39, 130} присоединяются почти ко всем типам иминов, давая арилоксипроизводные **61**.

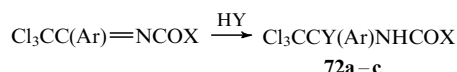


Ar = Ph, 4-ClC₆H₄; X = Cl, CH₂Cl;

R = AlkCO, AlkOCO, (AlkO)₂PO, ArSO₂.

1-Нафтол легко присоединяется к фосфорилиминам.^{33, 50} В то же время эти имины не дают продуктов присоединения с 2,6-диметилфенолом, 2,6-динитрофенолом и 2,4,6-тринитрофенолом даже при нагревании.³³ Это объясняется не только стерическими факторами, но и пониженной нуклеофильностью нитрофенолов.

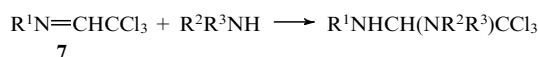
Фенокси- и метоксикарбонилимины трихлорметиларил-кетонов также присоединяют амины по связи C=N, образуя соединения **72a–c**.⁶²



X = PhO, Ar = 4-Cl₃CC₆H₄, Y = PhCH₂NH (**a**);
X = MeO, Ar = Ph, Y = BuNH (**b**), PhCH₂NH (**c**).

В то же время установлено, что фенилтрихлорэтилен-феноксикарбамид **53** при взаимодействии с вторичными аминами, например морфолином или дифениламином, может реагировать без участия C=N-связи. В жестких условиях происходит обмен феноксигруппы на остаток амина, и образуются имины **52**⁶² (см. раздел II.7).

Подробно изучено также взаимодействие трихлорэтилен-диаминодиаалкилфосфонатов **7** с аминами. Показано,^{41, 133} что эти имины и их сернистые аналоги⁵¹ легко дают с первичными ароматическими аминами устойчивые продукты присоединения — *N*-(1-амино-2,2,2-трихлорэтил)-диалкиламидо- и -тиоамидофосфаты.



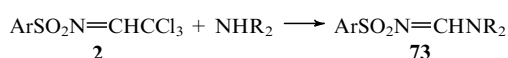
R¹ = PO(OAlk)₂ (Alk = Me, Et, Prⁿ, Prⁱ, Buⁱ); PS(OMe)₂;
R² = H; R³ = Ph, PhCH₂, 4-ClC₆H₄, 4-MeC₆H₄, 2,4,5-Cl₃C₆H₃;
R² = R³ = Et; R²–R³ = (CH₂)₅.

Имины **7** присоединяют анилин, 4-хлоранилин и 4-метиланилин при комнатной температуре, 2,4,6-трихлоранилин реагирует при ~80°C, а наименее нуклеофильный 2,4,6-тринитроанилин не присоединяется даже при 100°C.¹³³

В то время как ацил-, фосфорил-, алкоксикарбонил- и карбамоилимины трихлоруксусного, дихлоруксусного, трихлорпропионового и других альдегидов образуют продукты присоединения по азометиновой связи, трихлорэтиленарен-сульфонамиды **2** могут либо давать продукты присоединения по связи C=N, либо подвергаться галоформному распаду.

Анилины,^{32, 124} трихлоранилины,⁴¹ морфолины,¹²⁴ *N*-этиланилины,¹³⁶ *N*-метиланилины,¹³⁶ первичные амины (метиламин, *трет*-бутиламин, аллиламин¹²⁹) образуют продукты нуклеофильного присоединения. Дифениламин не вступает в реакцию с арилсульфонилиминами хлораля.⁷³

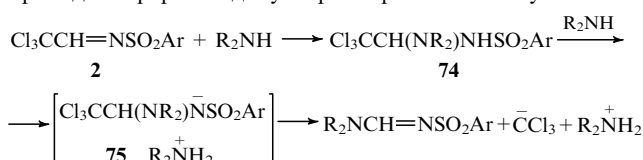
В то же время высокоосновные диалкиламины вызывают галоформный распад; при этом с высокими выходами образуются продукты замещения группы CCl₃ — *N*-арилсульфонил-*N'*,*N'*-диалкилформамидины **73**.^{73, 134–136}



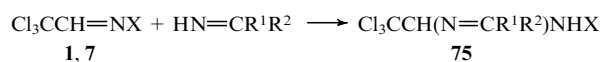
Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄; R = Me, Et, Pr, Bu, C₆H₁₃;
R–R = (CH₂)₂O(CH₂)₂, (CH₂)₅.

Такой путь реакции в случае сульфонилиминов объясняется⁷³ невозможностью стабилизации переходного состояния за счет группы ArSO₂, которая не способна участвовать в сопряжении как, например, ацильная или алкоксикарбонильная группа. Происходит выброс CHCl₃ из интермедиата и образуется соединение **73**.

Предложенная авторами работы¹³⁶ схема реакции включает присоединение амина по кратной связи углерод–азот и взаимодействие интермедиата со второй молекулой амина с образованием ионной системы **75**. Фрагментация последней приводит к формамидину и трихлорметил-аниону.

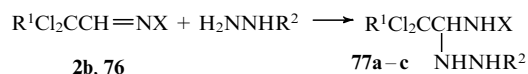


Имины легко присоединяются по азометиновой связи трихлорэтиленаминов **1** и **7**, образуя азометины **75**.^{37, 136}



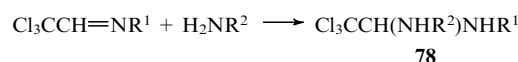
X = MeCO, R¹ = R² = Ph; X = PO(OEt)₂; R¹ = R² = Ph;
R¹ = Ph, R² = 4-MeC₆H₄; R¹ = Me, R² = OEt.

При взаимодействии *N*-ацетилимина 2,2-дихлорпентан-2-ила **76**³⁴ и бензолсульфонилимина **2b**¹²⁴ с гидразинами с хорошим выходом получены продукты присоединения — *N*¹-арил-*N*²-[1-амидо-2-(трихлорэтил)- и -(2,2-дихлорпентил)]гидразины **77a–c**.¹²⁴

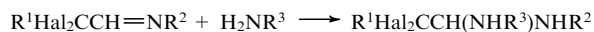


X = PhSO₂, R¹ = Cl, R² = Ph (**77a**); X = MeCO, R¹ = Pr, R² = Ph (**77b**), 2,4-(NO₂)₂C₆H₃ (**77c**).

N-2,2,2-Трихлор-, бромдихлор-, хлордихлор-, 2,2-дихлорэтилен- и 2-*R*-2,2-дихлорэтиленамины карбоновых, карбаминовых, сульфоновых, диалкилфосфорных кислот при небольшом нагревании присоединяют амиды кислот и замещенные мочевины, образуя с хорошими выходами полигалогеналкандиилбисамиды **78**, **79**.



R ¹	R ²	Ссылки
MeCO	MeCO	137
MeCO	PhCO	37
MeCO	PhSO ₂	37
MeCO	(EtO) ₂ PO	37
MeCO	(PhO) ₂ PO	37
MeCO	(MeO) ₂ PS	138
MeCO	(Pr ⁱ O) ₂ PO	138
MeCO	(Pr ⁱ O) ₂ PS	138
MeCO	(MeO)(MeS)PO	138
MeOCO	MeOCO	39
MeOCO	(EtO) ₂ PO	39
PhCO	PhCO	137
(EtO) ₂ PO	(EtO) ₂ PO	133
(EtO) ₂ PO	MeCO	133
(EtO) ₂ PO	Cl ₃ CCO	133
(EtO) ₂ PO	Bu ⁱ CO	133
(EtO) ₂ PO	PhCO	133
(EtO) ₂ PO	4-MeC ₆ H ₄ CO	133
(EtO) ₂ PO	H ₂ NCO	133
(EtO) ₂ PO	Me ₂ NCO	133
(Pr ⁿ O) ₂ PO	MeCO	133
(Pr ⁱ O) ₂ PO	MeCO	133
(Pr ⁱ O) ₂ PO	H ₂ NCO	133
EtOCO	EtOCO	139
PhSO ₂	MeCO	140
PhSO ₂	PhCO	140
PhSO ₂	H ₂ NCO	8
PhSO ₂	—NC(O)(CH ₂) ₃	124
PhSO ₂	PhNHCO	124
PhSO ₂	PhSO ₂	74, 123
PhSO ₂	4-MeC ₆ H ₄ SO ₂	123
4-MeC ₆ H ₄ SO ₂	4-MeC ₆ H ₄ SO ₂	74
4-ClC ₆ H ₄ SO ₂	4-ClC ₆ H ₄ SO ₂	74

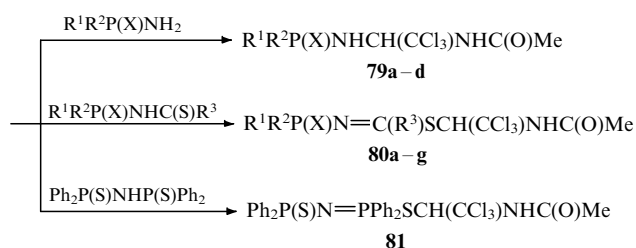
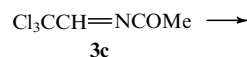


R ¹	Hal	R ²	R ³	79	
					Ссылки
H	Cl	EtOCO	EtOCO		76
Br	Cl	EtOCO	EtOCO		109
Cl	Br	EtOCO	EtOCO		76
MeCHCl	Cl	MeOCO	MeOCO		45
MeCHCl	Cl	PhCO	MeOCO		45
Br	Cl	PhSO ₂	PhSO ₂		125, 78
Br	Cl	4-ClC ₆ H ₄ SO ₂	4-ClC ₆ H ₄ SO ₂		78
H	Cl	PhSO ₂	PhSO ₂		77, 126
H	Cl	4-MeC ₆ H ₄ SO ₂	4-MeC ₆ H ₄ SO ₂		77, 126
H	Cl	4-ClC ₆ H ₄ SO ₂	4-ClC ₆ H ₄ SO ₂		77, 126
CH ₂ Cl	Cl	MeCO	MeCO		130
CH ₂ Cl	Cl	MeCO	EtCO		130
CH ₂ Cl	Cl	MeCO	Pr ⁿ CO		130
CH ₂ Cl	Cl	MeCO	Me ₂ NCO		130
CH ₂ Cl	Cl	EtCO	EtCO		130
CH ₂ Cl	Cl	EtCO	Pr ⁿ CO		130
CH ₂ Cl	Cl	EtCO	Me ₂ NCO		130
CH ₂ Cl	Cl	ClCH ₂ CO	ClCH ₂ CO		130
CH ₂ Cl	Cl	PhCO	PhCO		130

В реакцию вступают незамещенные по азоту амиды алифатических и ароматических карбоновых кислот, а также амиды и тиамиды фосфорной и тиофосфорной кислот; *N*-замещенные амиды не реагируют с ацетилиминами даже при кипячении в течение нескольких часов.^{34, 138}

Детальное изучение реакций иминов **7** с амидами позволило установить ряд закономерностей.¹³³ Способность амидов к присоединению резко меняется при изменении электроотрицательности в ацильном остатке. Сравнение реакционной способности ацетамида, трихлорацетамида и амида пивалиновой кислоты показывает, что стерический фактор не играет существенной роли. При нагревании реакционной смеси до ~90°C ацетамид и амид пивалиновой кислоты присоединяются количественно, а трихлорацетамид вступает в реакцию только при 167°C.¹³³

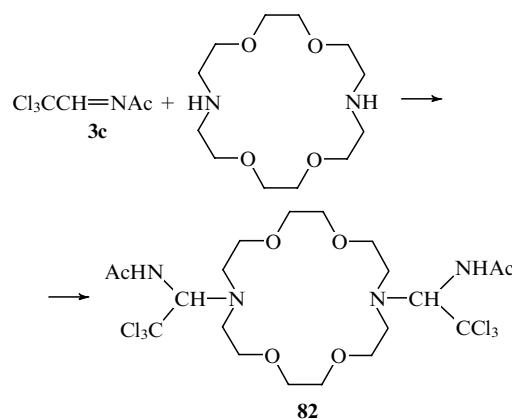
При исследовании присоединения амидов и тиамидов четырехкоординированного фосфора к трихлорэтилен-ацетамиду **3c** найдено, что амиды тиокислот фосфора присоединяются легче, чем кислородные аналоги, образуя соответствующие замещенные ацетамиды **79a–d**.¹³⁸ *N*-Ацилированные амиды и тиамиды фосфорных кислот в реакцию не вступают из-за стерической заслоненности и низкой нуклеофильности амидного атома азота. *N*-Тиаоциламида кислот фосфора, в которых атом серы в группе C=S имеет повышенную нуклеофильность, присоединяются экзотермически, образуя карбоксимидотиоаты **80a–g**.¹³⁸ Присоединение по атому серы реализуется также и в реакции альдимида **3c** с бис(дифенилтиофосфинил)амином; при этом образуется фосфинимидотиоат **81**.¹³⁸



Соединение	R ¹	R ²	R ³	X
79a	Pr ⁱ O	Pr ⁱ O		O
79b	Pr ⁱ O	Pr ⁱ O		S
79c	MeO	MeO		S
79d	MeO	MeS		O
80a	Et	Et	Ph	S
80b	Pr ⁱ	Pr ⁱ	Ph	S
80c	Pr ⁱ	Pr ⁱ	4-MeOC ₆ H ₄	S
80d	Pr ⁱ	Pr ⁱ	3-NO ₂ C ₆ H ₄	S
80e	Et	Et	Ph	O
89f	Pr ⁱ	Pr ⁱ	Ph	O
80g	Pr ⁱ	Pr ⁱ	MeO	S

Активность амидов и тиамидов кислот фосфора в реакции с ацетилимином хлораля увеличивается в ряду $R^1R^2P(X)NHC(O)R^3 < R^1R^2P(O)NH_2 < R^1R^2P(S)NH_2 < R^1R^2P(S)NHP(S)R_2^3 < R^1R^2P(X)NHC(S)R^3$.

При взаимодействии диаза-18-краун-6 с двумя эквивалентами имина **3c** получены перспективные комплекссообразователи и биологически активные соединения **82**.¹⁴¹



Эти соединения являются жидкими кристаллами смектического типа веерной текстуры.¹⁴¹

в. Реакции с S-нуклеофилами

Подробно изучена реакционная способность иминов полигалогенальдегидов, замещенных при атоме азота функциональными группами, с серосодержащими нуклеофилами — сероводородом, тиолами, тиофенолами и тиамидами, которые очень легко присоединяются к имидам.

N-Ацетальдимин **3c** и диалкиламидофосфаты **7d,e** реагируют с сероводородом при 20°C (соотношение 2:1), образуя ди(1-амидо-2,2,2-трихлорэтил)сульфиды **83a–c**.^{33, 37}

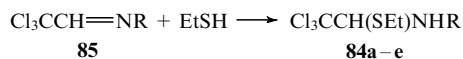


R = MeCO (**3c, 83a**), (PrⁱO)₂PO (**7d, 83b**), (BuⁱO)₂PO (**7e, 83c**).

В отличие от реакции иминов с водой, когда образуются соответствующие устойчивые гидроксипроизводные, в этом случае продукт с тиольной группой не выделен. Такое отличие связано, очевидно, с большей реакционной способностью образовавшихся на первой стадии *N*-(1-меркапто-2,2,2-трихлорэтил)амидов в реакции присоединения к связи C=N в исходном имином по сравнению с соответствующими гидроксиналогами.

Как уже отмечалось, скорость реакции этантиола с имидами хлораля зависит от природы заместителя при атоме азота; при этом образуются *N*-(2,2,2-трихлор-1-этилтио-этил)амиды **84**.¹²² Позже было показано, что в реакцию с этантиолом вступает и диметилловый эфир *N*-(2,2,2-три-

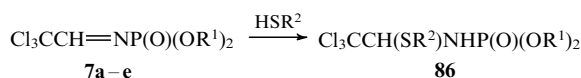
хлорэтилиден)аминотиофосфорной кислоты **85**, давая соединение **84e**.⁵¹



R = PhCH₂CO (a), EtCO (b), EtOCO (c), (EtO)₂PO (d), (MeO)₂PS (e).

Арилсульфонилимины хлораля **2** присоединяют бутантиол и проп-2-ен-1-тиол.^{142, 143}

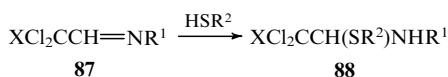
Широко изучены реакции фосфорзамещенных иминов хлораля **7** с тиолами и дифенилтиофосфиновой кислотой.^{33, 50} Они осуществляются при смешении реагентов без нагревания, выходы *N*-(2,2,2-трихлор-1-*R*-тиоэтил)амидов **86** количественные.



R¹ = Me, Et, Prⁿ, Prⁱ, Buⁱ; R² = 4-ClC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄, Et, Ph, Ph₂P(S).

Ацилимин **3c**,³⁷ функционально замещенный в ацильной части молекулы имин **9**,⁶⁵ метоксикарбонилимин **10a**³⁹ и 2,2-дихлоралкилиденацетамиды **76**³⁴ также реагируют экзотермически с этантиолом,³⁴ 4-нитротиофенолом,³⁹ тиофенолом^{34, 39} и 4-хлортиофенолом.⁶⁵

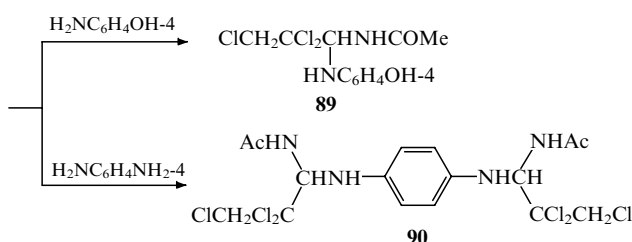
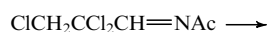
Имины **87** использованы *in situ* в реакции с 4-хлортиофенолом, приводящей к *N*-[полихлоралкил-1-(4-хлорфенил-тио)]амидам **88**.⁴⁵



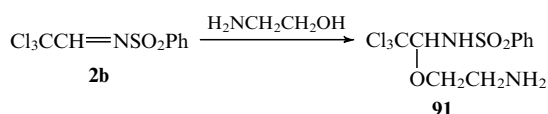
X = MeCHCl, PhCHCl; R¹ = MeOCO, PhCO; R² = 4-ClC₆H₄.

г. Взаимодействие иминов с бифункциональными O,O-, O,N-, S,N-, N,N-нуклеофилами

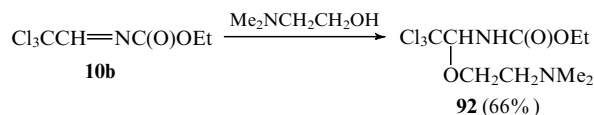
Исследованы реакции ацилимина трихлорпропионового альдегида с 4-аминофенолом и *para*-фенилендиаминном.¹³⁰ Установлено, что они идут с участием аминогруппы аминокислоты или обеих аминогрупп фенилендиамина и при этом образуются 4-(1-ацетидамо-2,2,3-трихлорпропил)аминофенол (**89**) или бис(*N*-1-ацетидамо-2,2,3-трихлорпропил)-1,4-фенилендиамин (**90**).



Сульфонилимин **2b** при взаимодействии с моноэтаноломином при -20°C образует с количественным выходом соединение **91**.¹⁴⁴



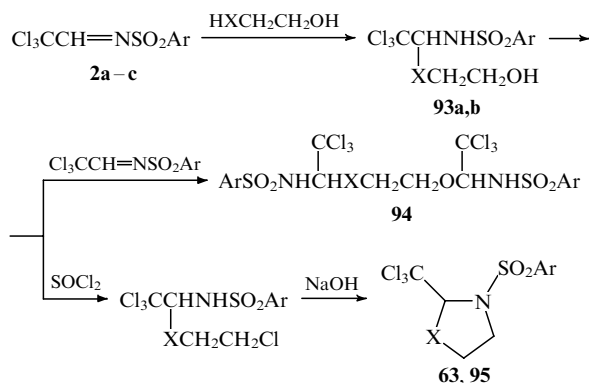
При действии триэтанолamina или диметилэтанолamina на сульфонилимины **2** происходит лишь галоформный распад азометинов.⁷³ В то же время этоксикарбонилимин **10b** реагирует с *N,N*-диметилэтанолamiном с образованием устойчивого продукта присоединения **92**.⁷³



В результате экзотермической реакции иминов **2** с меркаптоэтиламином были выделены лишь продукты распада: сульфамиды, хлороформ и гидрохлорид меркаптоамина.¹⁴⁴

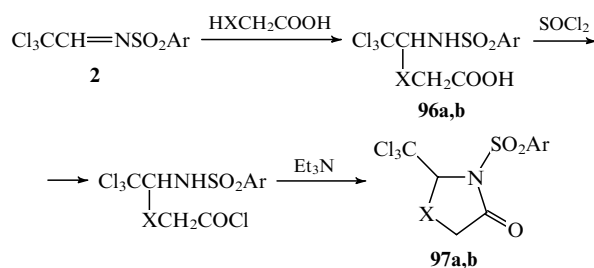
Получены продукты как моно- **93**, так и бис-О-амидоалкилирования **94** этиленгликоля имидами **3** — [1,2-бис(2,2,2-трихлор-1-арилсульфонамидоэтокси)этан].¹⁴⁴

Присоединение меркаптоэтанола к сульфонилиминам **2** при мольном соотношении реагентов осуществляется экзотермически с участием одной из функциональных групп SH и образованием *N*-[1-(2-гидроксиэтилтио)-2,2,2-трихлорэтил]-аренсульфонамидов **93b**.¹⁴⁴ В результате последовательной обработки их хлористым тионилем, а затем щелочью, образуются оксазолидины **63** и тиазолидины **95**.^{131, 144}



Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄; X = O (**63**, **93a**, **94**), S (**93b**, **95**).

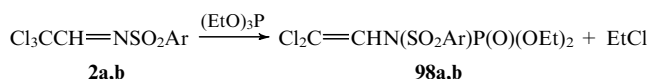
Сульфонилимины **2** в мягких условиях реагируют с гликолевой и меркаптоуксусной кислотами, образуя продукты нуклеофильного присоединения — *O*- или *S*-(1-арилсульфонамидо-2,2,2-трихлорэтил)гликолевые (**96a**) и тиогликолевые (**96b**) кислоты соответственно.^{124, 145} После обработки последних хлористым тионилем, а затем триэтиламинном в результате внутримолекулярной циклизации получены 3-арилсульфонил-2-трихлорметил-1,3-оксазолидин-4-оны **97a** и 1,3-тиазолидин-4-оны **97b**.



Ar = Ph, 4-ClC₆H₄, 4-MeC₆H₄; X = O (a), S (b).

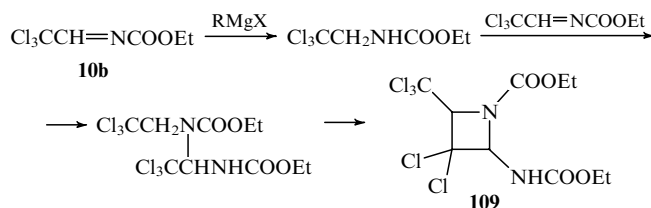
2. Соединения фосфора в реакциях с имидами полигалогенальдегидов

Сульфонилимины **2a,b** легко реагируют с триэтилфосфитом и дают с высоким выходом диэтил-*N*-(2,2-дихлорвинил)-*N*-(арилсульфонил)амидофосфаты **98a,b**.^{71, 146}

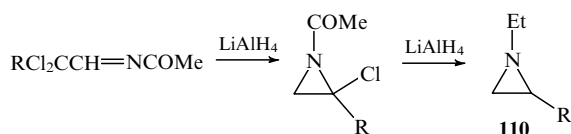


Ar = 4-MeC₆H₄ (a), Ph (b).

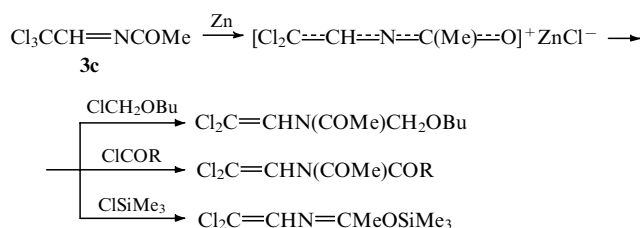
исходному соединению, образуя аминаль. Последний, циклизуясь, дает азетидин **109**.¹⁵²


$$R = \text{Pr}^i, \text{Bu}^i.$$

Ацилимины галогенированных альдегидов, подобно другим галогенированным имидам, взаимодействуют с алюмогидридом лития, давая замещенные азиридины;^{19, 153, 154} при этом показано, что *N*-ацетил-*R*-2,2-дихлорацетальдимины превращаются в 1,2-замещенные азиридины **110**, в которых ацетильная группа восстановлена до этильной.


$$R = \text{Pr, Bu, C}_5\text{H}_{11}.$$

В работе¹⁵⁵ изучено поведение трихлорэтилиденациа-мида **3с** в реакциях с цинком и электрофильными реагентами. В результате взаимодействия имина **3с** с цинком образуется цинковый интермедиат, который является полидентатным реагентом с тремя нуклеофильными центрами — атомами углерода, азота и кислорода. Его реакция с α -хлорированными эфирами или галогенацилами приводит к продуктам *N*-присоединения — замещенным амидам и имидам. Взаимодействие с триметилхлорсиланом дает продукт О-атаки — *N*-(2,2-дихлорвинил)-*N*-(1-триметилсилил-оксипропил)амин.

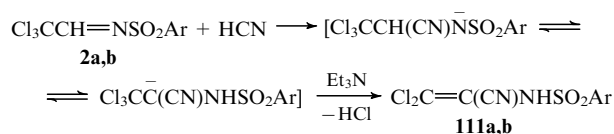


R = Me, Prⁱ, Buⁿ, Bu^t, Ph.

4. Реакции иминов с неорганическими кислотами

Наиболее полно изучено взаимодействие иминов с хлористым водородом и показано, что полигалогеналкилиденамиды диалкилфосфиновых, карбоновых и карбаминовых кислот образуют при этом хлоралкилпроизводные.^{33, 35, 37, 39, 46, 50}

При обработке сульфониламинов **2a,b** сильной кислотой в присутствии триэтиламина легко образуются 1-(арилсульфониламино)-2,2-дихлоракиронитрилы **111a,b**.¹⁵⁶

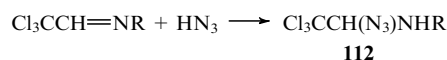


Ar = 4-MeC₆H₄ (**a**), Ph (**b**).

Аналогично, при действии синильной кислоты на бензоилимин **3a** *in situ*³⁸ образуется *N*-(2,2-дихлор-1-циановинил)бензамид.³⁸

В то же время метоксикарбонилимин трихлорметилфенилкетона присоединяет синильную кислоту с образованием амида $\text{Ph}(\text{CCl}_3)\text{C}(\text{CN})\text{NHCOOMe}$.⁶²

Осуществлено взаимодействие хлоральминов с азотистоводородной кислотой и получены 1-амидо-2,2,2-трихлорэтилазиды **112**.⁴⁰



R = PO(OEt)₂, COEt, COPr, COCH₂Ph, COOEt.

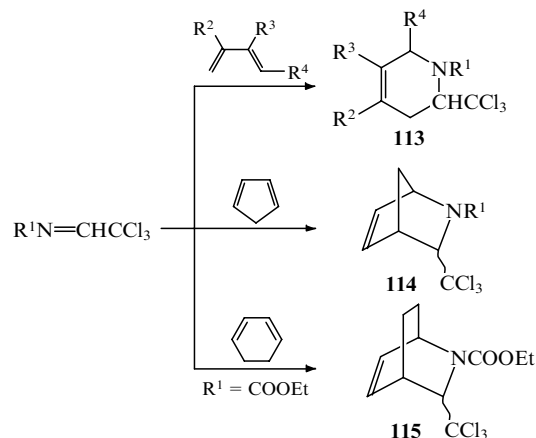
5. Реакции циклоприсоединения с участием алкоксикарбонил-, ацил- и сульфоилиминов полигалогенальдегидов

В обзорах^{157, 158} обсуждена способность ацилиминов, в том числе и галогенсодержащих, проявлять свойства как диенофилов, так и диенов. Сообщается,¹⁵⁸ что сульфонилимины могут выступать в роли диенофилов. Следует заметить, что в обзоры^{157, 158} включены далеко не все работы, посвященные этой проблеме.

О высокой активности сульфонилимина хлораля **2a** в реакциях с диенами — 2,3-диметилбутадиеном и циклопентадиеном — впервые сообщено в 1964 г.¹⁵⁹ Значительно позже проведено исследование реакций сульфонилиминов хлораля с большим набором диенов (пипериленом,¹⁶⁰ бутадиеном,¹⁶¹ циклопентадиеном,^{57, 158–164} диметилбутадиеном,^{161, 162, 165} изопреном^{160, 161}). Продукты циклоприсоединения — 1-арилсульфонил- и 1-алкоксикарбонил-2-трихлорметил-1,2,3,6-тетрагидропиридины **113**, а также *N*-арилсульфонил- и *N*-алкоксикарбонил-2-азабицикло[2.2.1]гепт-5-ены **114** образуются с выходами 50–94%.

В работах ^{161, 162} синтезированы *N*-этоксикарбонил-2-азанорборнены и исследованы некоторые их реакции, например, дегидрохлорирование, бромирование.

В работе¹⁶³ получен *N*-этоксикарбонил-2-азабицикло-[2.2.2]окт-5-ен (**115**) взаимодействием имина **10b** с циклогексациденом. 4-Толилсульфонилимин хлораля **2a** не вступает в реакцию циклоприсоединения с циклогексациденом ни при нагревании, ни в условиях кислотного катализа.¹⁶³

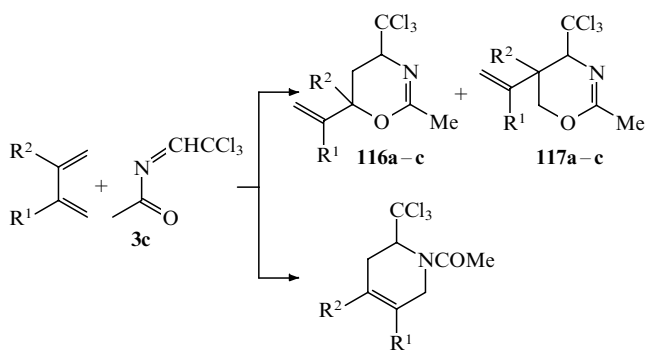


$R^1 = \text{MeOCO, EtOCO, MeCO, 4-XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ ($X = \text{H, Me, Cl, MeO}$);
 $R^2, R^3, R^4 = \text{H, Me.}$

Циклоприсоединение галогенсодержащих азометинов к несимметричным диенам проходит региоспецифично с образованием лишь одного из двух возможных изомерных гетероциклов.¹⁶⁰

Исследование спектров ЯМР ^1H (4-толилсульфонил)-, алкоксикарбонил- и ацетилзамещенных 2-азанорборненов и бициклооктенов, полученных при взаимодействии иминов хлораля **2a**, **3c**, **10a,b** с цикlopентадиеном и циклогексадиеном, показало, что образовавшиеся бициклические системы являются смесью двух изомеров с *экзо*- и *эндо*-расположением трихлорметильной группы; соотношение изомеров зависит от температуры реакции и присутствия кислоты Льюиса.^{161–164}

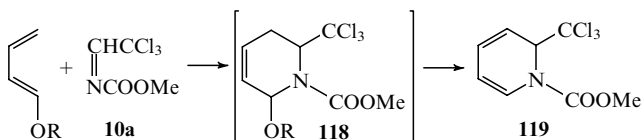
Ацилимины полигалогенальдегидов способны участвовать в реакциях с диенами не только как диенофилы, но и как гетеродиены.¹⁶²



$R^1 = R^2 = \text{Me}$ (a); $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$ (b); $R^1 = \text{OMe}$, $R^2 = \text{H}$ (c).

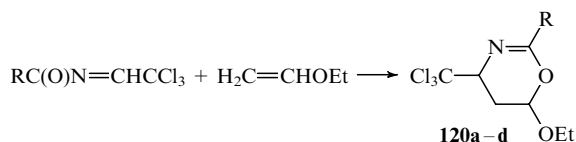
Так, с 2,3-диметил-, 2-метил- и 2-метоксибута-1,3-диенами ацилимин **3c** реагирует преимущественно как диен, образуя смесь производных 5,6-дигидро-4*H*-1,3-оксазинов **116a–c**, **117a–c**. При взаимодействии с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном ацилимин выступает и как диенофил, при этом было выделено соединение типа **113**.¹⁶⁵

Метоксикарбониламин **10a** реагирует с 1-алкокси-диенами, проявляя свойства диенофила; конечный продукт реакции — 1-метоксикарбонил-2-трихлорметил-1,2-дигидро-пиридин (**119**) — образуется с выходом 84% в результате отщепления молекулы спирта с одновременной миграцией двойной связи в интермедиате **118**.¹⁶⁶



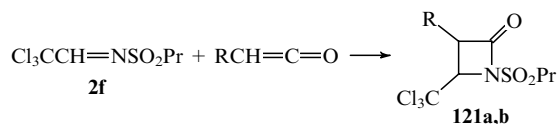
$R = \text{Me, Et}$.

В реакции с винилэтиловым эфиром ацилимины хлораля выступают как гетеродиены, образуя 2-алкил-4-трихлорметил-6-этокси-5,6-дигидро-4*H*-1,3-оксазины **120a–d**.¹⁶⁷



$R = \text{Me}$ (a), Et (b), Pr (c), Ph (d).

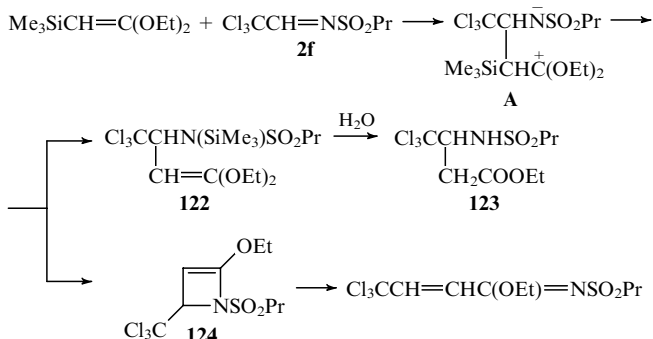
Сульфолимины могут образовывать [2+2]-циклоаддукты. Так, имин **2f** реагирует с триметилсилилкетеном или кетеном при комнатной температуре, давая 1-пропилсульфонил-4-трихлорметилазетид-2-оны **121a,b**.^{168, 169}



$R = \text{H}$ (a), SiMe_3 (b).

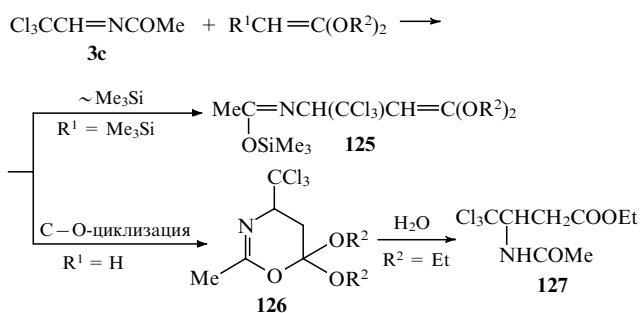
Взаимодействие сульфолимина **2f** с диэтилацеталем триметилсилилкетена приводит не к циклическому продукту, а к 3-(*N*-триметилсилилпропилсульфонамидо)-4,4,4-трихлор-1,1-диэтоксипропану **122**, который затем претерпевает десилилирование и омыление с образованием этилового эфира 3-(пропилсульфонамидо)-4,4,4-трихлорбутановой кислоты **123**.⁵³

Авторы работы⁵³ предполагают, что в реакции с ацеталами триметилсилилкетена образуется биполярный интермедиат **A**, который стабилизируется за счет миграции триметилсилильной группы. Возможен и альтернативный путь, при котором миграция силильной группировки осуществляется в [2+2]-циклоаддукте **124**, образовавшемся из интермедиата **A**.



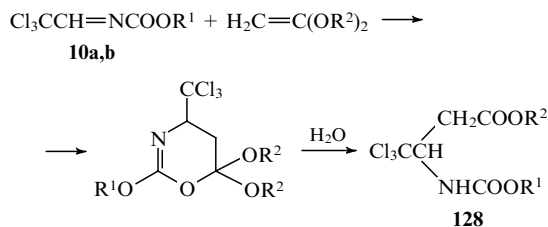
Из реакции диалкацеталей триметилсилилкетена с ацилимином **3c** выделены с выходами, близкими к количественным, аддукты **125** состава 1:1 — *O*-силилированные аналоги соединения **122**. Десилилирования при этом не наблюдалось.^{169, 170}

Следует отметить, что взаимодействие имина **3c** с кетен-ацеталами проходит без нагревания; при этом выделены [2+4]-циклоаддукты — 2-метил-6-диалкокси-4-трихлорметил-5,6-дигидро-4*H*-1,3-оксазины **126**. В условиях гидролиза они дают эфиры 3-(метилкарбониламино)-4,4,4-трихлорбутановой кислоты, например, соединение **127**.¹⁷⁰



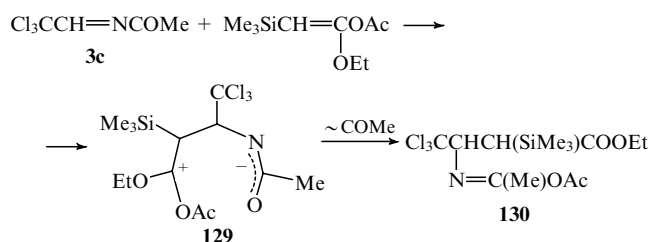
$R^1 = \text{H, Me}_3\text{Si}$; $R^2 = \text{Me, Et, Pr}^i$.

Из реакций иминов **10a,b** с диэтил- и диметилкетенацеталами не удалось выделить циклические продукты. Однако их образование в реакции доказано спектроскопическими методами, а также выделением продуктов их превращения — эфиров **128** — с количественными выходами.¹⁷¹

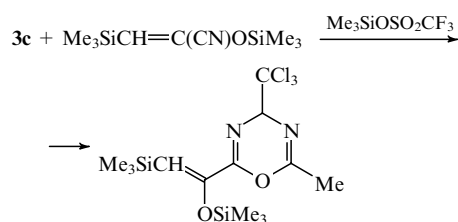


$R^1, R^2 = \text{Me, Et}$.

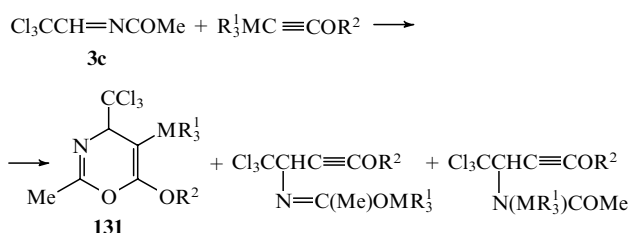
При взаимодействии ацилхлоральмина **3c** с *O*-ацетил-*O*-этилтриметилсилилкетенацеталем образуется продукт состава 1:1, представляющий собой эфир замещенной масляной кислоты **130**, содержащей в α -положении триметилсилильную группу. Предполагается, что он образуется за счет миграции ацетильной группы в интермедиате **129**.¹⁷²



В то же время 2-триметилсилокси-3-триметилсилакрилонитрил реагирует с имином **3c** только в присутствии катализатора — триметилсилового эфира трифторметансульфокислоты. При этом в реакцию вступает активированная цианогруппа и образуется [4+2]-циклоаддукт — 4*H*-1,3,5-оксадиазин.¹⁷³



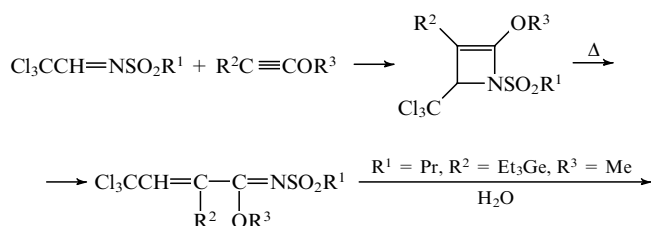
Исследовано взаимодействие иминов с рядом ацетиленовых соединений. Так, взаимодействие хлоральмина **3c** с кремний- и германийзамещенными алкоксиацетиленами проходит в отсутствие катализатора при комнатной температуре и дает смесь [4+2]-циклоаддуктов — 2-метил-4-трихлорметил-5-триалкилсил(гермил)-6-алкокси-4*H*-1,3-оксазинов **131** — и изомерных им *N*- и *O*-элементзамещенных ациклических производных.¹⁷²



$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Me, Et; M} = \text{Si, Ge.}$

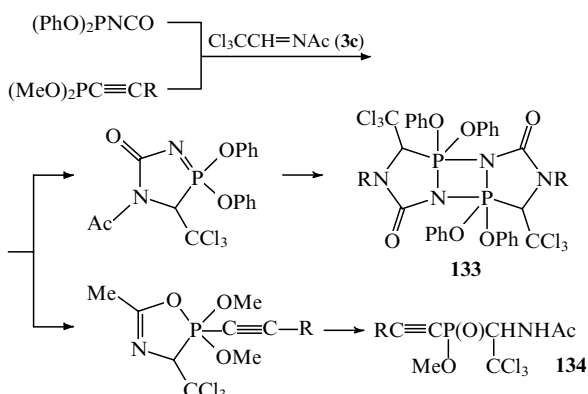
Следует отметить, что реакции эток시아цетилена и метилметок시아цетилена с имином **3c** завершаются за 20 ч при комнатной температуре с образованием соответствующих [4+2]-циклоаддуктов типа **131** — 2-метил-4-трихлорметил-6-алкокси-1,3-4*H*-оксазинов.⁵²

Взаимодействие триалкилсил(гермил)этоксияцетилена с сульфонилиминами проходит по типу [2+2]-циклоприсоединения. Образовавшиеся циклоаддукты — 1-алкилсульфонил-2-алкокси-3-триалкилсил(гермил)-4-трихлорметил-2-азетины — в условиях термолитического претерпевают раскрытие цикла. Присоединение воды к продукту рециклизации триэтилгермилного производного азетидина происходит по связи $\text{C}=\text{C}$ с образованием соединения **132**; азометинная группа при этом не затрагивается.⁵²



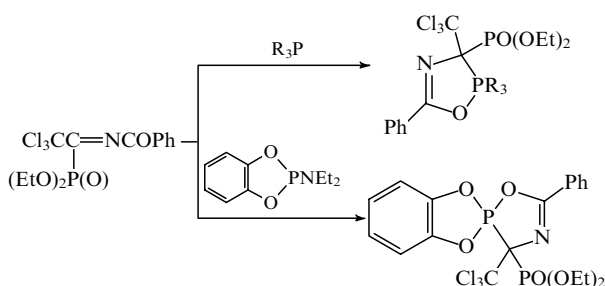
$\text{R}^1 = \text{Me, Pr; R}^2 = \text{Me}_3\text{Si, Et}_3\text{Si, Me}_3\text{Ge, Et}_3\text{Ge; R}^3 = \text{Me, Et.}$

Арилсульфонил-, ацетил- и алкоксикарбонилимины хлоральмина вступают в реакции циклоприсоединения с азометинами и азидами. Так, циклоприсоединение дифенилизоцианатофосфита к имину **3c** происходит с образованием циклоаддуктов, димеризация которых в ходе реакции приводит к трициклодеканам **133**.¹⁷⁴ При взаимодействии иминов **3c** с диметилалкинилфосфонитами образуются неустойчивые циклоаддукты, гидролиз которых приводит к линейным производным **134**.

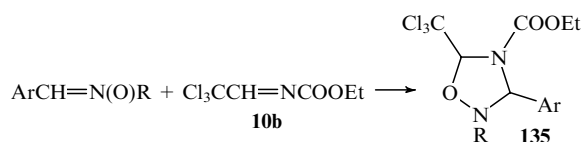


$\text{R} = \text{Me, Ph.}$

Аналогично, с образованием неустойчивых продуктов [4+1]-циклоприсоединения реагирует с ациклическими фосфинами имин **19c**, содержащий группу $\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$. С *P*-диэтиламинобензо-1,3-диоксафосфаном он дает устойчивый спирофосфоран.⁸⁷

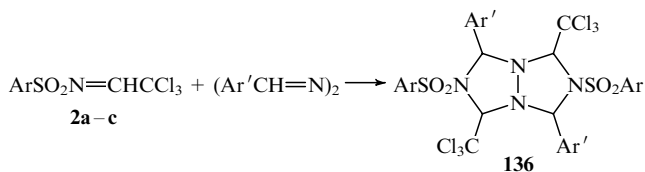


Взаимодействием *N*-оксидов азометинных с имином **10b** получены этиловые эфиры 2-*R*-3-арил-5-трихлорметил-1,2,4-оксадиазолидин-4-карбоновых кислот **135**.¹⁷⁵



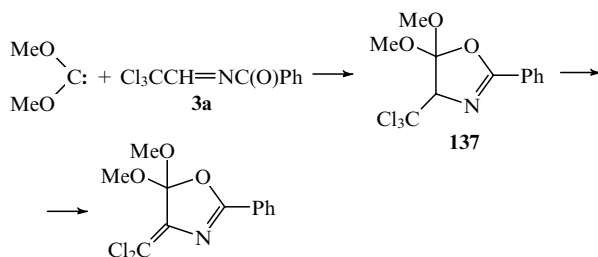
$\text{R} = \text{Ph; Ar} = \text{Ph, 4-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4.$

Показано, что арилсульфонилимины **2a–c** вступают в реакцию с бензаль- и 4-метоксибензальазином по двуступенчатому механизму перекрестного [2+3]-циклоприсоединения, образуя бициклические производные триазола **136**, но не реагируют с азидами других ароматических альдегидов.^{176, 177} С алифатическими альд- и кетазинами арилсульфонилимины не образуют продуктов циклоприсоединения; выделены лишь продукты *S*-арилсульфонамидоэтилирования азидов.¹⁷⁷



Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄; Ar' = Ph, 4-MeOC₆H₄.

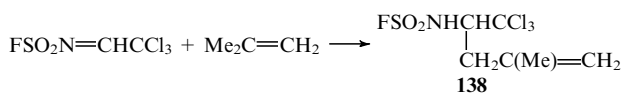
Диметоксикарбен выступает в роли диенофила при взаимодействии с гетеродиеновой системой бензоилимина хлораля **3a**; при этом образовавшийся 2-фенил-4-трихлорметил-5,5-диметокси-4,5-дигидро-1,3-оксазолин (**137**) в условиях реакции дегидрохлорируется.¹⁷⁸



6. Имины полигалогенальдегидов в реакции С-амидоалкилирования

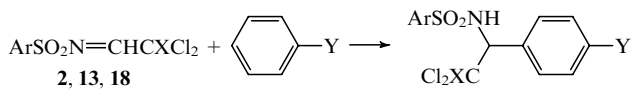
Реакции С-амидоалкилирования не были известны до 1970 г.; сообщалось лишь,¹⁷⁹ что ацилимины хлораля в реакции с анизолом не вступают.

Первым примером участия иминов полигалогенальдегидов в реакциях С-амидоалкилирования является взаимодействие *N*-фторсульфонилимина хлораля с изобутиеном, в результате которого образуется продукт алкилирования метильной группы — 2-метил-4-фторсульфониламино-5,5,5-трихлорпент-1-ен (**138**).⁵⁹



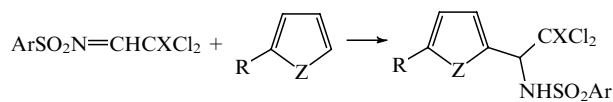
В дальнейшем было показано, что эта реакция носит общий характер. Арилсульфонилимины хлораля, дихлоруксусного и дихлорфенилуксусного альдегидов амидоалкилируют также ароматические и гетероароматические соединения.

Трихлор- **2**,¹⁸⁰ дихлор- **13**⁷⁷ и фенилдихлорэтилен-аренсульфонамиды **18**¹⁸¹ реагируют с электронообогатненными аренами — анизолом и тиаанизолом в присутствии эфира трехфтористого бора, а с диметиланилином — без катализатора; заместитель вступает в *пара*-положение к электронодонорной группе. Сульфонилимины **2** С-амидоалкилируют бензол, толуол, хлорбензол, нафталин, хлортиофен только в присутствии олеума.¹⁸²



Ar = Ph, 4-ClC₆H₄, 4-MeC₆H₄; X = H, Cl, Ph;
Y = H, Me, OMe, SMe, NMe₂, Cl.

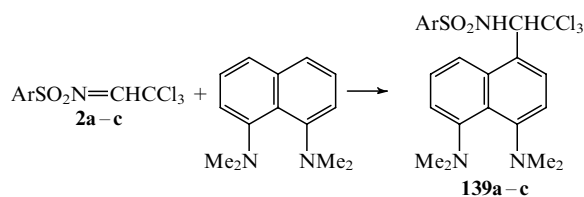
Было осуществлено С-арилсульфамидоалкилирование имидами **2** и **13** пиррола,¹⁸³ 1-метилпиррола,¹⁸³ тиафена,^{77, 182, 184} фурана и сивлана.^{77, 127} При этом заместитель вступает в положение 2. Аналогичным образом реагируют 4,5-тетраметил-, 3*H*- и 3-Ме-4,5-пентаметилпирролы.^{183, 185} 2-Хлортиофен реагирует только в присутствии олеума.¹⁸²



Ar = Ph, 4-ClC₆H₄, 4-MeC₆H₄; X = H, Cl; R = H, Cl, Me;
Z = S, O, NH, NMe.

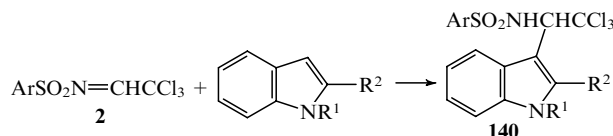
2-Ацетил- и 2-этоксифуран в реакцию с имидами **2** не вступают, а 2-гидроксиметилфуран- и 2-фуранкарбоновая кислота реагируют по гидроксильной или карбоксильной группе соответственно, давая продукты присоединения типа **59** и **64** (см. раздел IV.1.a).¹²⁷

Сульфонилимины **2a–c** без нагревания в отсутствие катализаторов реагируют с 1,8-бис(диметиламино)нафталином, образуя 4-[1-(арилсульфонамидо)этил-2,2,2-трихлор]-1,8-бис(диметиламино)нафталины **139**.¹⁸⁶



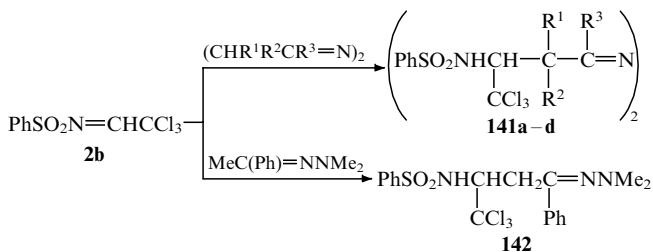
Ar = 4-MeC₆H₄ (**a**), Ph (**b**), 4-ClC₆H₄ (**c**).

Так же легко сульфонилимины **2** реагируют с индолом и его замещенными, образуя с хорошими выходами соединения **140** — продукты С-амидоалкилирования в положение 3.¹⁸⁷



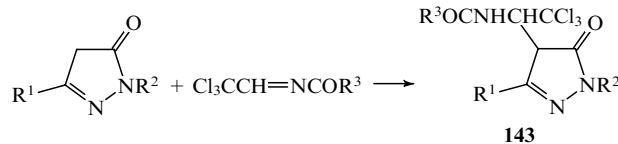
Ar = Ph, 4-ClC₆H₄; R¹, R² = H, Me.

Сульфонимин **2b** С-амидоалкилирует альдегид-, кетон-азины и гидразоны, содержащие α-метиленовую и α-метиновую группы; при этом образуются 3-арилсульфониламино-4,4,4-трихлорбутилкетоназины **141a,b**, -альдазины **141c,d** и гидразон **142**.¹⁷⁷



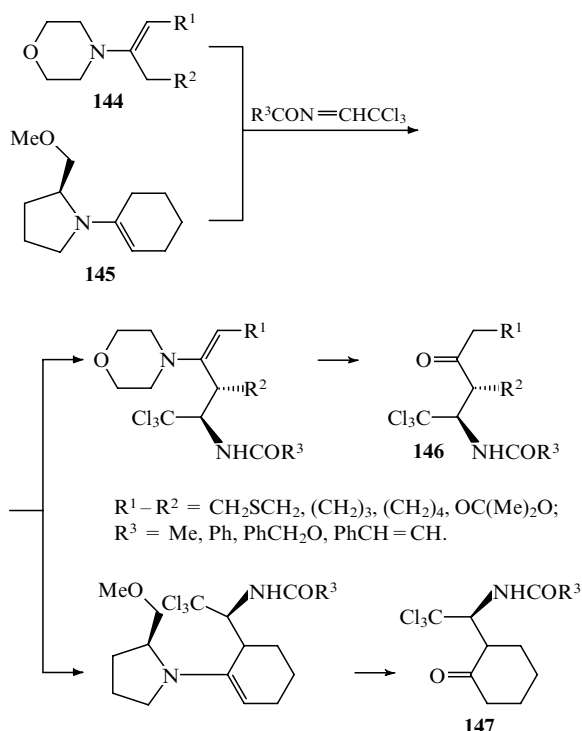
R¹ = R² = H; R³ = Me (**a**), Ph (**b**); R¹ = R² = Me, R³ = H (**c**);
R¹ = R³ = H, R² = Et (**d**).

С применением иминов полигалогенальдегидов для С-амидоалкилирования гетероциклических соединений расширяются возможности получения новых производных. Так, хлоральимины карбоновых и карбаминовых кислот были использованы в реакции С-амидоалкилирования пиразолинов. При этом получены 2-арил(алкил)-4-[1-ацетил(бензоил)аминоэтил-2,2,2-трихлор]-3-алкил(фенил)пиразол-2-оны **143** с высокими выходами.¹⁸⁸

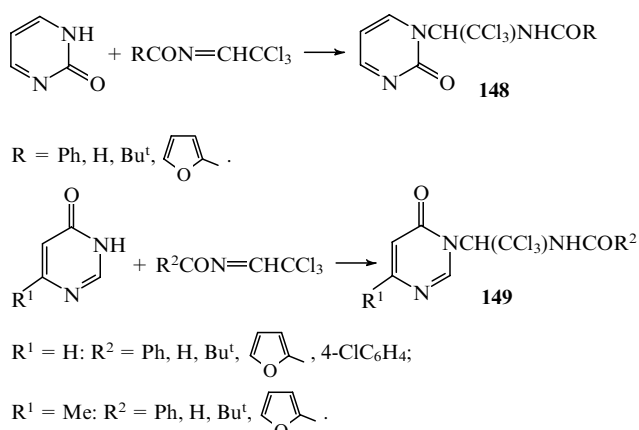


R¹ = Me, Et, Buⁱ, Ph; R² = Ph, 2,4,6-Cl₃C₆H₂, Me; R³ = Me, Ph, OEt.

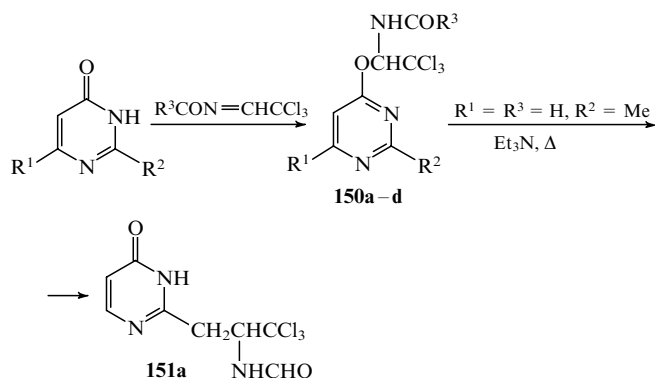
Реакция *N*-ацил-*N*-(2,2,2-трихлорэтилен)амидов (получены *in situ* из соответствующих 1,2,2,2-тетрахлорэтиламинов) с енаминами **144** и **145** протекает с высокой диастерео- и энантиоселективностью и приводит к продуктам амидоалкилирования, которые при гидролизе дают хиральные 2,2,2-трихлорэтиламины **146**, **147**.¹⁸⁹



В работах^{190, 191} исследовано взаимодействие разных типов моногидроксипиримидинов с *N*-(бензоил)трихлорэтиламином **3a** и другими ацилиминами **3**, генерированными *in situ* из соответствующих тетрахлорэтиламинов. Установлено, что 2-гидроксипиримидины и 4-гидроксипиримидины, не содержащие заместителей в положении 2, образуют продукты амидоалкилирования группы NH — 1-(2,2,2-трихлор-1-аминаэтил)-2- (**148**) и -4-гидроксипиримидины **149** соответственно.¹⁹⁰

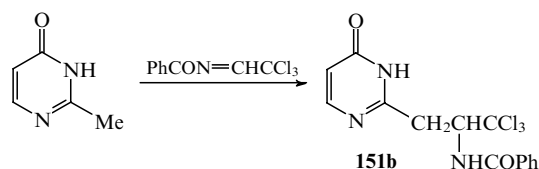


В случае 2-алкил-4-гидроксипиримидинов реакция идет по атому кислорода с образованием *O*-(1-амина-2,2,2-трихлорэтил)-4-гидроксипиримидинов **150a–d**, что, по мнению авторов работы¹⁹⁰, связано с пространственным экранированием обоих нуклеофильных центров на атомах азота.



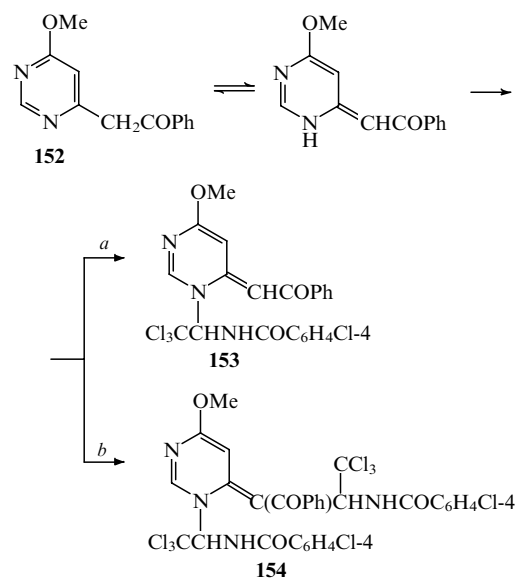
$\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Me}; \text{R}^3 = \text{H} \text{ (a)}, \text{Ph} \text{ (b)};$
 $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Pr}^i; \text{R}^3 = \text{Ph} \text{ (c)}, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4 \text{ (d)}.$

При длительном кипячении имина **3a** с 4-гидрокси-2-метилпиримидином протекает *C*-амидоалкилирование с участием метильной группы пиримидина и образуется 2-(2-бензамидо-3,3,3-трихлорпропил)-4-гидроксипиримидин **151b**.¹⁹⁰ Продукт аналогичной структуры **151a** выделен и при нагревании пиримидина **150a** в присутствии триэтиламина.¹⁹⁰



C-Амидоалкилирование 4-гидрокси-6-метилпиримидина не идет даже в жестких условиях.¹⁹⁰

При взаимодействии 6-фенацил-4-метоксипиримидина **152** с *N*-(1,2,2,2-тетрахлорэтил)амидом 4-хлорбензойной кислоты в присутствии Et_3N образуется продукт моноамидоалкилирования **153**. При взаимодействии соединения **152** с имином **3j** может происходить одновременное амидоалкилирование активированной метиленовой группы в боковой цепи и атома азота цикла с образованием производного **154**.¹⁹¹

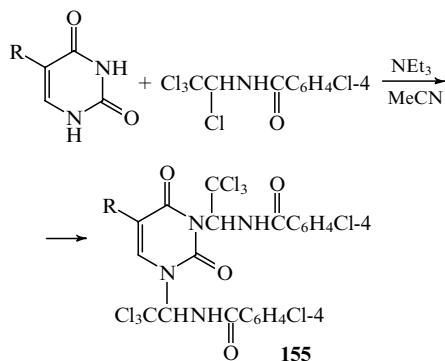


a) $\text{Cl}_3\text{CCHNHCOC}_6\text{H}_4\text{Cl-4}$, Et_3N , Δ ; b) $\text{Cl}_3\text{CCH}=\text{NCOC}_6\text{H}_4\text{Cl-4}$ (**3g**).

C-Амидоалкилирование ближайших аналогов пиримидина **152** — 4-диметиламино-, 4-метил-, 4-бензоилметил-6-(бензоил)метилпиримидинов — было осуществлено их взаимодействием с *N*-1,2,2,2-тетрахлорэтиламином-4-хлорбензойной кислоты в ацетонитриле в присутствии триэтил-

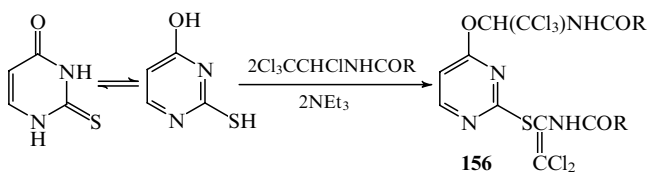
амина.¹⁹¹ Алкилирование проходит по бензоилметиленовой группе с образованием соединений типа **153** — 4-диметиламино-, 4-метил-, 4-бензоилметил-6-[3,3,3-трихлор-2-(4-хлорбензоиламино)-1-бензоилпропил]пиримидинов.¹⁹¹

В аналогичных условиях амидоалкилирование некоторых 5-R-урацилов тетрахлорэтиламидами бензойных кислот проходит по обоим атомам азота, давая 1,3-бис-[2,2,2-трихлор-1-(4-хлорбензоиламино)этил]-5-R-пиримидин-2,4-дионы **155**.¹⁹²



R = H, Ph, OMe.

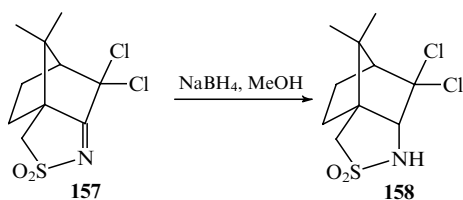
Реакция 2-тиоурацила с тетрахлорэтиламидами в присутствии триэтиламина протекает более сложно; при этом происходит не только амидоалкилирование по атомам азота и серы, но и дегидрохлорирование; в результате образуются 2-[(2,2-дихлор-1-амидовинил)тио]-4-(2,2,2-трихлор-1-амидоэтокси)пиримидины **156**.¹⁹³



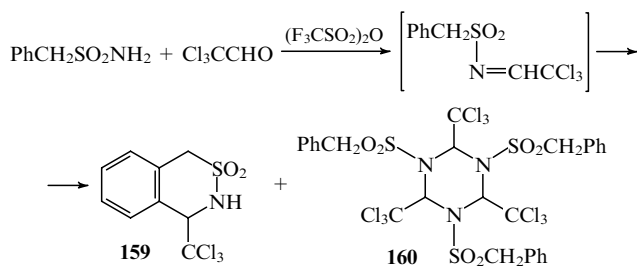
R = Bu^t, Ph, C₆H₄Cl-4, OMe.

7. Другие реакции иминов полигалогенальдегидов

Восстановление иминов представляет интерес как метод получения аминов. Имеется лишь единичный пример диастереоселективного восстановления азометиновой группы циклического дихлоркамфорсульфонилимина **157** до камфорсультама **158**¹⁹⁴ (выход 93–97%). В случае аналогичного бромпроизводного преимущественно протекает дебромирование.



В работе¹⁹⁵ обнаружено, что при взаимодействии бензильсульфониламида с хлоралем в присутствии ангидрида трифторметансульфокислоты или других подобных реагентов образовавшийся на первой стадии бензильсульфонилин хлорала подвергается в этих условиях внутри- и межмолекулярной гетероциклизации с образованием 3,4-дигидро-1*H*-1,3-бензотиазин-2,2-диоксида (**159**) (выход 3–58%) и 1,3,5-трибензильсульфонилгексагидротриазина (**160**) (выход 17%).



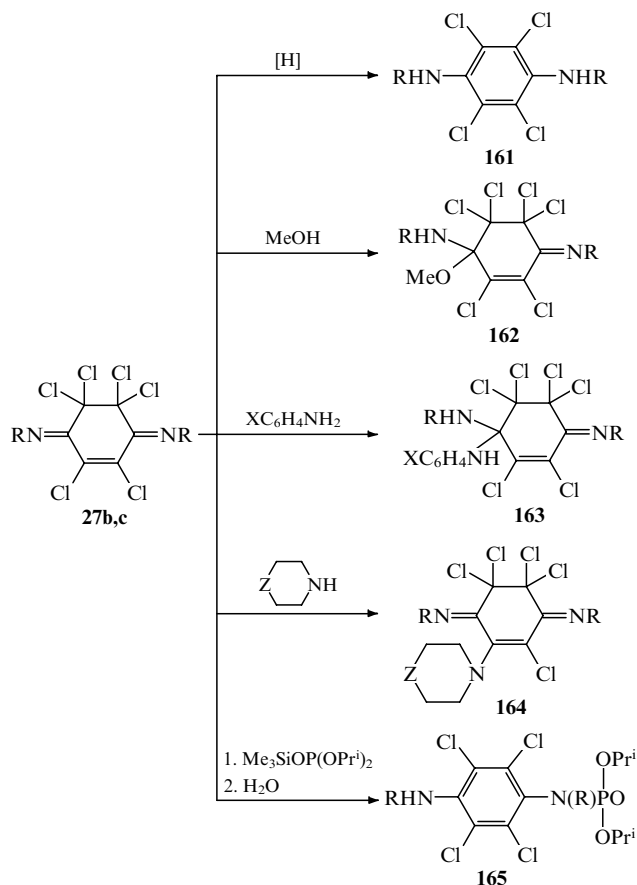
8. Реакционная способность арилсульфонилиминополихлорциклогексенов

Изучены реакции бис(арилсульфонилимино)-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексенов **27b,c** с восстановителями, фосфор- и кремнийфосфорорганическими соединениями, спиртами, первичными ароматическими аминами и вторичными циклическими аминами,^{196, 197} с азотистоводородной кислотой.¹⁹⁸

При взаимодействии соединений **27b,c** с Na₂S₂O₄, с цинком в уксусной кислоте или с диалкилфосфитами имеет место элиминирование двух атомов хлора из положений 5 и 6 с образованием бензоидной структуры **161**.¹⁹⁶

Взаимодействие с метанолом дает продукты присоединения по одной из азометиновых связей **162**. При этом установлено, что какие-либо другие спирты с 1,4-бис(арилсульфонилимино)гексахлор-2-циклогексенами **27b,c** не реагируют.¹⁹⁶

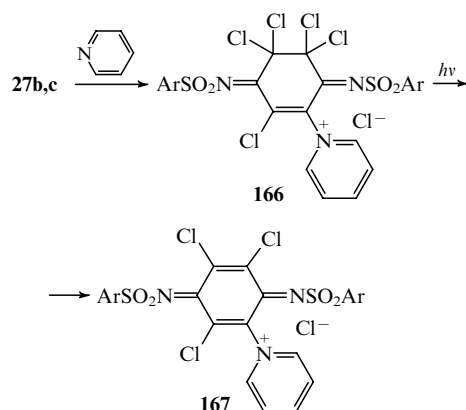
При взаимодействии биссульфонилиминов **27b,c** с ароматическими аминами, не содержащими электроакцепторных групп в ароматическом кольце, также происходит присоединение по связи C=N с образованием соединений **163**.¹⁹⁶



R = 4-MeC₆H₄SO₂ (**b**), 4-ClC₆H₄SO₂ (**c**); X = H, 4-Me, 3-Me;
Z = O, CH₂.

Взаимодействие с морфолином и пиперидином протекает по схеме нуклеофильного замещения атома хлора у sp^2 -гибридизованного атома углерода бисимины и приводит к продуктам **164**.¹⁹⁶ В реакциях соединений **27b,c** с триметилсилилдиизопропилфосфитом реализуются одновременно два процесса: элиминирование двух атомов хлора и 1,6-присоединение по системе сопряженных двойных связей. Продукты присоединения подвергаются далее гидролизу с отщеплением триметилсилильной группы и образованием соединений **165**.¹⁹⁶

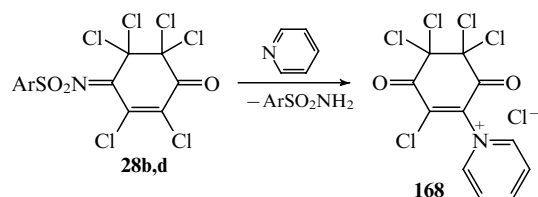
Взаимодействие бисульфонилиминов **27b,c** с пиридином приводит к продуктам замещения винильного атома галогена — *N*-[3,6-ди(арилсульфонилимино)-2,4,4,5,5-пентахлор-1-циклогексен-1-ил]пиридинийхлоридам **166**, — которые под действием УФ-излучения или под электронным ударом отщепляют два атома хлора с образованием хиноидных структур — *N*-[3,6-ди(арилсульфонилимино)-2,4,5-трихлор-1-циклогексадиен-1-ил]пиридинийхлоридов **167**.¹⁹⁶



Ar = 4-MeC₆H₄ (**b**), 4-ClC₆H₄ (**c**).

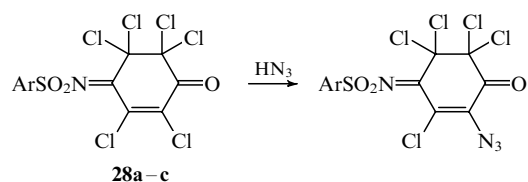
В результате взаимодействия с пиридином арилсульфонилиминогексахлорциклогексен-1-онов **28b,d** выделены арилсульфамиды и соединения **168** — продукты замещения атома хлора ионом пиридиния в образовавшемся 1,4-диоксо-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексене.¹⁹⁷

Интересно отметить, что 4-арилсульфонилимино-2,2,3,3-тетрахлор-1-оксо-1,2,3,4-тетрагидронафталины **29** в реакцию с пиридином не вступают.



Ar = 4-ClC₆H₄ (**b**), 4-MeC₆H₄ (**d**).

Реакция азотистоводородной кислоты и иминов **28a-c** протекает с нуклеофильным замещением атома хлора у sp^2 -гибридизованного атома углерода в положении 2 по отношению к карбонильной группе, при этом наблюдается и конкурирующий процесс — элиминирование хлора с восстановлением бензоидной структуры.¹⁹⁸



Ar = Ph (**a**), 4-MeC₆H₄ (**b**), 4-ClC₆H₄ (**c**).

V. Заключение

Анализ литературы свидетельствует о том, что *N*-функциональнозамещенные галогенсодержащие имины обладают повышенной стабильностью и могут быть получены в результате взаимодействия *N,N*-дигалогенамидов с 1,2-полигалогенэтенами, преобразования изоцианатной связи и другими нетривиальными методами, которые требуют дальнейшего развития.

Электроотрицательные заместители у связи C=N приводят к высокой активности *N*-функциональнозамещенных галогенсодержащих иминов в реакциях с нуклеофилами. Особенностью этих реакций является атака нуклеофила по sp^2 -гибридизованному атому углерода связи C=N. Повышенная электрофильность связи C=N иминов полигалогенальдегидов позволяет использовать ацил- и сульфонилимины для C-амидоалкилирования ароматических и гетероциклических соединений. Поиск условий, позволяющих вовлечь в аналогичные реакции ацил- и фосфонилполигалогенальд- и -кетимины, представляется актуальным.

Ацил- и алкоксикарбонилимины хлораля могут вступать в реакции циклоприсоединения как гетеродиены, но могут проявлять и свойства диенофилов. К сожалению, в реакциях циклоприсоединения не исследован наиболее обширный класс иминов — полигалогеналкилфосфонилимины.

Галогенсодержащие имины представляют интерес для исследования енамидо-иминной таутомерии, *син*-*анти*-изомерии азометинов и определения энергетических параметров процессов таутомеризации и изомеризации.

В настоящее время синтетический потенциал иминов используется далеко не полностью. Приведенные данные о реакционной способности галогенсодержащих иминов могут служить основой для целенаправленного создания целевых структур с важными биогенными группами: ацил-, фосфонил- и сульфонамидной, полигалогенметильными. Можно ожидать, что более широкие исследования в этой области позволят осуществить внутри- и межмолекулярную гетероциклизацию иминов, реакции по галогеналкильным группам и др.

Литература

1. Дж.Тэннант. В кн. *Общая органическая химия*. Т. 3. (Под ред. Д.Бартона, У.Д.Оллиса). Химия, Москва, 1982. С. 476
2. *The Chemistry of the Carbon – Nitrogen Double Bond*. (Ed. S.Patai). Interscience, New York, 1970
3. *The Chemistry of Double Bonded Functional Groups*. (Ed. S.Patai). Interscience, New York, 1977
4. R.W.Layer. *Chem. Rev.*, **63**, 489 (1963)
5. W.N.Speckamp, H.Niemstra. *Tetrahedron*, **41**, 4367 (1985)
6. О.Н.Белькова, Г.Г.Левковская, А.Н.Мирскова. *Физ.-техн. пробл. разраб. полезн. ископаемых*, (1), 93 (1997)
7. А. с. 1432826 СССР; *Бюл. изобрет.*, (28), 412 (1997)
8. А.Н.Мирскова, Т.И.Дроздова, Г.Г.Левковская, И.Т.Гогоберидзе, Ю.Д.Очиров, В.Н.Зарубина, И.Ф.Жовтый, М.Г.Воронков. В кн. *Физиологически активные вещества*. Наукова думка, Киев, 1989. С. 84
9. I.B.Rozentsveig, G.G.Levkovskaya, A.G.Stupina, A.N.Mirskova. In *International Conference on Natural Products and Physiologically Active Substances (ICNPAS-98)*. (Abstracts of Reports). Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Novosibirsk, 1998. P. 152
10. Т.И.Дроздова, А.Н.Мирскова, А.Н.Никитин, Ю.Д.Очиров. В кн. *Вирусные риккетсиозные и бактериальные инфекции, переносимые клещами. (Тез. докл. междунар. конф.)*. Ин-т эпидемиологии и микробиологии СО РАМН, Иркутск, 1996. С. 153
11. Б.С.Драч, В.С.Броварец, О.Б.Смолий. *Синтез азотсодержащих гетероциклических соединений на основе амидоалкилирующих агентов*. Наукова думка, Киев, 1992
12. И.Л.Кнунянц, В.Р.Полищук. *Успехи химии*, **45**, 1139 (1976)

13. А.В.Фокин, А.Т.Узун, В.П.Столяров. *Успехи химии*, **46**, 1995 (1977)
14. B.L.Dyatkin, R.N.Makarov, I.L.Knunyants. *Tetrahedron*, **27**, 51 (1971)
15. Н.П.Гамбарян. *Успехи химии*, **45**, 1251 (1976)
16. А.В.Фокин, А.Ф.Коломиец, Н.В.Васильев. *Успехи химии*, **53**, 398 (1984)
17. Г.Цауг, В.Мартин. В кн. *Органические реакции. Т.14*. Мир, Москва, 1967. С. 65
18. N.De Kimpe, N.Schamp. *Org. Prep. Proceed. Int.*, **11**, 115 (1979)
19. N.De Kimpe, R.Verhe, L.De Buyck, N.Schamp. *Org. Prep. Proceed. Int.*, **12**, 49 (1980)
20. I.Malassa, D.Matthies. *Chem.-Ztg.*, **111** (6), 181 (1987)
21. I.Malassa, D.Matthies. *Chem.-Ztg.*, **111** (9), 253 (1987)
22. М.Г.Воронков, А.Н.Мирскова. *Журн. всеоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **30**, 294 (1985)
23. А.Н.Мирскова, Т.И.Дроздова, Г.Г.Левковская, М.Г.Воронков. *Успехи химии*, **58**, 417 (1989)
24. Р.В.Кабердин, В.И.Поткин. *Успехи химии*, **63**, 679 (1994)
25. Н.Н.Лабейш, А.А.Петров. *Успехи химии*, **58**, 1844 (1989)
26. G.Giesemann, I.Ugi. *Synthesis*, 788 (1983)
27. N.De Kimpe, R.Verhe, L.De Buyck, L.Moens, N.Schamp. *Synthesis*, 43 (1982)
28. F.Feist. *Chem. Ber.*, **45**, 945 (1912)
29. N.W.Hirwe, K.N.Rana. *J. Univ. Bombay*, **7** (3), 174 (1938); *Chem. Abstr.*, **33**, 3778 (1939)
30. N.W.Hirwe, B.V.Patil. *Proc. Indian Acad. Sci.*, **13A**, 273 (1941); *Chem. Abstr.*, **35**, 6250 (1941)
31. A.Thomas, T.George. *Agra Univ. J. Research*, **9** (1), 11 (1960); *Chem. Abstr.*, **55**, 24517 (1961)
32. R.Albrecht, G.Kresze, I.Lengyel, F.Fraunberger, A.Maierhofer, W.Oettmeier. *Chem. Ber.*, **99**, 1944 (1966)
33. Б.С.Драч, А.Д.Синица, А.В.Кирсанов. *Журн. общ. химии*, **39**, 1480 (1969)
34. N.de Kimpe, R.Verhe, L.de Buyck, W.Dejonghe, N.Schamp. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **85**, 763 (1976)
35. F.Weygand, W.Steglich, I.Lengyel, F.Fraunberger, A.Maierhofer, W.Oettmeier. *Chem. Ber.*, **99**, 1944 (1966)
36. H.Ulrich, B.Tucker, A.A.R.Sayigh. *J. Org. Chem.*, **33**, 2887 (1968)
37. Б.С.Драч, А.Д.Синица, А.В.Кирсанов. *Журн. общ. химии*, **39**, 2192 (1969)
38. Б.С.Драч, Э.П.Свиридов, Т.Я.Лавренюк. *Журн. орг. химии*, **10**, 1271 (1974)
39. Б.С.Драч, А.Д.Синица, А.В.Кирсанов. *Журн. орг. химии*, **5**, 2181 (1969)
40. Б.С.Драч, А.Д.Синица, А.В.Кирсанов. *Журн. общ. химии*, **40**, 1933 (1970)
41. Б.С.Драч, Т.П.Попович, А.А.Кисиленко, О.М.Полумбрик. *Журн. орг. химии*, **15**, 31 (1979)
42. Б.С.Драч, Э.П.Свиридов. *Журн. орг. химии*, **9**, 1074 (1973)
43. Б.С.Драч, Э.П.Свиридов. *Журн. общ. химии*, **44**, 348 (1974)
44. Б.С.Драч, Э.П.Свиридов. *Журн. орг. химии*, **9**, 680 (1973)
45. Б.С.Драч, Г.Н.Миськевич. *Журн. орг. химии*, **11**, 316 (1975)
46. H.Zinner, W.E.Siems, G.Erfurt. *J. Prakt. Chem.*, **316**, 63 (1974)
47. D.Matthies, I.Malassa. *Synth. Commun.*, 177 (1985)
48. Б.С.Драч, А.П.Мартынюк, Г.Н.Миськевич, О.П.Лобанов. *Журн. орг. химии*, **13**, 1404 (1977)
49. И.Н.Жмурова, Б.С.Драч, А.В.Кирсанов. *Журн. общ. химии*, **35**, 1018 (1965)
50. Б.С.Драч, А.Д.Синица. *Журн. общ. химии*, **38**, 2778 (1968)
51. H.Teichman, M.Schnell. *J. Prakt. Chem.*, **329**, 871 (1987)
52. Г.С.Зайцева, О.П.Новикова, Л.И.Ливанцова, В.С.Петросян, Ю.И.Бауков. *Журн. общ. химии*, **61**, 1389 (1991)
53. Г.С.Зайцева, Л.И.Ливанцова, О.П.Новикова. *Журн. общ. химии*, **64**, 1750 (1994)
54. G.Kresze, R.Albrecht. *Angew. Chem.*, **74**, 781 (1962)
55. G.Kresze, R.Albrecht. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 595 (1962)
56. G.Kresze, A.Maschke, R.Albrecht, K.Bederke, H.P.Patzschke, H.Smalla, A.Trede. *Angew. Chem.*, **74**, 135 (1962)
57. F.Kasper, S.Dathe. *J. Prakt. Chem.*, **327**, 1041 (1985)
58. G.Kresze, W.Wucherpfennig. *Chem. Ber.*, **101**, 365 (1968)
59. Пат. 2645280 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **89**, 5908 (1978)
60. G.Kresze, W.Wucherpfennig. *Angew. Chem.*, **79**, 109 (1967)
61. Л.Н.Марковский, А.В.Соловьев, Н.П.Колесник, Ю.Г.Шермолевич. *Журн. орг. химии*, **31**, 656 (1995)
62. Я.Г.Бальон, В.А.Смирнов. *Журн. орг. химии*, **16**, 738 (1980)
63. В.И.Горбатенко, Ю.И.Матвеев, М.Н.Герцюк, Л.И.Самарай. *Журн. орг. химии*, **20**, 2543 (1984)
64. Ю.И.Матвеев, В.И.Горбатенко. *Журн. общ. химии*, **62**, 324 (1992)
65. О.Б.Смолий, С.Я.Панчишин, Л.В.Будник, Е.А.Романенко, Б.С.Драч. *Журн. общ. химии*, **67**, 391 (1997)
66. А.Д.Синица, Н.А.Пархоменко, С.В.Бонадык. *Журн. орг. химии*, **12**, 974 (1976)
67. А.Д.Синица, С.В.Бонадык, Л.Н.Марковский. *Журн. орг. химии*, **13**, 721 (1977)
68. А.Д.Синица, Н.А.Пархоменко. *Журн. общ. химии*, **47**, 609 (1977)
69. А.Д.Синица, Н.А.Пархоменко, В.С.Кришталь, Л.Н.Марковский. *Журн. общ. химии*, **49**, 130 (1979)
70. И.Б.Розенцвейг, Д.А.Матвеев. В кн. *Молодежная научная школа по органической химии памяти академика И.Я.Постовского. (Тез. докл.)*. Екатеринбург, 1998. С. 154
71. В.Xu, S.Zhu. *Heteroat. Chem.*, **8** (4), 309 (1997); *Chem. Abstr.*, **127**, 190795 (1997)
72. Я.Г.Бальон, В.Е.Паранюк. *Журн. орг. химии*, **19**, 1346 (1983)
73. А.Н.Мирскова, Г.Г.Левковская, А.А.Брюзгин, Т.И.Дроздова, И.Д.Калихман, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **26**, 140 (1990)
74. А.Н.Мирскова, Т.И.Дроздова, Г.Г.Левковская, О.Б.Банникова, И.Д.Калихман, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **22**, 763 (1986)
75. Т.И.Дроздова, А.Н.Мирскова, Г.Г.Левковская. *Журн. орг. химии*, **26**, 1002 (1990)
76. И.Т.Евстафьева, А.Н.Мирскова, Г.Г.Левковская, О.Б.Банникова. *Журн. орг. химии*, **26**, 998 (1990)
77. Т.И.Дроздова, А.Н.Мирскова, Г.Г.Левковская, И.Д.Калихман, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **23**, 1685 (1987)
78. Т.И.Дроздова, Г.Г.Левковская, А.Н.Мирскова. *Журн. орг. химии*, **27**, 2281 (1991)
79. Н.Н.Лабейш, Ю.И.Порфирьева, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **21**, 659 (1985)
80. Т.И.Дроздова, Г.Г.Левковская, А.Н.Мирскова. *Журн. орг. химии*, **28**, 1236 (1992)
81. Я.Г.Бальон, Р.Н.Москалева. *Журн. орг. химии*, **14**, 147 (1978)
82. Я.Г.Бальон, Р.Н.Москалева. *Журн. орг. химии*, **19**, 2456 (1983)
83. Т.И.Дроздова, О.Б.Козырева, Г.Г.Левковская, А.Н.Мирскова. *Журн. орг. химии*, **30**, 381 (1994)
84. Т.И.Дроздова, О.Б.Козырева, А.Н.Мирскова. *Журн. орг. химии*, **33**, 276 (1997)
85. K.Grohe, E.Degener, H.Holtschmidt, H.Heitzer. *Liebigs Ann. Chem.*, **730**, 133 (1969)
86. Я.Г.Бальон, В.А.Смирнов. *Журн. орг. химии*, **26**, 2377 (1990)
87. Н.В.Колотило, А.А.Синица, П.П.Онысько. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2101 (1998)
88. C.-g.Shin, Y.Sato, J.Yoshimura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 1909 (1976)
89. Б.С.Драч, В.А.Ковалев, Т.Я.Лавренюк. *Журн. орг. химии*, **11**, 1913 (1975)
90. А.П.Авдеенко, Н.В.Величко, А.А.Толмачев, В.В.Пирожено, Е.А.Романенко. *Журн. орг. химии*, **30**, 136 (1994)
91. А.П.Авдеенко, Н.В.Величко, Е.А.Романенко, В.В.Пирожено, В.И.Шурпач. *Журн. орг. химии*, **27**, 2350 (1991)
92. А.П.Авдеенко, Н.В.Величко, Е.А.Романенко, В.В.Пирожено. *Журн. орг. химии*, **27**, 1747 (1991)
93. А.Д.Синица, В.С.Кришталь, В.И.Кальченко, Л.Н.Марковский. *Журн. общ. химии*, **50**, 2409 (1980)
94. И.В.Мартынов, А.Н.Иванов, Т.А.Епишина, В.Б.Соколов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1086 (1987)
95. Н.В.Колотило, П.П.Онысько, А.А.Синица. *Журн. общ. химии*, **67**, 160 (1997)
96. А.В.Кирсанов, Г.И.Деркач. *Журн. общ. химии*, **26**, 2009 (1956)
97. А.В.Кирсанов, Г.И.Деркач. *Журн. общ. химии*, **26**, 2631 (1956)
98. В.Я.Семений, Г.Ф.Солодущенко, В.П.Кухарь, В.А.Бондарь. *Укр. хим. журн.*, **53**, 397 (1987)
99. В.И.Шевченко, А.А.Коваль. *Журн. общ. химии*, **37**, 1111 (1967)
100. В.М.Амирханов, В.А.Труш. *Журн. общ. химии*, **65**, 1120 (1995)
101. В.И.Бойко, Л.И.Самарай, В.В.Пирожено. *Журн. общ. химии*, **65**, 1054 (1995)

102. А.Д.Синица, В.С.Кришталь, В.И.Кальченко. *Журн. общ. химии*, **50**, 1288 (1980)
103. Б.С.Драч, Г.Н.Миськевич. *Журн. орг. химии*, **13**, 1398 (1977)
104. Г.Г.Левковская, А.Н.Мирскова, Т.И.Дроздова, И.Д.Калихман, О.Б.Банникова, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **21**, 620 (1985)
105. Г.В.Долгушин, Г.Г.Левковская, И.Б.Розенцвейг, П.А.Никитин, А.Н.Мирскова. *Журн. общ. химии*, **66**, 2031 (1996)
106. Г.В.Долгушин, Г.Г.Левковская, И.Б.Розенцвейг, И.Т.Евстафьева, А.Н.Мирскова. *Журн. общ. химии*, **67**, 598 (1997)
107. А.Н.Мирскова, Г.Г.Левковская, Т.И.Дроздова, О.Б.Банникова, И.Д.Калихман, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **18**, 1632 (1982)
108. А.Н.Мирскова, Г.Г.Левковская, Т.И.Дроздова, И.Д.Калихман, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **18**, 452 (1982)
109. А.Н.Мирскова, И.Т.Гогоберидзе, Г.Г.Левковская, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **20**, 2235 (1984)
110. S.Brummer, A.Weiss. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94**, 497 (1990)
111. Б.А.Шаинян, А.Н.Мирскова. *Успехи химии*, **48**, 201 (1979)
112. Б.С.Драч, В.А.Ковалев. *Журн. орг. химии*, **13**, 1597 (1977)
113. А.Н.Мирскова, Э.Ф.Зорина, А.С.Атавин. *Журн. орг. химии*, **8**, 1150 (1972)
114. Т.К.Виноградова, В.В.Туров, Б.С.Драч. *Журн. орг. химии*, **26**, 1302 (1990)
115. Б.С.Драч, Э.П.Свиридов, А.А.Кисиленко, А.В.Кирсанов. *Журн. орг. химии*, **9**, 1818 (1973)
116. В.В.Довлатян, Э.Н.Амбарцумян. *Арм. хим. журн.*, **22**, 135 (1969)
117. Б.С.Драч, Г.Н.Миськевич. *Журн. орг. химии*, **10**, 2315 (1974)
118. Б.С.Драч, Э.П.Свиридов, А.В.Кирсанов. *Журн. общ. химии*, **45**, 12 (1975)
119. Б.С.Драч, Э.П.Свиридов. *Журн. общ. химии*, **43**, 1648 (1973)
120. Б.С.Драч, Э.П.Свиридов, Я.П.Шатурский. *Журн. общ. химии*, **44**, 1712 (1974)
121. О.П.Лобанов, А.П.Мартынюк, Б.С.Драч. *Журн. общ. химии*, **50**, 2248 (1980)
122. Б.С.Драч, А.Д.Синица, А.В.Кирсанов. *Журн. общ. химии*, **40**, 934 (1970)
123. А. с. 803361 СССР; *Бюл. изобрет.*, (36), 259 (1987)
124. А.Н.Мирскова, Т.И.Дроздова, Г.Г.Левковская, О.Б.Банникова, И.Д.Калихман, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **18**, 1407 (1982)
125. Т.И.Дроздова, А.Н.Мирскова, Г.Г.Левковская, И.Д.Калихман, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **24**, 1240 (1988)
126. А.Н.Мирскова, Т.И.Дроздова, Г.Г.Левковская, И.Д.Калихман, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **23**, 1248 (1987)
127. Г.Г.Левковская, И.Т.Евстафьева, А.Н.Мирскова, С.Н.Журавлев, В.Г.Кульневич. *Журн. орг. химии*, **23**, 1991 (1987)
128. Т.И.Дроздова, А.Н.Мирскова. *Журн. орг. химии*, **33**, 1591 (1997)
129. И.Т.Евстафьева, Г.Г.Левковская, О.Б.Козырева, А.Н.Мирскова. *Журн. орг. химии*, **33**, 487 (1997)
130. H.Zinner, W.E.Siems, G.Erfurt. *J. Prakt. Chem.*, **316**, 491 (1974)
131. А.Н.Мирскова, И.Т.Гогоберидзе, Г.Г.Левковская, И.Д.Калихман, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **20**, 1502 (1984)
132. Пат. 270707 ГДР; *Chem. Abstr.*, **112**, 98548 (1990)
133. Б.С.Драч, А.Д.Синица, А.В.Кирсанов. *Журн. общ. химии*, **39**, 1940 (1969)
134. А. с. 1336494 СССР; *Бюл. изобрет.*, (3), 237 (1990)
135. В.Л.Краснов, Г.И.Васянина, И.В.Бодриков. *Журн. орг. химии*, **23**, 441 (1987)
136. В.Л.Краснов, Г.И.Васянина, И.В.Бодриков. *Журн. орг. химии*, **27**, 1552 (1991)
137. А.Н.Мирскова, Г.Г.Левковская, И.Т.Гогоберидзе, И.Д.Калихман, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **21**, 269 (1985)
138. Н.Г.Забилов, Р.А.Черкасов. *Журн. общ. химии*, **60**, 1251 (1990)
139. А.Н.Мирскова, Г.Г.Левковская, И.Т.Гогоберидзе, Т.И.Дроздова, И.Д.Калихман, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **19**, 1110 (1983)
140. А.Н.Мирскова, Т.И.Дроздова, Г.Г.Левковская, О.Б.Банникова, И.Д.Калихман, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **17**, 1108 (1981)
141. Н.Г.Забилов, Н.И.Галаяудинов, В.А.Щербакова, Р.А.Черкасов. *Журн. общ. химии*, **60**, 1247 (1990)
142. И.Т.Евстафьева, Г.Г.Левковская, А.Н.Мирскова. В кн. *19-я Всесоюз. конф. по химии и технологии органических соединений серы. Ч. 1. (Тез. докл.)*. Казань, 1995. С. 69
143. А. с. 908012 СССР; *Бюл. изобрет.*, (7), 292 (1997)
144. А.А.Брюзгин, Г.Г.Левковская, А.Н.Мирскова, И.Д.Калихман. *Журн. орг. химии*, **26**, 1296 (1990)
145. И.Т.Евстафьева, Г.Г.Левковская, О.Б.Банникова, А.Н.Мирскова. *Журн. орг. химии*, **29**, 794 (1993)
146. Б.С.Драч, О.П.Лобанов. *Журн. общ. химии*, **45**, 472 (1975)
147. А.Д.Синица, Б.С.Драч. *Журн. общ. химии*, **43**, 211 (1973)
148. Von K.Burger, J.Fehn, J.Albanbauer, J.Friedl. *Angew. Chem.*, **84**, 258 (1972)
149. Б.А.Арбузов, Н.А.Полежаева, В.С.Виноградова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1112 (1973)
150. М.Г.Зимин, Н.Г.Забилов, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **49**, 2189 (1979)
151. М.Г.Зимин, Н.Г.Забилов, Р.А.Черкасов, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **50**, 1458 (1980)
152. C.Kashima, Y.Aoki, Y.Omoto. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2511 (1975)
153. L.Duhamel, J.-Y.Yalnot. *Tetrahedron Lett.*, 3167 (1974)
154. N.De Kimpe, R.Verhe, N.Schamp. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **84**, 701 (1975)
155. В.В.Щепин, Д.И.Ефремов. *Журн. орг. химии*, **29**, 2156 (1993)
156. Б.С.Драч, Г.Н.Миськевич. *Журн. орг. химии*, **12**, 465 (1976)
157. S.M.Weinreb, P.M.Scola. *Chem. Rev.*, **89**, 1525 (1989)
158. J.S.Sandhu, B.Sain. *Heterocycles*, **26**, 777 (1987)
159. G.Kresze, R.Albrecht. *Chem. Ber.*, **97**, 490 (1964)
160. А.Н.Мирскова, И.Т.Гогоберидзе, Г.Г.Левковская, И.Д.Калихман, О.Б.Банникова, А.С.Кисин, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **19**, 1744 (1983)
161. T.Imagava, K.Sisido, M.Kawanisi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 2922 (1973)
162. M.S.Raasch. *J. Org. Chem.*, **40**, 161 (1975)
163. G.R.Krow, C.Pyun, R.Rodebaugh, J.Marakowski. *Tetrahedron*, **30**, 2977 (1974)
164. G.Krow, R.Rodebaugh, J.Marakowski, K.C.Ramey. *Tetrahedron Lett.*, 1899 (1973)
165. Ю.А.Арбузов, Е.И.Климова, Н.Д.Антонова, Ю.В.Томилов. *Журн. орг. химии*, **10**, 1164 (1974)
166. Т.Н.Максимова, В.Б.Мочалин, Б.В.Унковский. *Химия гетероцикл. соединений*, 273 (1980)
167. А.Д.Синица, Б.С.Драч, А.А.Кисиленко. *Журн. орг. химии*, **9**, 685 (1973)
168. О.П.Новикова, Л.И.Ливанцова, Г.С.Зайцева. *Журн. общ. химии*, **59**, 2630 (1989)
169. О.П.Новикова, Л.И.Ливанцова, Э.А.Зубков, Г.С.Зайцева, Ю.И.Бауков. В кн. *Синтез и реакционная способность органических соединений серы. (Тез. докл. 17-й Всесоюз. конф.)*. Тбилиси, 1989. С. 214
170. Л.И.Ливанцова, О.П.Новикова, Г.С.Зайцева, Ю.И.Бауков. *Журн. общ. химии*, **59**, 2293 (1989)
171. T.Akiyama, N.Urasato, T.Imagawa, M.Kawanisi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 1105 (1976)
172. Г.С.Зайцева, О.П.Новикова, Л.И.Ливанцова. *Журн. общ. химии*, **65**, 701 (1995)
173. Г.С.Зайцева, Л.И.Ливанцова. *Журн. общ. химии*, **65**, 804 (1995)
174. И.В.Коновалова, Ю.Г.Тришин, Л.А.Бурнаева, Э.К.Хуснутдинова, В.Н.Чистоклетов, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **58**, 1292 (1988)
175. R.Consonni, P.Dalla Croce, R.Ferraccioli, C.La Rosa. *J. Chem. Res. (S)*, 32 (1992); *РЖХим.*, 17 Ж 308 (1992)
176. А.Н.Мирскова, Г.Г.Левковская, А.А.Брюзгин, И.Д.Калихман, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **22**, 2173 (1986)
177. А.Н.Мирскова, Г.Г.Левковская, А.А.Брюзгин, И.Д.Калихман, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **25**, 1695 (1989)
178. R.W.Hoffmann, K.Steinbach, W.Lilienblum. *Chem. Ber.*, **109**, 1759 (1976)
179. H.E.Zaugg. *Synthesis*, 49 (1970)

180. И.Т.Гогоберидзе, Г.Г.Левковская, А.Н.Мирскова, И.Д.Калихман, О.Б.Банникова, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **21**, 633 (1985)
181. Т.И.Дроздова, А.Н.Мирскова. *Журн. орг. химии*, **34**, 948 (1998)
182. И.Б.Розенцвейг. Дисс. канд. хим. наук. ИрИХ, Иркутск, 1999
183. А.Н.Мирскова, Т.И.Дроздова, Г.Г.Левковская, Б.Ф.Кухарев, И.Д.Калихман, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **25**, 1312 (1989)
184. И.Т.Гогоберидзе, Г.Г.Левковская, А.Н.Мирскова, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **20**, 1100 (1984)
185. А.Н.Мирскова, Т.И.Дроздова. В кн. *V Всесоюз. конф. по химии азотсодержащих гетероциклических соединений. (Тез. докл.)*. Черногловка, 1991. С. 255
186. И.Б.Розенцвейг, Г.Г.Левковская, А.Н.Мирскова, О.Б.Козырева. *Журн. орг. химии*, **33**, 623 (1997)
187. Г.Г.Левковская, Е.В.Кривонос, И.Б.Розенцвейг, А.Н.Мирскова. В кн. *Симпозиум по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений «Петербургские встречи 98»*. (Сб. науч. тр.). С.-Петербург, 1998. С. 126
188. D.Sicker, W.Böhlmann, D.Bendler, G.Mann. *Synthesis*, 493 (1987)
189. W.Miltz, W.Steglich. *Synthesis*, 750 (1990)
190. Л.П.Приказчикова, Л.И.Рыбченко, С.В.Ключко, В.В.Пирожено, Б.С.Драч. *Химия гетероцикл. соединений*, 1424 (1994)
191. Б.М.Хутова, С.В.Ключко, Е.А.Романенко, Л.П.Приказчикова, В.М.Черкасов. *Укр. хим. журн.*, **56**, 396 (1990)
192. Б.М.Хутова, С.В.Ключко, Л.П.Приказчикова. *Химия гетероцикл. соединений*, 512 (1991)
193. С.В.Ключко, Б.М.Хутова, А.Б.Роженко, Е.А.Романенко, С.И.Вдовенко, Л.И.Рыбченко, Л.П.Приказчикова. *Химия гетероцикл. соединений*, 95 (1992)
194. F.A.Davis, P.Zhou, B.-C.Chen. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **115**, 85 (1996)
195. O.O.Orazi, R.A.Corrall, R.Bravo. *J. Heterocyclic. Chem.*, **23**, 1701 (1986)
196. А.П.Авдеенко, А.Л.Юсина. *Журн. орг. химии*, **31**, 753 (1995)
197. А.П.Авдеенко, А.Л.Юсина. *Журн. орг. химии*, **31**, 458 (1995)
198. А.П.Авдеенко, Ю.В.Менафова, С.А.Жукова. *Журн. орг. химии*, **34**, 237 (1998)

N-FUNCTIONALLY SUBSTITUTED IMINES OF POLYCHLORINATED (BROMINATED) ALDEHYDES AND KETONES

G.G.Levkovskaya, T.I.Drozдова, I.B.Rozentsveig, A.N.Mirskova

*Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
1, Ul. Favorskogo, 664033 Irkutsk, Russian Federation, Fax +7(395)239-6046*

Data on the synthesis, structure and chemical transformations of *N*-acyl-, *N*-alkoxy(aryloxy)carbonyl-, *N*-carbamoyl-, *N*-sulfonyl- and *N*-phosphorylimines of chloro(bromo)containing ketones and aldehydes are surveyed and described systematically. The influence of polyhaloalkyl and functional substituents at the azomethine bond their properties is considered.

Bibliography — 198 references.

Received 24th July 1998