

УДК 547.22 + 547.228 + 547.539

РЕАКЦИИ СОЕДИНЕНИЙ С ГАЛОГЕНИМИДОИЛЬНЫМИ ГРУППИРОВКАМИ

Петрова Т. Д., Платонов В. Е.

Обобщены новые данные по реакциям соединений различных классов, содержащих галогенимидоильную группировку $\text{—N}=\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{—Hal}$, включающие как превращения атома галогена, так и связи $\text{N}=\text{C}$.

Библиография — 310 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	405
II. Нуклеофильное замещение при связи $\text{N}=\text{C}$	406
III. Реакции элиминирования	418
IV. Реакции присоединения	425

I. ВВЕДЕНИЕ

Превращения соединений с галогенимидоильными группировками $\text{N}=\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{—Hal}$ чрезвычайно разнообразны. Высокая подвижность их атома галогена и способность связи $\text{N}=\text{C}$ вступать в различные реакции определяют возможность использования этих соединений в качестве предшественников почти любого типа производных, включая гетероциклические соединения. Способность служить источниками реакционноспособных промежуточных ионов еще более расширяет их синтетические возможности. Не удивительно поэтому, что исследованию реакций этих соединений посвящены обзоры и монографии [1—3]. Однако после 1970 г. достаточно полно систематизированы данные лишь для отдельных типов соединений, в частности, имидоилфторидов, -дифторидов и фторированных имидоилгалогенидов [4—6], гидразоногалогенидов и галогеназинов [7—9]. Некоторые сведения о других соединениях с галогенимидоильными группировками можно найти в ряде сравнительно недавно вышедших монографий [10—14] и обзорах 1971—1973 гг. [15—17], но они не являются полными.

Представлялось целесообразным систематизировать большой материал по реакциям соединений с группировкой $\text{—N}=\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{—Hal}$, появившийся после 1970 г. и не вошедший в цитируемые издания. Эта попытка предпринята в данной работе. С учетом уже имеющихся обзорных работ, по реакциям имидоилдифторидов и -фторидов приведены только новые данные последних лет. В случае гидразоногалогенидов и галогеназинов основное внимание уделено соответственно работам после 1974 и 1977 гг. О реакциях соединений, у которых галогенимидоильная группировка входит в состав гетероцикла или присоединена к гетероциклу приведено лишь несколько примеров. Все сведения о реакционной способности соединений с галогенимидоильными группировками разделены на три группы, соответствующие трем основным типам превращений: реакции нуклеофильного замещения при связи $\text{N}=\text{C}$, реакции элиминирования и реакции присоединения. Общим для этих превращений является то, что они часто не останавливаются на образовании первичных продуктов, а идут более глубоко и приводят к разнообразным конечным соединениям, в том числе, гетероциклическим производным.

В данном обзоре рассматриваются лишь химические превращения соединений с галогенимидоильными группировками. Новые сведения о некоторых других их свойствах можно найти в следующих публикациях: спектры ЯМР ^{13}C и ^{15}N [18—20], ИК- и Раман-спектры [10], данные по дипольным моментам, конфигурации и конформации [10, 21—24], квантовохимические расчеты [10, 25—28].

II. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ПРИ СВЯЗИ N=C

Связь N=C по своим свойствам (длина и энергия связи, дипольный момент) занимает промежуточное положение между связями C=O и C=C. Для активированных винилгалогенидов и ацилгалогенидов реакции с нуклеофильными реагентами исследованы достаточно хорошо, в то время как для простых азометиновых систем гораздо меньше. Однако по аналогии с нуклеофильными реакциями связей C=O и C=C можно полагать, что нуклеофильная атака на связь N=C должна приводить к образованию аниона или цвиттер-иона, которые далее могут давать продукты замещения, присоединения и расщепления. В галогенимидоильных соединениях, кроме того, имеется возможность разрыва связи C—Hal и образования катионоидных интермедиатов, которые также способны к различным превращениям.

1. Реакции с O-нуклеофильными реагентами

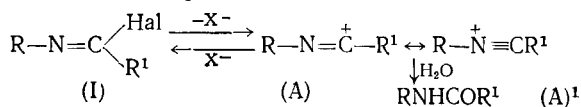
а) Гидролиз

Гидролиз имидоилгалогенидов с образованием амидов характерен для соединений этого класса [29—39]. Многие имидоилгалогениды весьма чувствительны даже к влаге воздуха, вследствие чего выделение их в чистом виде затруднительно и об их образовании в ходе превращений судят по выделенным амидам. С другой стороны на этом основан удобный препаративный метод синтеза амидов [40]. Однако такое направление реакции не является единственным. Так, продуктами гидролиза хлорформамидинов являются соответствующие мочевины [34, 41—44]. Гидролиз N-(арил)хлорформимидатов или -хлортиоформимидатов может приводить к карбаматам или продуктам их разложения — анилинам, оксипроизводным и CO₂ [34]. С образованием аминопроизводных или карбаматов происходит гидролиз N-(арил)карбонимидоилдихлоридов [45]. 4-Аминотетрахлорпиридин является единственным продуктом кислого гидролиза N-(2,3,5,6-тетрахлорпиридил-4)карбонимидоилдихлорида [46]. N-(Трихлорметил)карбонимидоилдихлорид в растворителе или при нагревании бурно реагирует с водой до полного разложения [15].

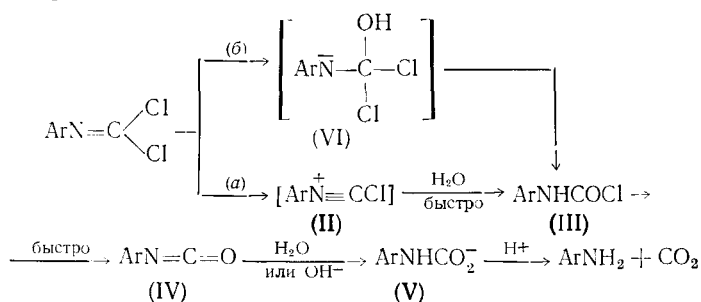
Вместе с тем, реакции имидоилгалогенидов с водой не всегда осуществляются легко. Так, достаточно устойчивыми к гидролизу оказались некоторые N-(пентафтортио)хлорформимидаты и -хлорформамидины [47]. Практически не взаимодействуют с водой даже при кипячении N-(пентафторфенил)галоацетимидоилхлориды [37]. Не подвергаются гидролизу в мягких условиях и перфторалкилимидоилиодиды [48]. Для превращения их в соответствующие амиды необходимо кипячение с 20%-ной соляной кислотой.

При гидролизе галогеназинов в зависимости от их строения и условий гидролиза могут быть получены различные продукты, в том числе илиденгидразиды и гетероциклические производные [8, 49—52]. Гидразонгалогениды при действии воды переходят в соответствующие гидразиды или циклические продукты [7, 53—60].

К настоящему времени механизм гидролиза соединений с галогенимидоильными группировками изучен достаточно полно. Кинетические исследования в ряду имидоилхлоридов и дихлоридов [34, 45, 61], галогеназинов [8, 51, 62] и гидразонгалогенидов [8, 55—58] показали, что для гидролиза этих соединений наиболее характерен мономолекулярный S_N1-механизм с определяющей скоростью стадией диссоциации связи C—Hal. При этом промежуточно образуется нитрильный ион (A), для которого преобладает вклад октетной резонансной структуры (A)¹.

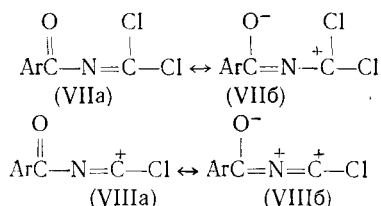


Однако такой механизм не является единственным и, в зависимости от строения субстрата, реагента и среды, он может меняться. Так, гидролиз N-(арил)карбонимидоилдихлоридов (I), $R=Ar$, $R^1=Cl$ в растворе диоксан — вода (1 : 4) при 25° и pH среды до ~12 характеризуется гамметовским значением $\rho = -2,30$, что указывает на реализацию S_N1 -механизма через промежуточный нитрильный ион (II) (путь а).



При этом образуется карбамоилхлорид (III), который быстро переходит в изоцианат (IV). Присоединение воды к последнему и разложение образующегося карбамата (V) дает наблюдаемые продукты реакции [45]. При увеличении концентрации ионов OH^- происходит прямая атака гидроксила на субстрат (путь б) с образованием тетраэдрического интермедиата типа (VI) (S_N2 -механизм, $\rho = +1,26$). Наблюдаемое влияние заместителей в арильном кольце на скорость гидролиза подтверждает сказанное выше.

Гидролиз N-(ароил)карбонимидоилдихлоридов (I), $R=\text{COAr}$, $R^1=Cl$ в сходных условиях осуществляется в 10^3 раза быстрее, хотя скорость по S_N1 -механизму уменьшается в 10^6 раз. Реализуется только бимолекулярный механизм. Наблюдаемые факты объясняются большей чувствительностью N-(ароил)карбонимидоилдихлоридов к нуклеофильной атаке (см. структуру (VIIб)), а также стабилизацией соседней карбонильной группой отрицательного заряда в интермедиате типа (VI) и дестабилизацией нитрильного иона, предполагаемого для S_N1 -механизма (см. структуру (VIIIб)) [45].

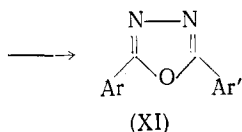
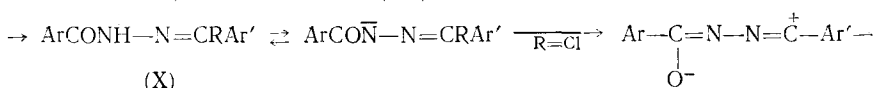
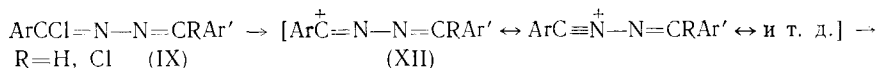


В водном диоксане гидролиз N-(арил)- и N-(ароил)бензимидаилхлоридов, -хлортиоимидатов, -хлорформамидинов (I), $R=Ar$ или COAr , $R'=Ar'$, SAr' , NMeAr' , $\text{Hal}=Cl$, осуществляется по S_N1 -механизму. При этом N-(арил)имидаилхлориды в 10^6 раз более активны. В то же время для соответствующих хлорформимидатов (I), $R=Ar$ или COAr , $R'=\text{OAr}'$, $\text{Hal}=Cl$ в сходных условиях более характерен бимолекулярный механизм гидролиза [34, 45]. Склонность N-(арил)хлорформимидатов к гидролизу по S_N2 -механизму, в отличие от других N-(арил)имидаилхлоридов, связывают с влиянием заместителей у имидаильного атома углерода на образование и стабилизацию развивающегося карбониевого центра, которое изменяется в ряду $\text{Ar} > \text{NMeAr} > \text{SAr} > \text{OAr}$. Атом кислорода, по сравнению с атомом серы, в меньшей мере стабилизирует карбониевый центр за счет мезомерного эффекта и сильнее дестабилизирует его в связи с более высоким отрицательным индуктивным эффектом. Во всех случаях степень содействия образованию карбониевого центра за счет делокализации положительного заряда больше для ароматического кольца, связанного с атомом азота, чем с атомом углерода, поскольку вклад октетной резонансной структуры для нитрильного иона преобладает.

Механизм S_N1 установлен для гидролиза в водном диоксане изомерных *Z*- и *E*-О-метилбензогидроксимидагалогенидов [33], при этом *Z*-изомеры гидролизуются почти в 470 раз быстрее, чем *E*-изомеры. Это говорит о том, что при образовании промежуточного нитрильного иона свободная электронная пара азота должна находиться предпочтительнее в *транс*-положении к уходящей группе. Причем природа этой группы влияет на скорость гидролиза. В случае брома она значительно больше, чем в случае хлора, что также подтверждает S_N1 -механизм.

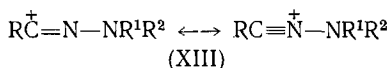
По сравнению с *N*-(арил)имидагалогенидами, О-метилбензогидроксимидагалогениды гидролизуются труднее (120° по сравнению с комнатной для имидагалогенидов), что можно объяснить дестабилизацией промежуточного нитрильного иона электроотрицательной метоксигруппой у атома азота.

Из кинетических данных по гидролизу в водно-органической среде галогенимидаильных группировок в составе галогеназинов [8, 50, 51] следует, что для соединений этого типа, как и для имидагалогенидов, в зависимости от строения субстрата и среды, механизм может меняться от диссоциативного S_N1 до ассоциативного S_N2 . Например, 1-хлор- и 1,4-дихлор-1,4-диарил-2,3-диазабута-1,3-диены (IX), $R=H$ или Cl , в водном диоксане превращаются соответственно в гидразиды (X) и оксадиазолы (XI); причем для соединений обеих серий наблюдается сходная медленная стадия мономолекулярного расщепления связи $C-Cl$ и образования стабилизированного нитрильного иона (XII).



В основных средах соединения обеих серий подвергаются прямой S_N2 -атаке гидроксидом, но только, если в арильных кольцах присутствуют электроноакцепторные заместители. В других случаях при повышении концентрации OH^- ионов скорость реакции падает [50].

В ряду гидразоногалогенидов изучена кинетика гидролиза в водно-органической среде *N*-(арил)гидразонобромидов [55—57] и *N*-(амидино)гидразонобромидов [58], в том числе с амидиновой группировкой в составе гетероцикла [59, 60]. При этом показано, что, как правило, гидролиз осуществляется по S_N1 -механизму через нитрильный ион (XIII).



Электронодонорные заместители у имидаильного атома углерода (R) и гидразинового атома азота (R^1 и R^2) способствуют образованию нитрильного иона. Существенны и стерические факторы. Так, для *N*-(арил)гидразонобромидов с алкильной группой у имидаильного атома углерода скорость гидролиза падает по мере возрастания объема этой группы [55]. Затруднен гидролиз гидразонобромидной группировки, входящей в состав гетероцикла [56].

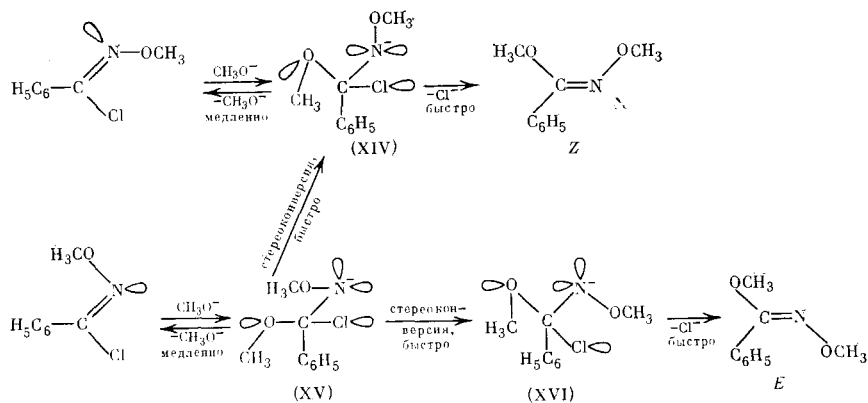
б) Реакции со спиртами и фенолами

Известная реакция нуклеофильного замещения атомов галогена в имидагалогенидах и -дигалогенидах при действии спиртов или алкоголят, приводящая к образованию соответствующих имидатов, распро-

странена на новые объекты [24, 33, 47, 48, 63—72]. Взаимодействие N-(перфторизопропил)ацетимидонхлорида с полифторированными спиртами проведено в присутствии триэтиламина [66, 72], а в реакциях N-(пентафторфенил)карбонимидонхлорида со спиртами и фенолами в качестве основания использован поташ [64]. На примере взаимодействия N-(арил)бензимидаонхлоридов и фенолятов натрия показано, что арилимидааты с хорошим выходом можно получать в условиях двухфазного катализа [73, 74]. О превращениях N-(трихлорметил)карбонимидонхлорида со спиртами и фенолами см. [15].

Замещение галогенов на алкокси- и арилокси группы описано также для галогеназинов [51] и гидразоногалогенидов [62, 75—77]. Реакция N-(арил)гидразоногалогенидов с *о*-аминофенолами приводит к производным 1,4-бензоксазина [78].

Для бензогидроксимоилхлоридов [71] и бензгидразонохлоридов [75] проведено не только кинетическое, но и стереохимическое исследование реакций алкоксидного замещения при связи N=C, хотя во многих случаях конфигурационная нестабильность азометиновых систем затрудняет такое исследование. Реакции *Z*- и *E*-изомерных *O*-метилбензогидроксимоилхлоридов с метилатом натрия в растворе 10% CH₃OH—90% DMSO характеризуются гамма-значением $\rho=1,90$ и идут с сохранением конфигурации на $\geq 95\%$ для *Z*-изомера и на ≥ 95 —77% (в зависимости от заместителей в арильном кольце) для *E*-изомера. При этом изомеризация *E*→*Z* исходных хлоридов не происходит. Полученные данные согласуются с бимолекулярным механизмом присоединения — элиминирования, в котором скорость определяющей стадией является нуклеофильная атака исходного хлорида алкокси-ионом с образованием тетраэдрического интермедиата.



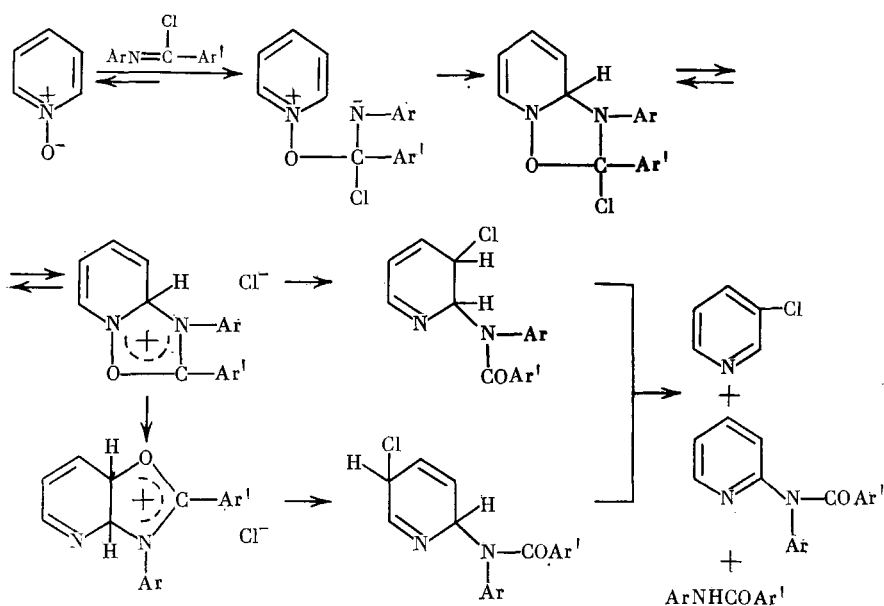
Сtereoхимия и относительные скорости реакций интерпретируются в терминах теории стереоэлектронного контроля стадий присоединения и элиминирования [79]. В соответствии с этим, потеря хлорид-иона из тетраэдрического интермедиата (XIV) идет быстрее, чем отщепление метокси-иона с превращением в исходное соединение, или стереоконверсия. В тетраэдрическом интермедиате (XV) быстрее идут стереоконверсии до интермедиатов (XIV) и (XVI).

Сходные механизм и стереохимия установлены и для реакций N-(арил)бензгидразоногалогенидов с метокси-ионом в метаноле [75].

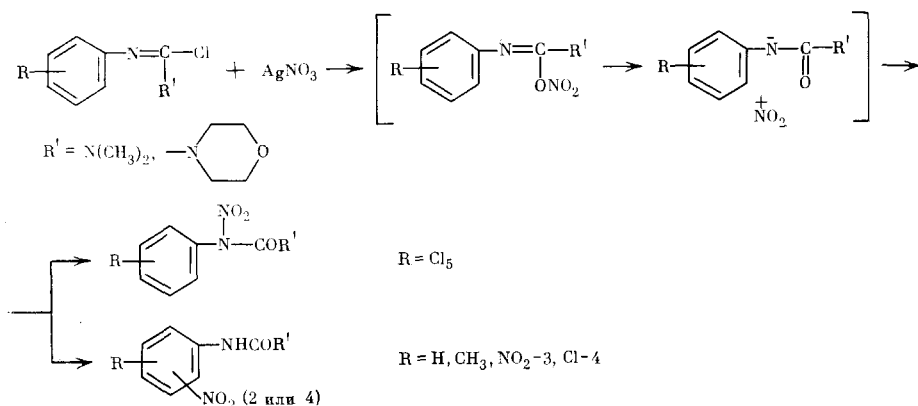
в) Реакции с N-окисями, нитратом серебра

N-Окиси азотистых гетероциклов взаимодействуют с бензимидаонхлоридами, образуя гетероциклические производные, содержащие 2-ацетиламиногруппу, которые без выделения легко гидролизуются в 2-аминопроизводные [80—83]. Кроме реакции ациламинирования, наблюдается хлорирование гетероциклического кольца, а в некоторых случаях — образование оксипроизводных. В присутствии оснований возрастает

тает выход продуктов ациламинирования. Наиболее полно исследованы реакции с пиридин-N-оксидами [80, 81]. Одна из схем превращений представлена ниже:



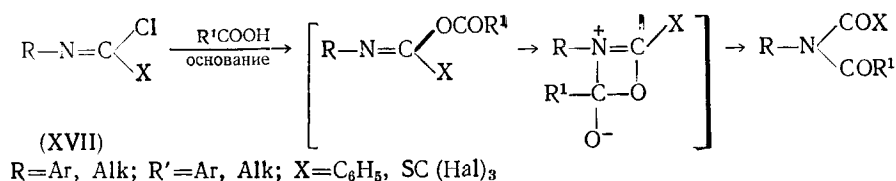
Нуклеофильная атака N-оксидного кислорода по электрофильному углероду имидонхлорида и последующее внутримолекулярное присоединение азота в положение 2 пиридинового кольца приводит к промежуточному 1,2-дигидропиридину, который ароматизуется или претерпевает последовательный 1,5-сигматропный сдвиг и ароматизацию. В реакции N-(арил)хлорформамидинов с нитратом серебра первичные продукты замещения хлора на $-\text{ONO}_2$ -группу перегруппировываются в нитромо-чевины [41].



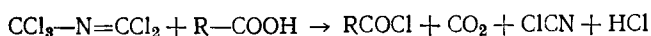
г) Реакции с органическими кислотами

Реакции солей ароматических и алифатических карбоновых кислот или самих кислот в присутствии оснований с бензимидонхлоридами или арилимионхлорметилсульфидами общей формулы (XVII) осуществляются путем нуклеофильного замещения атома хлора и последующей 1,3-миграции ацильной группы от кислорода к азоту [73, 84]. Хорошие ре-

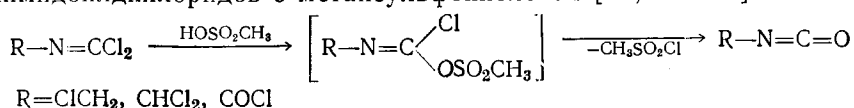
зультаты получены и в условиях двухфазного катализа.



N-(Трихлорметил)карбонимидоилдихлорид реагирует с ароматическими, алифатическими, циклоалифатическими и гетероциклическими карбоновыми кислотами через промежуточный N-(хлороформил)карбонимидоилдихлорид по схеме [15].

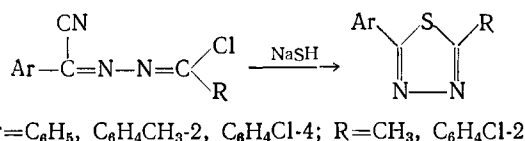


В случае алифатических сульфокислот конечным продуктом является N-(хлороформил)изоцианат. Изоцианаты получают и в реакциях карбонимидоилдихлоридов с метансульфокислотой [17, 85—87].



2. Реакции с S-нуклеофильными реагентами

Легко осуществляются реакции соединений, содержащих галогенимидоильные группировки, с ароматическими и алифатическими тиолами или их солями, приводя к продуктам замещения имидоильного атома галогена на тиогруппу [66, 68, 73, 75, 88—91]. В ряде случаев реакция не останавливается на стадии образования тиоимидата, а идет дальше, давая продукты циклизации. Таким путем, например, из 1-циан-4-хлор-2,3-дизабуто-1,3-диенов получены 2,5-дизамещенные 1,3,4-тиадиазолы [92].



N-(Трифторметилтио)трифторацетимидоилхлорид, имеющий два центра для нуклеофильной атаки — имидоильный атом углерода и атом серы — реагирует с тиолами, как с мягкими нуклеофилами, исключительно по сульфенильной сере (атом углерода чувствителен к атаке жесткими нуклеофилами) [72].

Из других серусодержащих реагентов в реакции вовлекали пентасернистый фосфор, который превращает N-(дихлорметилтио)карбонимидоилдихлорид в соответствующий изотиоцианат с небольшим выходом [93]. О реакциях гидразоногалогенидов с различными серусодержащими реагентами см. [9], [77].

3. Реакции с N-нуклеофильными реагентами

а) Реакции с аминами

Первичные и вторичные амины. Реакции соединений, содержащих галогенимидоильные группировки, с первичными и вторичными аминами приводят к продуктам последовательного замещения атомов галогена при имидоильном атоме углерода на аминогруппы. Образующиеся при этом соединения либо вполне устойчивы и могут быть выделены и охарактеризованы, либо нестабильны и претерпевают различные превра-

щения, в частности, до карбодинимидов или их таутомеров — амидонитрилов — и гетероциклических производных.

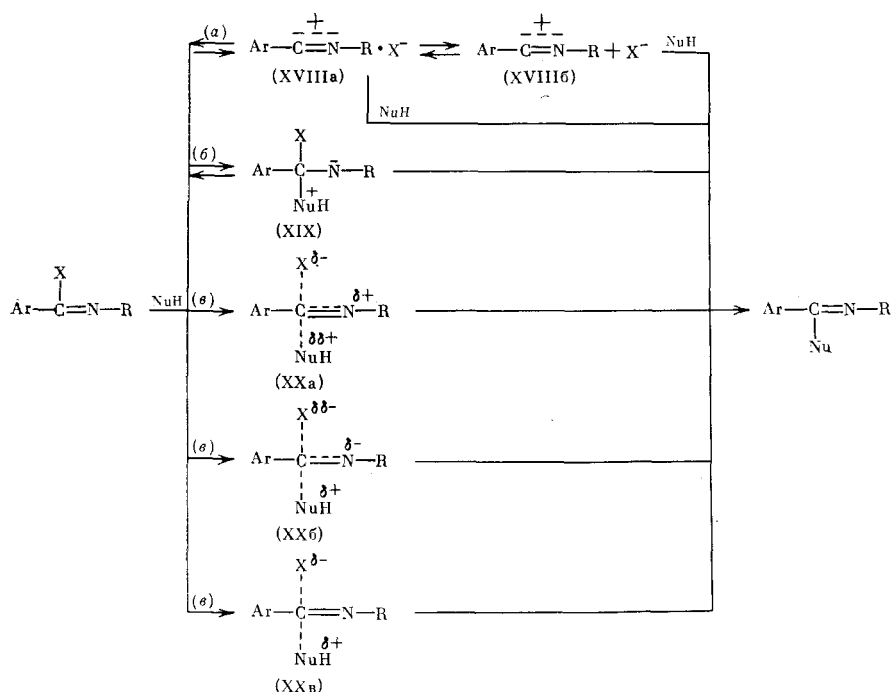
Устойчивые продукты замещения выделены в ряду карбонимидонл-дигалогенидов [41, 45—97, 94], имидоилгалогенидов [37, 48, 65, 72, 95—109], гидразоногалогенидов [59, 77, 91, 110, 111] и галогеназинов [8]. В некоторых случаях для реакций использованы триметилсилильные производные амина [49, 107].

Следует отметить, что при взаимодействии карбонимидонл-дихлоридов с ароматическими аминами часто не удается получить продукты замещения одного атома хлора и образуются гуанидины [17, 46]. Они присутствуют в реакционной смеси даже тогда, когда степень превращения исходного дихлорида мала.

В реакциях N-(*n*-хлорфенил)- и N-(пентахлорфенил) карбонимидонл-дихлоридов с аммиаком образуются амидонитрилы [3]. Превращение до карбодинида отмечали в реакции 1,1,1-трифтор-2-фенил-2,4,6,6-тетрахлор-3,5-дизагексидена-3,5 с *трет*-бутиламином. В аналогичной реакции с *изо*-пропиламином или первичными ароматическими аминами получали производные 1,2-дигидро-1,3,5-триазина [112]. Гетероциклические соединения получены также из карбонимидонл-дихлоридов и -хлоридов с этилендиамином [113], анилинами [15, 108, 114], *о*-фенилендиаминами [30, 94, 115—117] и в реакциях галогеназинов с аминами [8, 35].

Кинетические данные амидинообразования получены для реакций диарилимидонлгалогенидов с алифатическими [100, 105, 106] и ароматическими [98, 99] аминами в неводных растворителях различной полярности, а также для изомерных O-метилбензогидроксимоилгалогенидов с алифатическими аминами [109]. Анализ влияния природы заместителей в диарилимидонлгалогениде, строения и основности амина, природы растворителя, солевых эффектов, эффекта уходящей группы и активационных параметров свидетельствует в пользу бимолекулярного нуклеофильного замещения у имидоильного атома углерода с участием связи C=N. Замещение осуществляется различными путями: а) механизм нуклеофильного отщепления — присоединения, характеризующийся отрицательными значениями гамметовской константы ρ с определяющей скоростью атакой нуклеофила на первоначально образующийся нитрилий-катионный интермедиат (XVIII), который может находиться либо в виде ионной пары (XVIIIa) (механизм S_N2 (IP)), либо в виде иона (XVIIIб) механизм S_N2 , (C⁺)¹; б) механизм нуклеофильного присоединения — отщепления ((Ad_N—E) или (S_AN)), включающий образование тетраэдрического интермедиата (XIX) и характеризующийся положительным значением ρ ; в) согласованный S_N2 -механизм, который по степени затронутой связи C=N (соотношению степени разрыва связи C—Hal и образования связи C—Nu) различается на диссоциативный бимолекулярный S_N2 -механизм с переходным состоянием типа (XXa), когда степень разрыхления связи C—Hal преобладает над степенью образования связи C—Nu (значение ρ отрицательное), ассоциативный, где соотношение обратное (XXб), и механизм с симметричным переходным состоянием с одинаковыми степенями образования и разрыхления связи (XXв).

¹ Обозначения S_N2 (IP) и S_N2 (C⁺) соответственно для ионно-парного механизма бимолекулярного нуклеофильного замещения и механизма бимолекулярного нуклеофильного замещения с участием свободного иона взяты из работы [105].



Реализуются и пути, в которых проявляется основной, электрофильный или бифункциональный катализ амином, но вклад их в общий процесс невелик.

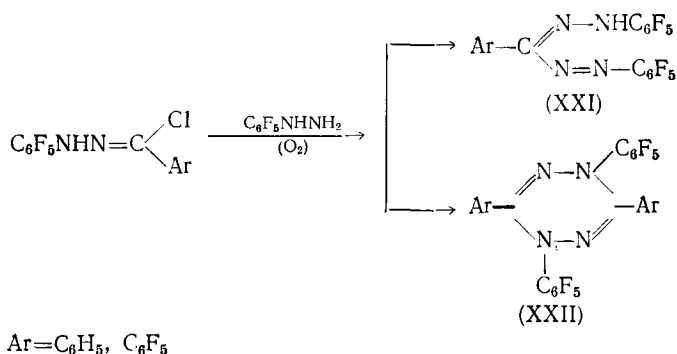
Механизм S_N2 (IP) предпочтительнее для реакций имидонгалогенидов с электронодонорными заместителями у атома азота, с умеренными нуклеофилами и в растворителях с высокой сольватирующей способностью, причем для стерически напряженных нуклеофилов реализуется вариант S_N2 (C^+) (путь *a*). Путь *б* более характерен для реакций субстратов с электроноакцепторными заместителями и сильных нуклеофилов. В промежуточных случаях по мере уменьшения оттягивания электронной плотности от азометиновой связи параллельно могут реализовываться пути *a* и *б*. Путь *в* менее вероятен, однако совсем отбрасывать его нельзя, тем более, что кинетические данные не всегда позволяют четко определить механизм. Например, трудно различить путь *a* и путь *в* с переходным состоянием типа (XXa) [98].

Z-Изомеры *O*-метилгидроксимионгалогенидов реагируют с аминами по механизму присоединения — отщепления, в то время как *E*-изомеры не вступают в реакцию [109].

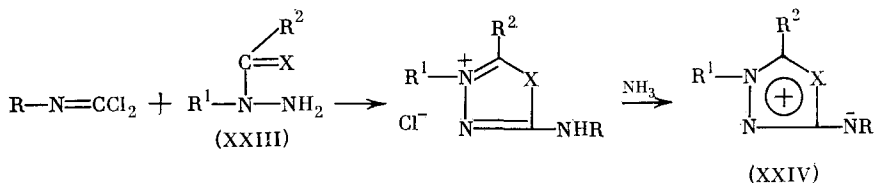
Третичные амины часто используют в реакциях галогенимидонльных соединений с нуклеофильными реагентами для связывания выделяющегося HNaI или для генерации ионов (см. с. 418). Однако известны примеры присоединения третичных аминов к галогенимидонльным производным с образованием имидоламмониевых солей. Подробно об этих реакциях, их кинетике и механизме см. [118—122].

б) Реакции с гидразинами и их производными

Гидразины и их производные реагируют с соединениями, содержащими галогенимидоильные группировки, образуя стабильные первичные продукты замещения атома галогена на остаток гидразина [123—126] или продукты их дальнейших превращений. Так, в реакции *N*-(пентафторфенил)бензгидразинохлоридов с пентафторфенилгидразином в зависимости от используемого растворителя получают преимущественно формазаны (XXI) или тетразины (XXII) [127].



Тетразины являются продуктами реакции N-(арилсульфонил) карбонимидоилдихлорида с метилгидразином в присутствии метилового эфира ортобензойной кислоты [128]. Замещенные 1,2,4-триазолы или 2,5-диарилтетразолы получены при взаимодействии с арилгидразинами N-(полихлорвинил)имидоилхлоридов [108, 114] и 1,3-дихлор-1-диметиламино-4-фтор-2-азабутадиена [129] или N-(фенилсульфонил)бензгидразонхлоридов [130] соответственно. Первичные продукты реакций N-(арил)- или -(алкил)карбонимидоилдихлоридов с α -ацил- или α -тиоацилгидразинами (XXIII) при обработке аммиаком переходят в циклические мезоионные соединения типа (XXIV) [131—134]



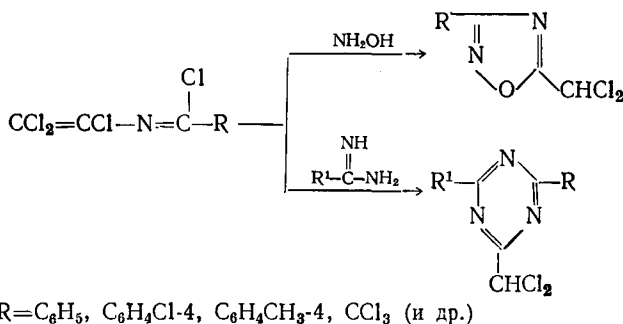
$\text{X} = \text{O}, \text{S}$

$\text{R}^1 = \text{CH}_3$; $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4, \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-4, \text{CH}_3$

Мезоионные структуры образуются также в аналогичных реакциях 1,1-дибром-2,3-диазиденов и N-аминобензамидинов [125, 134, 135].

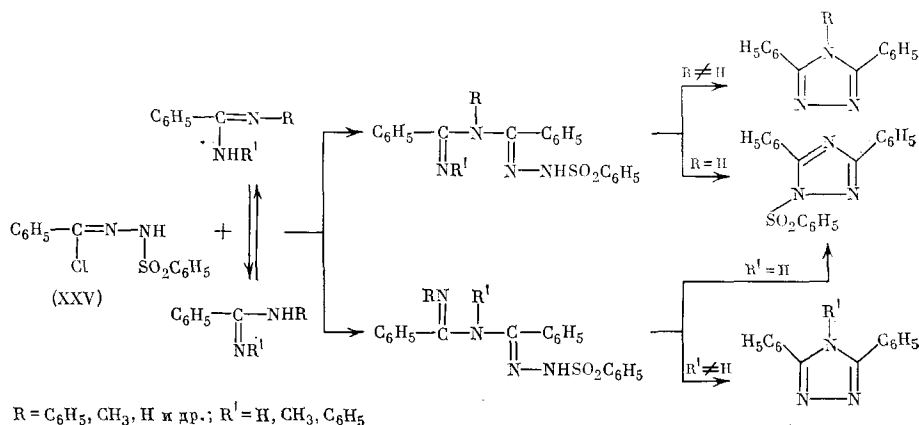
в) Реакции с гидроксиламином и амидами

Карбонимидоилдихлориды и хлориды, содержащие N-хлоралкенильные группировки с α -атомами хлора, реагируют с бифункциональными нуклеофилами, в частности, гидроксиламином или амидами с замещением α -атома хлора и атома хлора у имидаильного углерода, давая различные гетероциклические производные [15, 17, 108, 114]. Например:

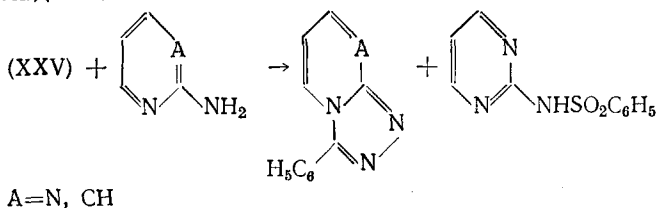


Реакция N-(фенилсульфонил)бензгидразонхлорида (XXV) с N-замещенными амидами осуществляется по двухступенчатому механизму, включающему нуклеофильную атаку соединения (XXV) двумя таутомерными формами амида и последующую циклизацию за счет нуклеофильной атаки аминогруппой иминокарбонильного атома углерода исходного амида в промежуточно образующемся соединении. Конечными

продуктами являются замещенные 1,2,4-триазолы [136].



2-Аминопиридин или 2-аминопиримидин, которые можно рассматривать как гетероциклические амидины, реагируют аналогично; причем первоначальная нуклеофильная атака на гидразонохлорид осуществляется атомом азота кольца. В результате образуются триазолопиридины или -пиримидины.

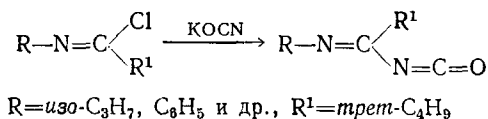


Сходные реакции других гидразоногалогенидов см. [137]. В реакциях α -кетогидроксимоилхлоридов с гетероциклическими амидинами образуются как линейные, так и циклические продукты [138].

г) Реакции с азидами, цианатами

При действии азидата натрия на соединения с галогенимидоильной группировкой идет замена галогена на азидогруппу [57, 139—143] и образуются тетразолы [51, 84, 139, 144, 145]. Исследование кинетики реакции изомерных ацилбензогидроксимоилхлоридов с азидом натрия в воде показало, что реакция бимолекулярна и с *Z*-изомером протекает с сохранением конфигурации, в то время как для *E*-изомера она идет в 10 раз медленнее и наблюдается инверсия конфигурации [143].

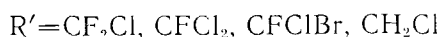
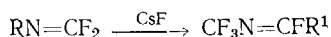
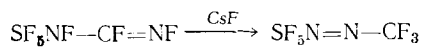
Мало изученные имидоилизоцианаты с открытой цепью могут быть получены из имидоилхлоридов с цианатом калия в присутствии краун-эфира [146].



4. Реакции с галоген-анионами

Наиболее широко исследовано взаимодействие галогенимидоильных соединений с фторид-анионом, источником которого, как правило, служат фториды цезия, калия или натрия. Одно из направлений реакции — замещение на фтор имидоильного атома галогена [16, 37, 38, 72, 147—149]. При этом замещаться на фтор могут и другие атомы галогена, присутствующие в молекуле [150, 151], или только они, если их подвижность выше, чем у галогена при углероде связи $N=C$ [152]. Другое направле-

ние реакций с фторидами щелочных металлов — изомеризация [153, 154]:



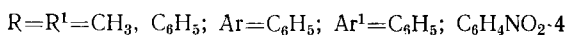
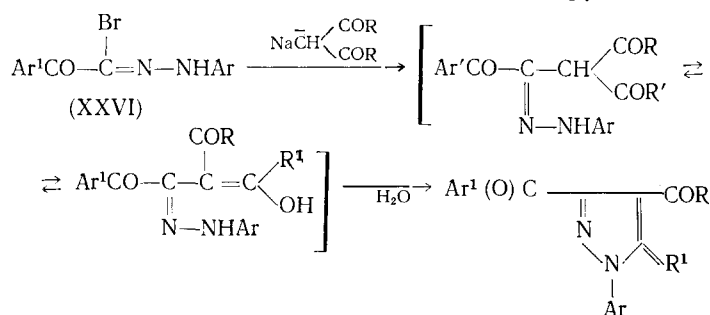
И, наконец, присоединение фторид-аниона к связи $\text{N}=\text{C}$, приводящее к соответствующим N-анионам, об образовании которых можно судить либо на основании непосредственных спектральных наблюдений [155, 156] и выделении стабильных солей [157], либо по продуктам превращений. Анионы могут претерпевать внутримолекулярные перегруппировки и циклизации [150, 158, 159] или участвовать в межмолекулярных превращениях, выступая в качестве активных нуклеофилов [137, 160]. К межмолекулярным превращениям относятся и процессы димеризации [159, 161, 162].

В работе [159] при изучении взаимодействия фторид-аниона с перфтор-2,5-диазагекса-2,4-диеном установлено, что на образование того или иного продукта оказывает влияние источник фторид-аниона и условия проведения реакции, которые определяют образование продуктов кинетического или термодинамического контроля.

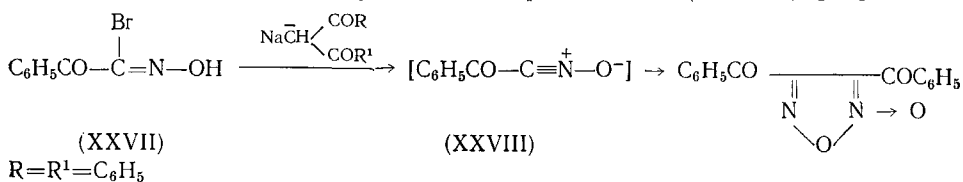
N-Анион CF_3NF^- , образующийся из $\text{FN}=\text{CF}_2$ и фторидов цезия, калия или ртути, выступает как активный нуклеофил в реакциях с исходным соединением или его N-хлораналогом, а также перфторкарбонилфторидами, давая различные продукты [163, 164]. Менее стабильный и нуклеофильный N-анион CF_3NCl^- , образующийся из $\text{ClN}=\text{CF}_2$ и фторидов калия или цезия, окисляется хлором до CF_3NCl_2 [164]. О реакциях N-анионов из перфторазациклогексена и -циклогексадиенов см. [155, 156].

5. Реакции с C-нуклеофильными реагентами

Взаимодействие имидоилхлоридов или гидразоногалогенидов с KCN приводит к продуктам замещения галогена на CN-группу [91, 165, 166]. В качестве C-нуклеофилов могут выступать также карбанионы, генерируемые из соединений с активными метиленовыми группами [167].



В отличие от этого, в реакции гидроксимоилбромидов (XXVII) с карбанионом последний действует только как основание, которое способствует образованию промежуточного нитрилоксида (XXVIII) [88].

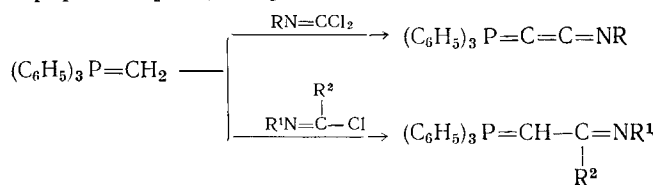


Различие в поведении двух типов соединений (XXVII) и (XXVI) может быть связано с различной кислотностью связей $\text{O}-\text{H}$ и $\text{N}-\text{H}$ и легкостью образования нитрилоксида из соединения (XXVII) и нитрилимидина из соединения (XXVI).

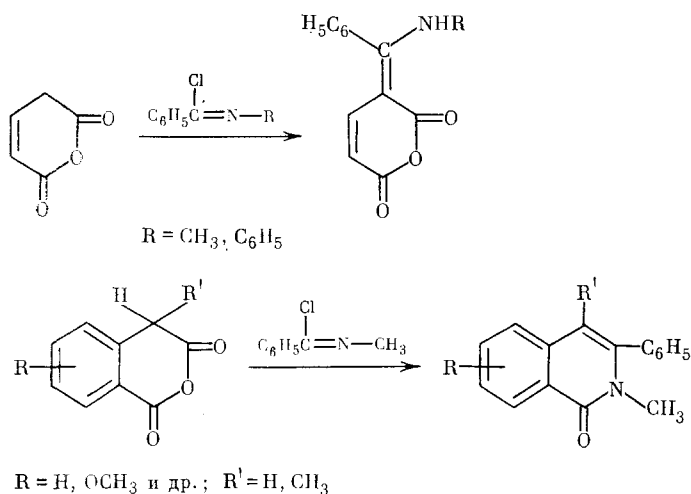
Взаимодействие хлорформитноимидатов (XXIX) с карбанионами из

$$\begin{array}{c}
 \text{mpem-C}_4\text{H}_9\text{-N}=\text{C} \begin{array}{l} \text{SR} \\ \text{Cl} \end{array} \xrightarrow{\text{R}^1\text{CN}\bar{\text{C}}\text{COOCH}_3} \text{mpem-C}_4\text{H}_9\text{-N}=\text{C} \begin{array}{l} \text{SR} \\ \text{CN} \\ \text{C-R}^1 \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \rightarrow \\
 \text{(XXIX)} \\
 \rightarrow \text{mpem-C}_4\text{H}_9\text{-N} \begin{array}{l} \text{SR} \\ \text{C}=\text{C} \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{R}^1 \end{array} \\
 \text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5; \text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-4 и др.}
 \end{array}$$

Карбонилдиоксидхлориды и хлориды вступают в реакцию с метилентрифенилфосфораном [169, 170].


$$\begin{aligned} R &= \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_{11} \text{ и др.}; \quad R^1 = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4; \\ R^2 &= \text{C}_6\text{H}_5, \text{OCH}_3, \text{SCH}_3 \end{aligned}$$

В реакциях глутаконового или гомоталевых ангидридов с имидоил-хлоридами первоначальная нуклеофильная атака имидоильного атома углерода осуществляется атомом С(4) ангидрида. Промежуточно образующиеся соединения альдольного типа превращаются в конечные продукты с включением или без включения ангидридной части молекулы [172—174].



Описаны реакции имидоилхлоридов и гидразиногалогенидов с соединениями селена, приводящие к селеновым гетероциклам [175, 176]. Направление реакций имидоилхлоридов с ди- и триалкилфосфитами [177, 178], а также эфирамидами фосфористой кислоты [179] неоднозначно и зависит от строения исходных соединений и условий проведения

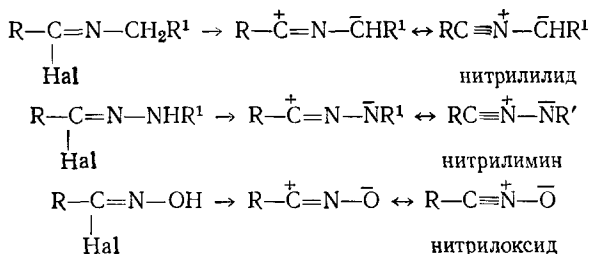
реакции. Имидоилхлориды с высоким выходом превращаются в имины и амины под действием анниона $\text{HFe}(\text{CO})_4^-$ [180], а с аннионом $\text{C}_6\text{H}_5\text{COFe}(\text{CO})_4^-$ дают мезоионные 1,3-оксазол-5-оны [181].

III. РЕАКЦИИ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

Реакции элиминирования соединений с галогенимидоильными группировками достаточно хорошо изучены, особенно те, которые приводят к высоко реакционноспособным промежуточным биполярным ионам, способным взаимодействовать с различными реагентами, образуя новые соединения многих типов. Именно с этой особенностью свойств связано широкое использование галогенимидоильных производных в органическом синтезе, в частности, для получения гетероциклических соединений.

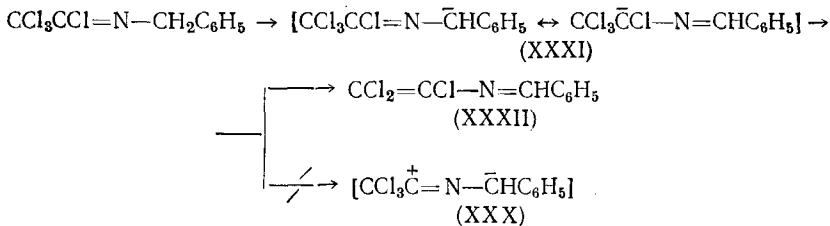
1. Образование ионов и их превращений

При действии сильных оснований на соединения с галогенимидоильной группировкой отщепляется галогенводород и образуются биполярные ионы следующих основных типов:



Как правило, эти ионы образуются лишь «*in situ*» и в зависимости от строения и условий реакции быстро претерпевают внутримолекулярные превращения или вступают в межмолекулярные взаимодействия с образованием димеров или продуктов реакций с другими реагентами, имеющимися в системе.

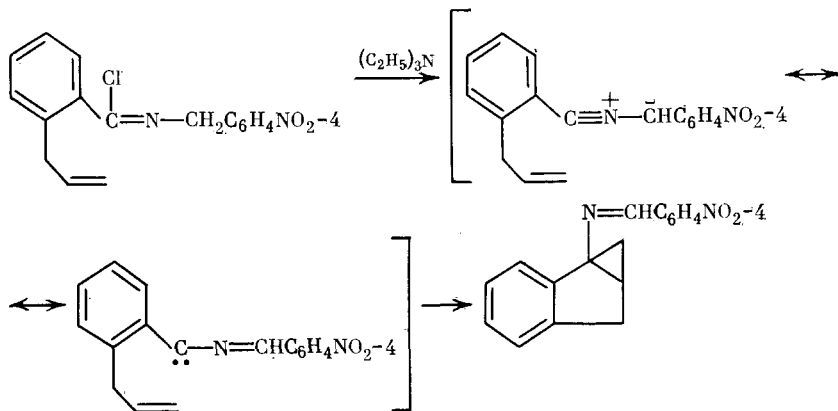
В развитие ранних работ по нитрилилидам более детально исследован и подтвержден экспериментально механизм таутомерных превращений N-(4-нитробензил)-бензимидаилхлорида и N-(бензил)-4-нитробензимидаилхлорида и нитрилилидов, образующихся из них, под действием триэтиламина [182]. Действие этого основания на N-(бензил)трихлор-ацетатимидаилхлорид не приводит к ожидаемому нитрилилиду (XXX), так как первоначально образующийся мезомерный карбанион (XXXI) превращается в N-(бензилиден)перхлорвиниламин (XXXII) [183].



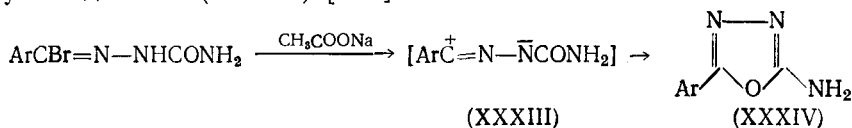
При действии триэтиламина на соответствующие гидроксимойлхлориды были получены ацетонитрилоксид [184] и дифенилацетонитрилоксиды [185], причем последние оказались настолько стабильными, что их удалось выделить и охарактеризовать. Весьма устойчив и пентахлорбензонитрилоксид [96], в то время как пентафторбензонитрилоксид нестабилен и легко димеризуется. Для получения нитрилоксида из дихлорформальдоксима с успехом использован нитрат серебра [186]. Попытка получить нитрилин из N-(фенилсульфонил)бензгидразонохлорида оказалась безуспешной, что может быть связано со стабильностью первоначально образующегося N-аниона за счет делокализации отрицательного заряда электроноакцепторной фенилсульфонильной группой [136].

а) Внутримолекулярные превращения ионов

Примером внутримолекулярного превращения может служить переход полученного из N-(*n*-нитробензил)-*o*-аллилбензимидаилхлорида нитрилилида в трициклическое соединение за счет 1,1-циклоприсоединения карбенной формы нитрилилида к двойной связи [187].



Внутримолекулярная атака кислородом в нитрилиimine (XXXIII), протекающая как 1,5-диполярное присоединение, приводит к производному оксадиазола (XXXIV) [188].



$\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-4$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3-4$ и др.

Нитронитрилимины, промежуточно образующиеся при действии ацетата натрия в уксусной кислоте на арилгидразоны бромнитроформальдегида, изомеризуются в N-нитрозоаминоизоцианат, который устойчив в таутомерной циклической мезоионной форме 3-арил-1,2,3,4-окса триадиолата [189, 190].

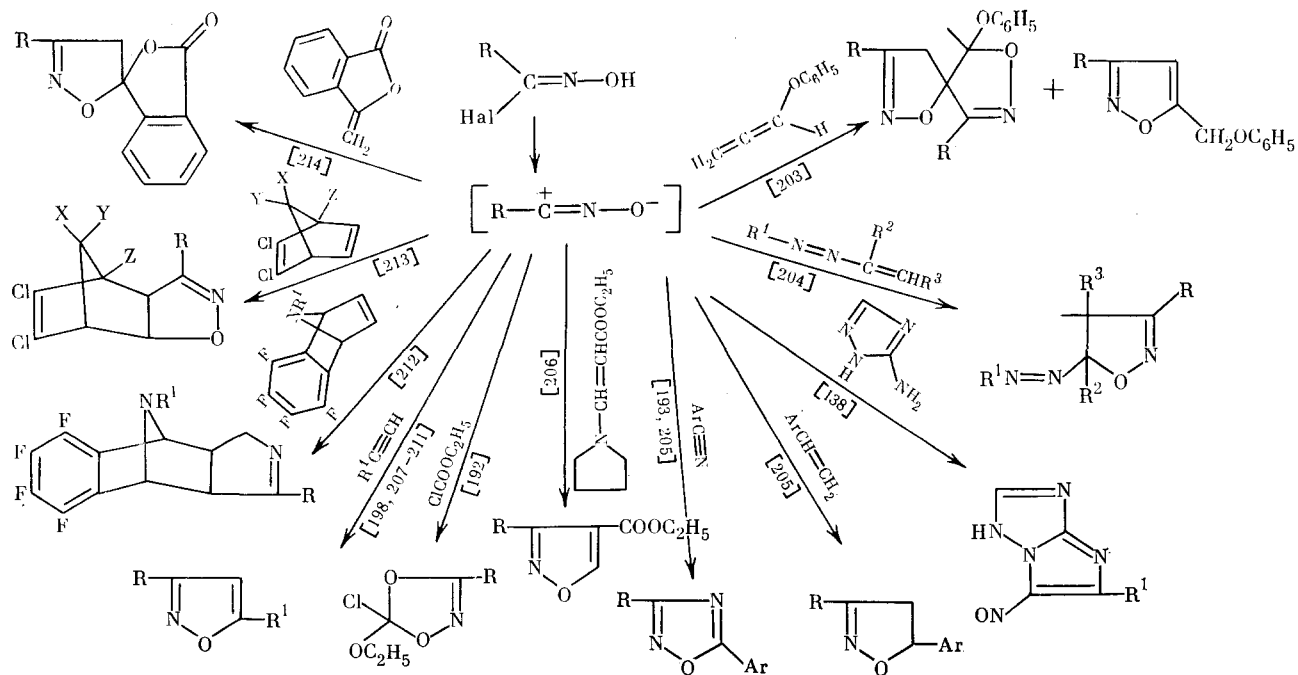
Нитрилоксиды, образующиеся из бензогидроксимоилхлоридов под действием пентакарбонила железа, далее дезоксигенируются до нитрилов [191].

б) Межмолекулярные превращения ионов

Димеризация. Нестабильные нитрилоксиды, полученные из бензоилгидроксимоилгалогенидов [88, 192], а также ацетонитрилоксид [184] и пентафторбензонитрилоксид [96], превращаются в фуоксановые производные за счет 1,3-диполярного циклоприсоединения одной молекулы нитрилоксида по связи $\text{C}\equiv\text{N}$ другой. Димерами трифторацетонитрилоксида в зависимости от условий его генерации, являются соответствующий диоксадиазин или фуоксан [193]. Нитрилимины типа $\text{Ar}\bar{\text{N}}-\text{N}=\text{C}^+-\text{R}$, где $\text{R}=\text{COCH}_3$, COOC_2H_5 , COAr^1 , полученные из N-(арил)гидразонгалогенидов, димеризуются до производных 1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразина [165, 194].

Взаимодействие с дипольрофилами и другие реакции. Важными и широко исследуемыми превращениями промежуточно образующихся нитрилилидов, нитрилиминов и нитрилоксидов являются их реакции дипольного [3+2]-циклоприсоединения с различными дипольрофилами, протекающие с замыканием пятичленного гетероциклического кольца и приводящие к образованию широкого набора разнообразных гетероциклических систем. В настоящее время круг используемых дипольрофилов весьма широк. Реакции циклоприсоединения протекают с участием связей $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$ и $\text{N}=\text{O}$. Некоторые

Схема 1



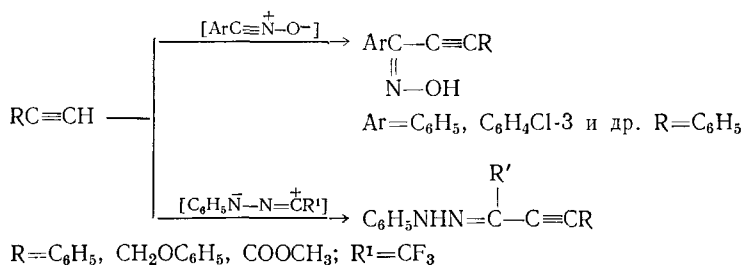
примеры реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилоксидов приведены на схеме 1.

Реакции нитрилоксидов с другими диполярофилами см. [96, 186, 192, 201, 206, 215—220]. Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения бензонитрил-[4-нитробензилида] представлены на схеме 2.

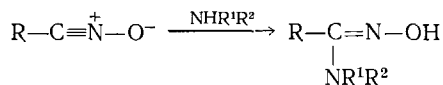
О реакциях нитрилилида (XXXV) с другими диполярофилами см. [32, 222]; реакции других нитрилилидов с диполярофилами [187]. На схеме 3 приведены реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрил-иминов. О реакциях нитрилиминов с другими деполярофилами см. [194, 199, 202, 212, 228, 230—232].

Механизм этих реакций обсуждается в ряде работ [195—201]. Наиболее общепринята точка зрения, что они идут по согласованному механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения. Диполярофильная активность и направление присоединения рассматриваются в рамках теории молекулярных орбиталей. Региоселективность реакций связывается с амбидентным нуклеофильным характером 1,3-диполей.

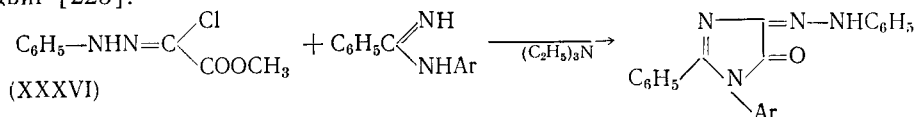
Нитрилимины и нитрилоксиды с диенофилами способны вступать не только в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения, но и в реакции двухступенчатого 1,3-присоединения, приводящие к ациклическим продуктам. Например, при взаимодействии с ацетиленами осуществляются оба процесса и второй приводит соответственно к ацетиленовым оксидам или гидразонам [195, 198, 202].



Изучены также реакции нитрилиминов и нитрилоксидов с нуклеофильными реагентами различных типов (N-, O-, S-, C- и галогеннуклеофилами). Наибольшее число публикаций относится к реакциям с N-нуклеофильными реагентами. Первичные и вторичные амины реагируют с нитрилоксидами, давая амидоксиды [193, 233, 234].



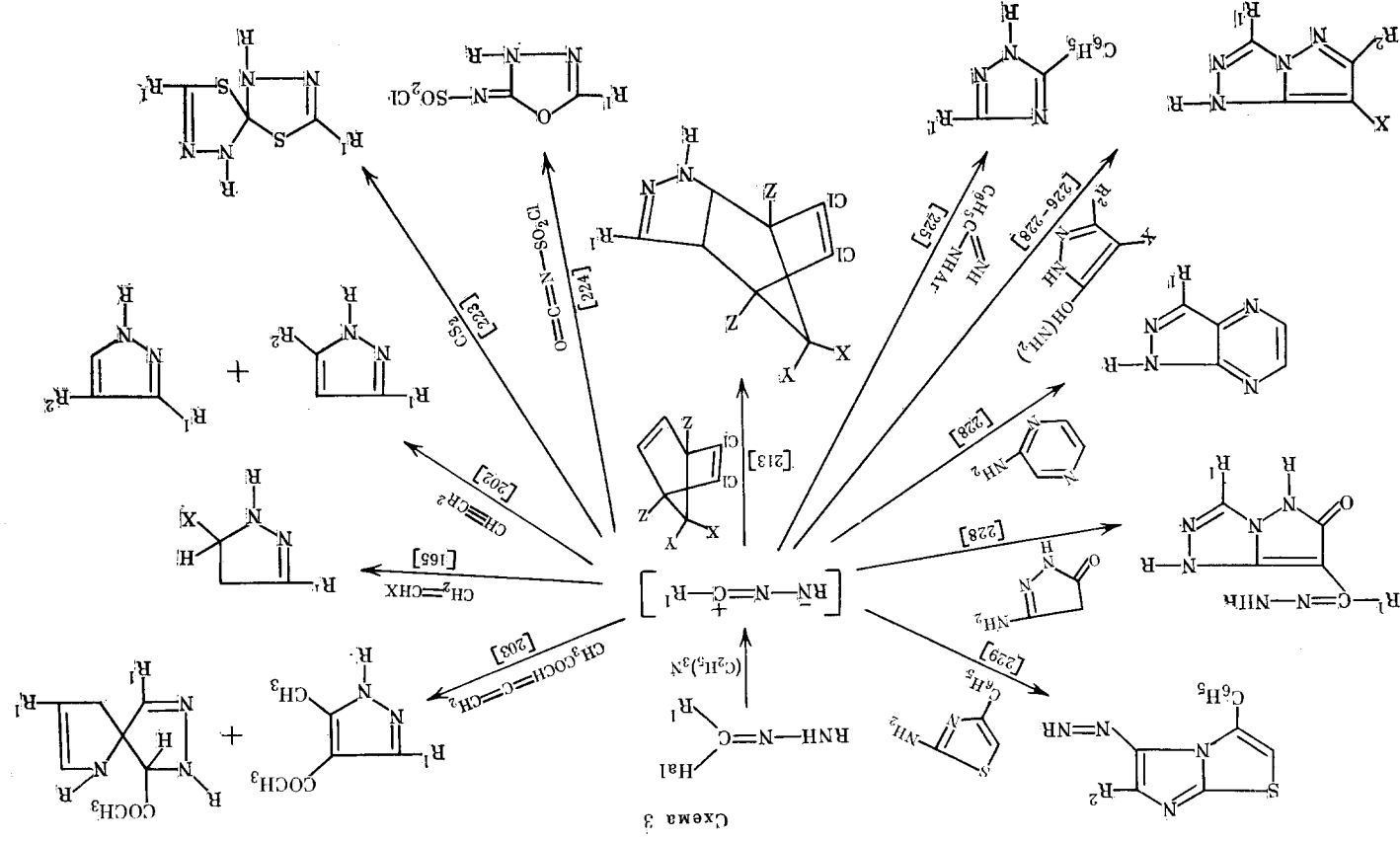
Азотсодержащие гетероциклические аминопроизводные алкилируются нитрилиминами по наиболее основной NH-группе цикла, а если таковая отсутствует — по NH₂-группе [226—228]. В реакциях гидразонхлорида (XXXVI) с N-арилбензамидинами помимо основных продуктов циклоприсоединения по связи C=N выделены также и имидазолин-5-оны, образование которых обусловлено нуклеофильной атакой более основным амидиновым атомом азота (NHAr) электрофильного центра 1,3-диполя с последующим замыканием, включающим прототропный сдвиг [225].



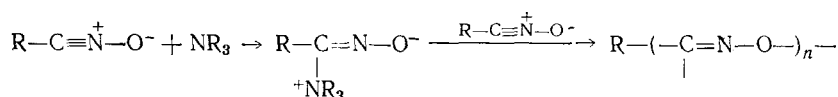
Ar=C₆H₅, C₆H₄CH₃-4 и др.

Реакции нитрилиминов с 1,1-дифенилгидразином, карбгидразидами типа RCONHNH₂ и гидразонами ароматических альдегидов и кетонов идут по аминогруппе или как 1,3-диполярное присоединение и приводят к соединениям различных типов [235].

Третичные амины катализируют полимеризацию нитрилоксидов. Они присоединяются к нитрилоксиду, давая цвиттер-ион, который действует

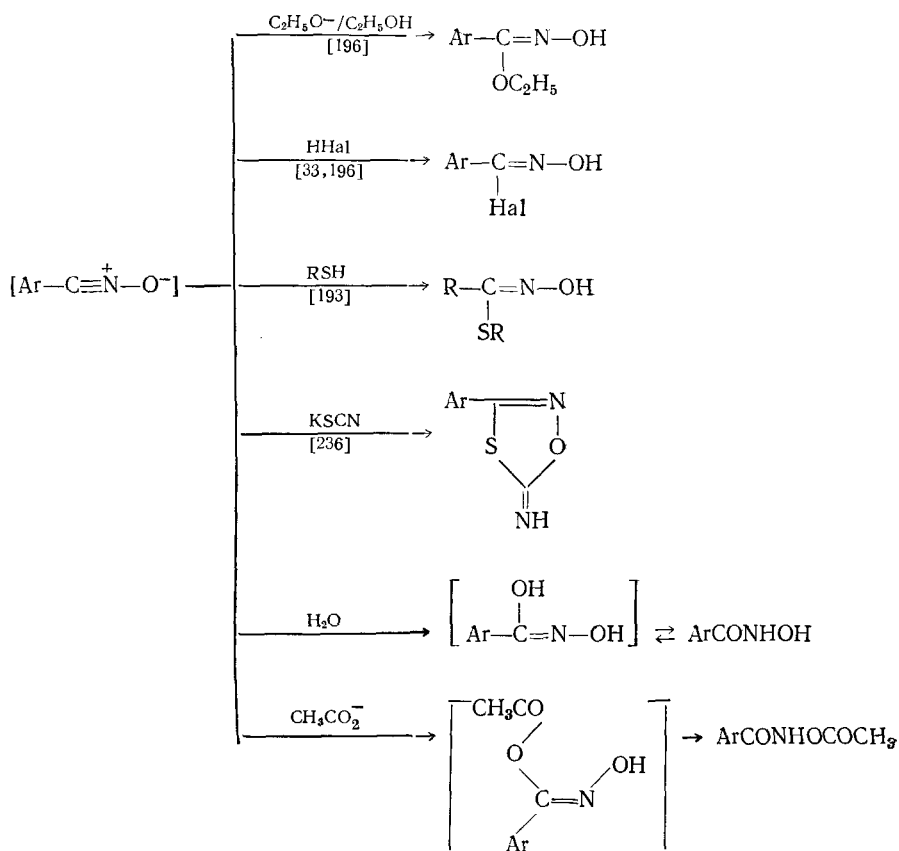


как нуклеофил на другую молекулу нитрилоксида и т. д. [184, 196].



Гидроксимоилазиды образуются в результате реакции нитрилоксидов с азид-ионом [196].

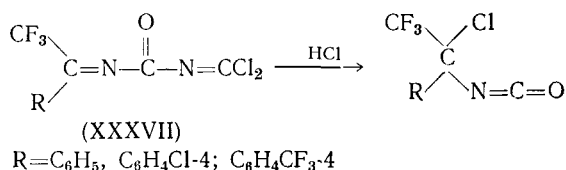
Взаимодействие нитрилоксидов с O-, S-, C- и галогенид-нуклеофилами обсуждается в работах [33, 193, 196, 197, 233, 236]. В этих реакциях образуются «открытые» оксимы или продукты их дальнейших превращений. Некоторые реакции представлены ниже:



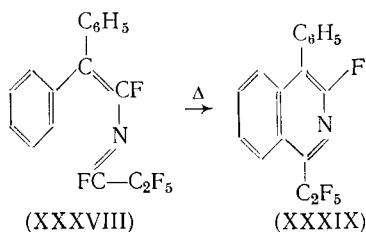
2. Другие реакции элиминирования

Известная реакция частичного восстановления имидоилхлоридов до иминов действием двухлористого олова использована для превращения ряда N-(арил)бензимидаилхлоридов в анилы альдегидов, из которых альдегиды легко получаются в кислой среде [237]. В случаях, когда применение такого восстановителя неприемлемо, можно проводить частичное восстановление в существенно более мягких условиях литий-алюминий-трис-(трет-бутоксигидридом при низкой температуре [238]. Восстановление имидоилиодидов натрийборгидридом приводит к аминам [48]. Под действием Mg в ТГФ N-(полифторалкил)- или -арилкарбонимидаилдихлориды претерпевают восстановительное элиминирование хлора и образуются соответствующие изоцианиды [239].

N,N'-бис-Алкилиденмочевина типа (XXXVII) при нагревании с HCl легко отщепляют хлорциан с образованием α-хлоралкилизоцианатов [240].



При термоллизе имидоилгалогениды превращаются в нитрилы [38, 152, 241]. Отмечена высокая термическая стабильность N-(пентафторфенил)карбонимидоилдихлорида [161] и N-(пентафторфенил)хлорацетимидоилхлоридов [37]. Термоллиз бензогидроксимоилхлоридов в зависимости от природы заместителя в кольце приводит к нитрилам, арилизоцианатам или O-бензоилгидроксимоилхлоридам [242]. N-(ω-Бромпентил)бензимидаилхлорид при нагревании подвергается фрагментации до α,ω-дибромалкана и бензонитрила [243]. Азабутадиен (XXXVIII) отщепляет HF при температуре 180—200° и переходит в изохинолиновое производное (XXXIX) [244].



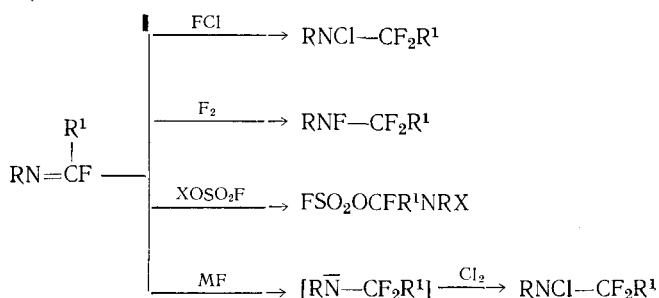
Новый путь к малодоступным 2-галоген-1,3,4-оксадиазолин-5-онам дает термоллиз соединений типа $(\text{RO}_2\text{C})_2\text{N}-\text{N}=\text{CBgX}$ ($\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{X}=\text{Br}$ или Cl) [245].

Различные хлорированные S,N-гетероциклические системы образуются в термических реакциях дегалогенирования полихлорированных имидоилдихлоридов и хлоридов под действием серы [246].

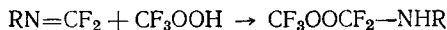
IV. РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

1. Действие электрофильных и радикальных реагентов

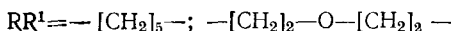
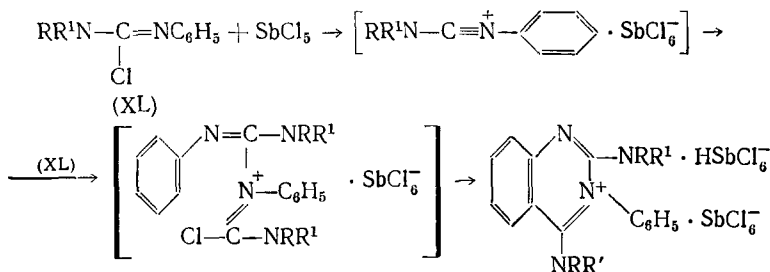
Реакции с электрофильными реагентами для соединений, содержащих галогенимидоильную группировку, менее характерны, чем реакции с нуклеофильными реагентами вследствие акцепторных свойств этой группировки ($\sigma_m=0,21$, $\sigma_n=0,13$, $\sigma_t=0,29$, $\sigma_R=-0,08$ [247]). Однако они также известны, и в последние годы круг их заметно расширился. Изучено взаимодействие галогенимидоильных производных с галогенами [248], в том числе и с элементарным фтором [249, 250], монофторидом хлора [250—253], высокоэлектрофильными галогенпроизводными фторсульфоновой кислоты типа XOSO_2F ($\text{X}=\text{Cl}$, Br , OSO_2F), псевдогалогеном $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_6$, а также умеренно электрофильными галогенпроизводными, такими как CF_3OCl , CF_3OF [164, 248]. В этих превращениях происходит электрофильное или свободнорадикальное присоединение реагентов по связи $\text{C}=\text{N}$. В ряде случаев реакции осуществляются в присутствии фторидов щелочных металлов, которые способствуют образованию соответствующих, легко окисляющихся N-анионов.



Продукты присоединения по связи $C=N$ образуются и при окислении N-(галоген)-, N-(галогеналкил)- или N-(пентафтортио)имидоилдифторидов трифторметилгидропероксидом [154, 254, 255].

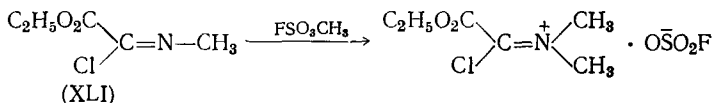


В реакции присоединения вступают также кислоты Льюиса. В результате образуются нитрильные соли [243, 256—259], которые либо выделены в чистом виде, либо идентифицированы по продуктам превращений.



Взаимодействие SbF_3 с N-(хлордифторметилтиосульфенил)карбонимидоилдихлоридом сопровождается разложением последнего до хлорциана и дисульфида [260, 261].

Имидоилхлорид (XLI) алкилируется метилфторсульфонатом в реакционноспособную соль, образование которой зафиксировано по ПМР спектру и многочисленным превращениям [97].

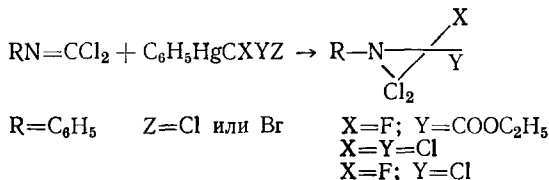


При действии на имидоилдихлориды HF происходит замещение атомов хлора на фтор и присоединение по связи $C=N$ с образованием N-(трифторметил)аминопроизводных [157, 262—264].

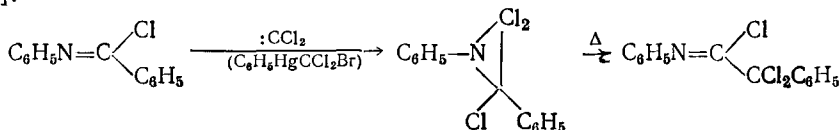
В реакции N-(трет-бутилкарбонимидоилдихлорида с бис(бис-трифторметиламиноокси)ртутью конечными являются продукты замещения одного или двух атомов хлора на бис-трифторметиламинооксильный радикал; причем продукт монозамещения можно превратить в дизамещенный при дополнительной обработке первого ртутным производным [265].

2. Циклоприсоединение

Ароматические и алифатические карбонимидоилдихлориды вступают в реакцию циклоприсоединения с галокарбенами из ртутных источников с образованием 3-замещенных 1-фенил-2,2-дихлоразиридинов [266—269].



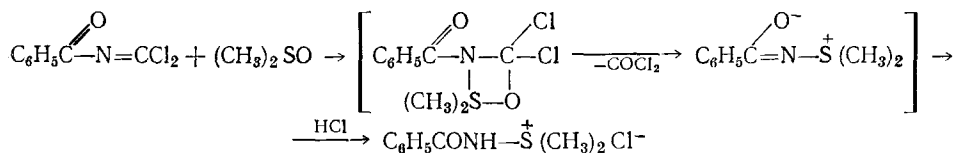
Азиридиновое производное из N-(фенил)бензимидоилхлорида уже в процессе выделения изомеризуется в соответствующий имидоилхлорид [266].



N-(Фенил)трихлорацетидамилоилхлорид не вступает в реакцию с дихлоркарбеном [266]. Не удалось вовлечь в реакцию с высокотемператур-

ными источниками дихлор- и дифторкарбена и N-(пентафторфенил)-карбонимидоилдихлорид [161].

Циклоприсоединение по связи N=C происходит при взаимодействии N-(бензоил)карбонимидоилдихлорида с диметилсульфоксидом; однако циклоаддукт неустойчив и в условиях реакции разлагается с отщеплением фосгена [270].



За время подготовки рукописи к печати получены кинетические данные для реакций ариламинолиза N-метил- и N-фенилсульфонилбензимидаилхлоридов в ацетонитриле, согласующиеся соответственно с ионно-парным и механизмом присоединения — отщепления [271, 272]. Изучен механизм реакций солеобразования N-алкилбензимидаилхлоридов с пиридиновыми основаниями [273]. Показано, что реакции солеобразования N-фенилкарбонимидоилдихлорида и циклических третичных аминов сопровождаются дезалкилированием с раскрытием кольца в случае малых циклов [274]. О взаимодействии N-арилкарбонимидоилдихлоридов с циклическими вторичными аминами см. [275]. Гидролиз хлорформамидинов, реакции имидоилхлоридов и тиоимидатов с тиоцианатами, замещение в гидроксимоилхлоридах атома хлора при действии различных нуклеофильных реагентов описаны в работах [275—279]. С целью изучения стереохимической изомеризации у связи N=C получены продукты реакций перфторизопропилацетимидаилхлорида с S-, P- и N-нуклеофильными реагентами [280]. 1,3-Прототропные миграции отмечены при фосфорилировании имидоилхлоридов, содержащих водород у α-углеродного атома. Основания способствуют также миграции атома хлора [281]. В случае реакций N-фенилхлорформимидатов, -тиоимидатов и -амидинов с солями тиокислот P(IV) в первоначально образующихся

имидаилтиофосфатах наблюдается 1,3-миграция группировки $\text{X}=\overset{\text{I}}{\text{P}}(\text{OR})_2$ от атома серы к атому азота. При этом в качестве продуктов получены тио-, дитиокарбаматы или тиомочевины [282]. В отличие от других P-нуклеофилов, диалкилфосфиты реагируют с имидоилхлоридами по кислороду, давая имидаилфосфиты [283]. Малоизученные 2,2-дихлормалонамиды общей формулы $(\text{R}_2\text{N}-\text{CCl}=\text{N}-\text{CO})_2\text{CCl}_2$ с монофункциональными нуклеофильными реагентами дают продукты замещения двух атомов хлора у амидиновых атомов углерода. В реакциях с бифункциональными реагентами идут циклизации до гетероциклических спиросоединений [284]. Использование галогенимидаильных производных как перспективных исходных продуктов для синтеза разнообразных гетероциклических соединений, образующихся непосредственно в ходе реакции с нуклеофильными реагентами или путем дальнейших превращений полученных продуктов, показано в работах [285—287] (реакции с азидами), [288—290] (реакции с аминами, гидразинами), [291] (реакции с карбанионами), [292] (реакции с ацетиленидами меди и серебра). Синтез гетероциклических соединений описан также с помощью реакций [2+4]-циклоприсоединения дидиклопентадиена к перфторимидаилфторидам [293] и превращений промежуточных биполярных ионов — либо путем их внутримолекулярных циклизаций [294—296], либо путем 1,3-диполярного циклоприсоединения к полярофилам [297—304]. Новые данные о закономерностях образования биполярных ионов, их строения и реакционной способности см. также [297, 305—307]. Вопросы образования, структуры и стереоспецифичности реакций нитрильных ионов рассмотрены в работах [307, 308]. В работах [309, 310] приведены данные об удобном методе восстановления имидаилхлоридов до альдиминов действием водорода в присутствии палладиевых комплексов и о реакции этих соединений с оловоорганическими производными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ulrich T. The Chemistry of Imidoyl Halides. N. Y.: Plenum Press, 1968.
2. Bonnet R. In: The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond/Ed. Patai S. L. New York — Sydney — Toronto: Intersci. Publ., 1970, p. 597.
3. Kühle E., Anders B., Klauke E., Tarnow H., Zumach G. Angew. Chem. Int. Ed., 1969, v. 8, p. 20.
4. Knunyants I. L., Gontar A. F. In: Soviet Scientific Reviews, Chem. Revs. L.— New York: Harwood Acad. Publ., 1984, v. 5, p. 219.
5. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Кузнецова Л. Д. В сб.: Реакции и методы исследования органических соединений/Под ред. Кнунянц И. Л., Мельников Н. Н., Симонова В. Д. М.: Химия, 1976, т. 24, с. 3.
6. Фокин А. В., Коломиец А. Ф., Васильев Н. В. Успехи химии, 1984, т. 53, с. 398.
7. Китаев Ю. П., Бузыкин Б. И. Гидразоны. М.: Наука, 1974.
8. Бузыкин Б. И., Лежнина Г. Д. В сб.: Химия гидразонов/Под ред. Китаев Ю. П. М.: Наука, 1977, с. 120.
9. Shawali A. S. Heterocycles, 1983, v. 20, p. 2239.
10. Fodor G., Phillips B. A. In: The Chemistry of Amidines and Imidates/Ed. Patai S. L.— New York — Sydney — Toronto: J. Wiley, 1975, p. 94.
11. The Chemistry of Functional Groups. Suppl. A. The Chemistry of Double-Bonded Functional Groups. Pt. 1/Ed. Patai S. L.— New York — Sydney — Toronto: J. Wiley, 1977.
12. Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Berlin — Heidelberg — New York.: Springer Verlag, 1979, B. 24, Tl. 7.
13. Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Berlin — Heidelberg — New York.: Springer Verlag, 1981, B. 24, Tl. 9.
14. Barton D., Ollis W. D. In: Comprehensive Organic Chemistry. New York — Toronto — Sydney — Paris.: Pergamon Press, 1979, v. 2, p. 470.
15. Findeisen K., Wagner K., Holtschmidt H. Synthesis, 1972, p. 599.
16. Kühle E. Ibid., 1971, p. 563.
17. Kühle E. Angew. Chem. Int. Ed., 1973, v. 12, p. 630.
18. Walker N., Fox W. B. J. Magn. Reson., 1979, v. 34, p. 295.
19. Khin T. Org. Magn. Reson., 1980, v. 13, p. 240.
20. Barros K., Hübler G. J. Magn. Reson., 1978, v. 31, p. 363.
21. Dondoni A., Exner O. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, p. 1908.
22. Battaglia A., Dondoni A. Ibid., 1972, p. 1911.
23. McCarthy D. G., Hegarty A. F. Ibid., 1977, p. 1080.
24. Johnson J. E., Nalley E. A., Weidig C. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 2051.
25. Dewar M. J. S., Rzepa H. S. Ibid., 1978, v. 100, p. 58.
26. DeKock R. L., Caswell D. S. J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 2639.
27. Christen D., Oberhammer H., Hammaker R. M., Chang Shi-Cheng, DesMarteau D. D. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 6186.
28. Howell J. M. Ibid., 1976, v. 98, p. 886.
29. Appel R., Warning K. Chem. Ber., 1975, B. 108, S. 1437.
30. Harada H., Mizutaki S., Hayashi S., Ishikawa N. J. Fluor. Chem., 1978, v. 12, p. 211.
31. Костилов Р. Р., Хлебников А. Ф., Оглоблин К. А. Химия гетероцикл. соед., 1978, с. 48.
32. Huisgen R., Stangl H., Sturm H. J., Raab R., Bunge K. Chem. Ber., 1972, B. 105, S. 1258.
33. Johnson J. E., Cornell S. C. J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 4144.
34. Hegarty A. F., Cronin J. D., Scott F. L. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1975, p. 429.
35. Hegarty A. F., O'Driscoll J., O'Halloran J. K., Scott F. L. Ibid., 1972, p. 1887.
36. De Pasquale R. J. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 1727.
37. Петрова Т. Д., Савченко Т. И., Платонов В. Е., Якобсон Г. Г. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1981, вып. 5, с. 109.
38. Böhme H., Drecksler H. J. Tetrahedron Letters, 1978, p. 1429.
39. Appel R., Janssen H., Siray M., Knoch F. Chem. Ber., 1985, B. 118, S. 1632.
40. Singh H., Aggarwal S. K., Mahotra N. Synthesis, 1983, p. 791.
41. Ried W., Merkel W. Chem. Ber., 1972, B. 105, S. 1532.
42. Ried W., Weidemann P. Ibid., 1971, B. 104, S. 3329.
43. Banks R. E., Barlow M. G. Fluorocarbon and Related Chemistry. L.: The Chemical Society Burlington House, 1971, v. 1.
44. Janousek Z., Viehe H. G. Angew. Chem., 1973, B. 85, S. 90.
45. Hegarty A. F., Dignam K. J. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1975, p. 1046.
46. Сологуб Л. С., Кисиленко А. А., Кухарь В. П., Вдовенко С. И. Химия гетероцикл. соед., 1983, с. 798.
47. Thrasher J. S., Clifford A. F. J. Fluor. Chem., 1982, v. 19, p. 411.
48. Tordeux M., Wakselman C. Tetrahedron, 1981, v. 37, p. 315.
49. Ягупольский Ю. Л., Герус И. И., Черкасов В. М. Журн. орган. химии, 1981, т. 17, с. 1720.
50. Cronin J., Hegarty A. F., Cashell P. A., Scott F. L. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, p. 1708.
51. Donovan J., Cronin J., Scott F. L., Hegarty A. F. Ibid., 1972, p. 1050.
52. Verkoyen C., Rademacher P. Chem. Ber., 1984, B. 117, S. 3048.
53. Scott F. L., Groeger F. A., Hegarty A. F. J. Chem. Soc. B, 1971, p. 1411.
54. Китаев Ю. П., Бузыкин Б. И. Успехи химии, 1972, т. 41, с. 995.

55. *Hegarty A. F., Cashman M. P., Scott F. L.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, p. 1381.
56. *Scott F. L., Cashman M. P., Hegarty A. F.* J. Chem. Soc., B, 1971, p. 1607.
57. *Hegarty A. F., Cashman M. P., Scott F. L.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, p. 44.
58. *Hegarty A. F., O'Mahony T. A. F., Quain P., Scott F. L.* Ibid., 1973, p. 2047.
59. *Hegarty A. F., Quain P., O'Mahony T. A. F., Scott F. L.* Ibid., 1974, p. 997.
60. *Scott F. L., Cronin D. A., O'Halloran J. K.* J. Chem. Soc., C, 1971, p. 2769.
61. *Vrijland M. S. A., Hackmann J. T.* Tetrahedron Letters, 1970, p. 3763.
62. *McCormack M. T., Hegarty A. F.* Ibid., 1976, p. 395.
63. *Barton D. H. R., Harris R. L., Hesse R. H., Pechet M. M., Urban F. J.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1974, p. 2344.
64. *Петрова Т. Д., Колесникова И. В., Савченко Т. И., Платонов В. Е.* Журн. орган. химии, 1984, т. 20, с. 1197.
65. *Марков В. И., Грошевой И. И., Педан В. П., Карпищенко Л. С., Синельникова Л. Г.* Укр. хим. журн., 1982, т. 48, с. 663.
66. *Peterman K. E., Shreeve J. M.* Inorg. Chem., 1975, v. 14, p. 1106.
67. *Burger K., Burgis E., Holl P.* Synthesis, 1974, p. 816.
68. *Драч Б. С., Ковалев В. А., Лавренюк Т. Я.* Журн. орган. химии, 1975, т. 11, с. 1913.
69. *Geevers J., Hackmann J. T., Trompen W. P.* J. Chem. Soc., C, 1970, p. 875.
70. *Johnson J. E., Springfield J. R., Hwang I. S., Hayes L. J., Cunningham W. C., McClaugherty D. L.* J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 284.
71. *Johnson J. E., Nalley E. A., Weidig C., Arjan M.* Ibid., 1981, v. 46, p. 3623.
72. *Burton C. A., Shreeve J. M.* Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 1408.
73. *Rowe J. E.* Synthesis, 1980, p. 114.
74. *Rowe J. E.* Austral. J. Chem., 1983, v. 36, p. 1259.
75. *Rowe J. E., Hegarty A. E.* J. Org. Chem., 1984, v. 49, p. 3083.
76. *Hegarty A. F., Kearney J. A., Cashman M. P., Scott F. L.* Chem. Commun., 1971, p. 689.
77. *Hassaneen H. M., Abdelhamid A. O., Fahmi A. A., Shawali A. S.* J. Heterocycl. Chem., 1985, v. 22, p. 395.
78. *Parkanyi C., Abdelhamid A. O., Shawali A. S.* Ibid., 1984, v. 21, p. 521.
79. *Deslongchamps P.* Tetrahedron, 1975, p. 2463.
80. *Abramovitch R. A., Piłski J., Konitz A., Tomasik P.* J. Org. Chem., 1983, v. 48, p. 4391.
81. *Abramovitch R. A., Rogers R. B.* Ibid., 1974, v. 39, p. 1802.
82. *Abramovitch R. A., Rogers R. B.* Tetrahedron Letters, 1971, p. 1951.
83. *Parham W. E., Sloan K. B.* Ibid., 1971, p. 1947.
84. *Galli R., Palla O., Gozzo F. J.* Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1982, p. 2813.
85. *Arlt D.* Synthesis, 1970, p. 20.
86. *Hagemann H.* Angew. Chem., Int. Ed., 1977, v. 16, p. 743.
87. *Hagemann H.* Ibid., 1973, v. 12, p. 999.
88. *Mukaiyama T., Saigo K., Takei H.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, p. 190.
89. *Ishida Y., Sasatani S., Maruoka K., Yamamoto H.* Tetrahedron Letters, 1983 p. 3255.
90. *Dahms G., Haas A., Klug W.* Chem. Ber., 1971, B. 104, S. 2732.
91. *Abdelhamid A. O., Abbas I. M., Abdallah M. A., Fahmi A. A., Shawali A. S.* J. Heterocycl. Chem., 1985, v. 22, p. 813.
92. *Pochat F.* Synthesis, 1984, p. 146.
93. *Kühle E., Hagemann H., Oehlmann L.* Angew. Chem., Int. Ed., 1975, v. 14, p. 698.
94. *Савченко Т. И., Колесникова И. В., Петрова Т. Д., Платонов В. Е.* Тез. IV Всесоюз. конф. по химии фторорганических соединений, Ташкент, 1982, с. 63.
95. *Андрюханов В. Г., Еремеев А. В.* Журн. орган. химии, 1984, т. 20, с. 150.
96. *Wakefield B. J., Wright D. J.* J. Chem. Soc., C, 1970, p. 1165.
97. *Bartholomew D., Kay I. T.* Tetrahedron Letters, 1979, p. 2827.
98. *Литвиненко Л. М., Михайлов В. А., Дрижд Л. П., Савелова В. А., Крючкова Е. Н.* Журн. орган. химии, 1984, т. 20, с. 1253.
99. *Михайлов В. А., Дрижд Л. П., Литвиненко Л. М., Бондаренко Л. И., Савелова В. А.* Там же, 1983, т. 19, с. 1456.
100. *Ta-Shma R., Rappoport Z.* J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 8460.
101. *Драч Б. С., Ковалев В. А., Кирсанов А. В.* Журн. орган. химии, 1975, т. 11, с. 122.
102. *Banks R. E., Oppenheim C. J.* Fluor. Chem., 1978, v. 12, p. 27.
103. *Eckstein Z.* Synth. Commun., 1982, p. 201.
104. *Haas A., Plass V.* Chem. Ber., 1972, B. 105, S. 2047.
105. *Ta-Shma R., Rappoport Z.* J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 1845.
106. *Rappoport Z., Ta-Shma R.* Tetrahedron Letters, 1971, p. 3813.
107. *Matsuda I., Yamamoto S., Ishii Y.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1976, p. 1528.
108. *Драч Б. С., Ковалев В. А.* Журн. орган. химии, 1976, т. 12, с. 2319.
109. *Johnson J. E., Ghafouripour A., Arjan M., Todd S. L., Silz D. A.* J. Org. Chem., 1985, v. 50, p. 3348.
110. *Heubach G. D.* Lieb. Ann. Chem., 1980, S. 1376.
111. *Heubach G. D., Ludwig E., Waltersdorf A.* Пат. ФРГ, 2725148 (1978); С. А., 1979, в. 90, 186956.
112. *Фетюхин В. Н., Вовк М. В.* Химия гетероцикл. соед. 1983, с. 1249.
113. *Rouot B., Leclerc G., Vermuth C. G.* J. Med. Chem., 1976, v. 19, p. 1049.

114. Драч Б. С., Ковалев В. А., Курсанов А. В. Журн. орган. химии, 1976, т. 12, с. 673.
115. Descours D., Festal D. Synthesis, 1983, p. 1033.
116. Kocak A., Bekaroglu O' Helv. Chim. Acta, 1984, v. 67, p. 1503.
117. Nakai T., Hassan N. M., Ishikawa N. Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, p. 3014.
118. Дрижд Л. П., Литвиненко Л. М., Крючкова Е. Н., Прудченко А. П., Савелова В. А. Докл. АН СССР, 1984, т. 274, с. 1388.
119. Дрижд Л. П., Крючкова Е. Н., Литвиненко Л. М., Савелова В. А., Чотий К. Ю. Укр. хим. журн., 1984, т. 50, с. 1194.
120. Литвиненко Л. М., Дрижд Л. П., Прудченко А. П., Савелова В. А. Там же, 1985, т. 51, с. 517.
121. Литвиненко Л. М., Дрижд Л. П., Крючкова Е. Н., Савелова В. А. Там же, 1985, т. 51, с. 965.
122. Литвиненко Л. М., Дрижд Л. П., Крючкова Е. Н., Савелова В. А., Яковец А. А. Там же, 1985, т. 51, с. 1057.
123. Smith R. F., Johnson D. S., Hyde C. L., Rosenthal T. C., Bates A. C. J. Org. Chem. 1971, v. 36, p. 1155.
124. Smith R. F., Johnson D. S., Abgott R. A., Maddeu M. F. Ibid., 1973, v. 38, p. 1344.
125. Ollis W. D., Ramsden C. A. Chem. Commun., 1971, p. 1224.
126. Ehrhardt H., Heubach G., Mildenberger H. Lieb. Ann. Chem., 1982, S. 994.
127. Полумбрик О. М., Рябоконь И. Г., Марковский Л. Н. Химия гетероцикл. соед., 1980, с. 1130.
128. Марковский Л. Н., Качковская Л. С., Бобков В. Н., Корнута П. П. Журн. орган. химии, 1984, т. 20, с. 1346.
129. Gorissen J., Viehe H. G. Bull. soc. chim. Belg., 1978, v. 87, p. 391.
130. Ito S., Tanaka Y., Kakehi A. Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, v. 49, p. 762.
131. Ollis W. D., Ramsden C. A. Chem. Commun., 1971, p. 1223.
132. Ollis W. D., Ramsden C. A. Ibid., 1971, p. 1222.
133. Ollis W. D., Ramsden C. A. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1974, p. 633.
134. Ollis W. D., Ramsden C. A. In: Advances in Heterocyclic Chemistry/Ed. Katritzky A. R. New York: Acad. Press, 1976, v. 19, p. 1.
135. Ollis W. D., Ramsden C. A. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1974, p. 638.
136. Ito S., Tanaka Y., Kakehi A., Miyazawa H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, p. 2969.
137. Shawali A. S., Sami M., Sherif S. M. J. Heterocycl. Chem., 1980, p. 877.
138. Parkanyi C., Abdelhamid A. O., Cheng J. C. S., Shawali A. S. Ibid., 1984, v. 21, p. 1029.
139. Боднар В. Н., Лозинский М. О., Пелькис П. С. Укр. хим. журн., 1982, т. 48, с. 1308.
140. Kristinsson H. Synthesis, 1979, p. 102.
141. Гонтарь А. Ф., Быховская Э. Г., Кнунянц И. Л. Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1983, т. 28, № 2, с. 118.
142. Bruche L., Garanti L., Zecchi G. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1984, p. 1427.
143. Hegarty A. F., Mullane M. Chem. Commun., 1984, p. 913.
144. Houghton P. G., Pipe D. F., Rees C. W. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1985, p. 1471.
145. Kadaba P. K. J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 1073.
146. Goerdeler J., Richter R. Synthesis, 1978, p. 760.
147. Ягупольский Ю. Л., Кондратенко Н. В., Ягупольский Л. М. Журн. орган. химии, 1972, т. 8, с. 1253.
148. Савченко Т. И., Петрова Т. Д., Платонов В. Е., Якобсон Г. Г. Там же, 1979, т. 15, с. 1025.
149. Gilligan W. H., Sitzmann M. E. J. Chem. Eng. Data, 1982, v. 27, p. 97.
150. Klauke E., Holtschmidt H. Пат. ФРГ 2137267 (1917); С. А., 1973, v. 78, 110627.
151. Klauke E., Holtschmidt H., Findeisen K. Пат. ФРГ 2101107 (1972); С. А., 1972, v. 77, 125952.
152. Appel R., Siray M. Angew. Chem. Int. Ed., 1983, v. 22, p. 785.
153. O'Brien B. A., DesMarteau D. D. J. Fluor. Chem., 1982, v. 21, p. 34.
154. Zheng Y. Y., DesMarteau D. D. Ibid., 1982, v. 21, p. 57.
155. Bailey A. R., Banks R. E. Ibid., 1983, v. 23, p. 87.
156. Barnes R. N., Chambers R. D., Matthews R. S. Ibid., 1982, v. 20, p. 307.
157. Thrasher J. S., Seppelt K. Angew. Chem. Int. Ed., 1983, v. 22, p. 785.
158. Scholl H. J., Klauke E., Lauerer D. J. Fluor. Chem., 1972/1973, v. 2, p. 203.
159. Barnes R. N., Chambers R. D., Silvester M. J., Hewitt C. D. Ibid., 1984, v. 24, p. 211.
160. Barnes R. N., Chambers R. D., Hewitt C. D., Silvester M. J., Klauke E. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1985, p. 53.
161. Савченко Т. И., Петрова Т. Д., Платонов В. Е., Якобсон Г. Г. Журн. орган. химии, 1979, т. 15, с. 1018.
162. Scholl H. J., Klauke E., Lauerer D. J. Fluor. Chem., 1972/1973, v. 2, p. 205.
163. Chang Shi Ching, DesMarteau D. D. J. Org. Chem., 1983, v. 48, p. 771.
164. Zheng Y. Y., Bauknight C. W., DesMarteau D. D. Ibid., 1984, v. 49, p. 3590.
165. Shawali A. S., Abdelhamid A. O. Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, p. 321.
166. Smith J. G., Irwin D. C. Synthesis, 1978, p. 894.
167. Shawali A. S., Abdelhamid A. O. J. Heterocycl. Chem., 1976, v. 13, p. 985.
168. Morel G., Marchand E., Nguyen Thi K. H., Foucaud A. Tetrahedron, 1984, v. 40, p. 1075.

169. Bestmann H. J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1974, v. 13, p. 273.
170. Yoshida H., Ogata T., Inokawa S. *Synthesis*, 1977, p. 626.
171. Hg K. S., Alper H. J. *Org. Chem.*, 1981, v. 46, p. 1039.
172. Stanceva E., Haimova M., Ognyanov V. *Lieb. Ann. Chem.*, 1984, S. 389.
173. Станоева Е. Р., Хаимова М. А. *Химия гетероцикл. соед.* 1984, с. 1587.
174. Haimova M. A., Ognyanov V. I., Mollov N. M. *Synthesis*, 1980, p. 845.
175. Liebscher J., Hartmann H. *Tetrahedron*, 1977, v. 33, p. 731.
176. Hassaneen H. M., Shetta A., Shawali A. S. *J. Heterocycl. Chem.*, 1980, v. 17, p. 1185.
177. Онысько П. П., Киселева Е. И., Ким Т. В., Симица А. Д. *Журн. общ. химии*, 1985, т. 55, с. 454.
178. Симица А. Д., Кристаль В. С., Кальченко В. И. Там же, 1980, т. 50, с. 1288.
179. Тупчиенко С. К., Дудченко Т. Н., Симица А. Д. Там же, 1985, т. 55, с. 776.
180. Alper H., Tanaka M. *Synthesis*, 1978, p. 781.
181. Alper H., Tanaka M. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 4245.
182. Bunge K., Huisgen R., Raab R. *Chem. Ber.*, 1972, B. 105, S. 1296.
183. Драч Б. С., Попович Т. П., Калинин В. Н., Ковалев В. А., Соффер Г. Б. и др. *Журн. орган. химии*, 1980, т. 16, с. 2071.
184. Brandi A., de Sarlo F., Guarna A. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1976, p. 1827.
185. Kaminski J., Rusek D., Eckstein Z. *Pol. J. Chem.*, 1979, v. 53, p. 1159.
186. Wade P. A., Pillay M. K., Singh S. M. *Tetrahedron Letters*, 1982, p. 4563.
187. Padwa A., Ku A., Mazzu A., Wetmore S. I. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, p. 1048.
188. Scott F. L., Lambe T. M., Butler R. N. *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2669.
189. Мартынова М. Н., Левзнер М. С., Сморого Н. А., Серебрякова Н. М. *Химия гетероцикл. соед.* 1981, т. 12, с. 1682.
190. Boyer J. H., Moran T., Pillai T. P. *Chem. Commun.*, 1983, p. 1388.
191. Genco N. A., Partis R. A., Alper H. J. *Org. Chem.*, 1973, v. 38, p. 4365.
192. Otsuji Y., Tsujii Y., Yoshida A., Imoto E. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1971, p. 223.
193. Middleton W. J. *J. Org. Chem.*, 1984, v. 49, p. 919.
194. Tewari R. S., Parihar P. *Tetrahedron*, 1983, v. 39, p. 129.
195. Huisgen R. *J. Org. Chem.*, 1976, v. 41, p. 403.
196. Dignam K. J., Hegarty A. F., Quain P. L. *Ibid.*, 1978, v. 43, p. 388.
197. Leroy G., Nguyen M. T., Sana M., Dignam K. J., Hegarty A. F. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 1988.
198. Dondoni A., Barbaro G. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1974, p. 1591.
199. Hassaneen H. M., Hilal R. H., Elwan N. M., Harhash A., Shawali A. S. *J. Heterocycl. Chem.*, 1984, v. 21, p. 1013.
200. Bunge K., Huisgen R., Raab R., Sturm H. J. *Chem. Ber.*, 1972, B. 105, S. 1307.
201. Hayakawa T., Araki K., Shiraishi S. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1984, v. 57, p. 2216.
202. Tanaka K., Maeno S., Mitsuhashi K. *Chem. Letters*, 1982, p. 543.
203. Battioni P., Vo Quang L., Vo Quang Y. *Bull. Soc. chim. France*, 1978, p. 415.
204. Чистоклетов В. Н. А. с. СССР 973533 (1981); Б. И. 1982, № 42, с. 84.
205. Howe R. K., Schleppnik F. M. *J. Heterocycl. Chem.*, 1982, v. 19, p. 721.
206. Franz J. E., Howe R. K. Пат. США 4187099 (1980); С. А. 1980, v. 92, 175777.
207. Carr J. B., Durham H. G., Hass D. K. J. *Med. Chem.*, 1977, v. 20, p. 934.
208. Howe R. K., Lee L. F. Пат. США 4247322 (1981); С. А. 1981, v. 94, 175108.
209. Bast K., Christi M., Huisgen R., Mack W., Sustmann R. *Chem. Ber.*, 1973, B. 106, S. 3258.
210. Balthazor T. M., Flores R. A. *J. Org. Chem.*, 1980, v. 45, p. 529.
211. Дельцова Д. П., Ананян Э. С., Гамбарян Н. П. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1971, с. 362.
212. Anderson P. S., Christy M. E., Engelhardt E. L., Lundell G. F., Ponticello G. S. *J. Heterocycl. Chem.*, 1977, v. 14, p. 213.
213. De Micheli C., Gandolfi R., Oberti R. *J. Org. Chem.*, 1980, v. 45, p. 1209.
214. Howe R. K., Liu Kou Chang. *Европ. пат.* 13111 (1980); С. А. 1981, v. 94, 47311.
215. Kaminski J., Jean Z., Glianska E., Rusek D., Eckstein Z. *Pol. J. Chem.*, 1978, v. 52, p. 1583.
216. Bianchi G., De Micheli C., Gamba A., Gandolfi R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1974, p. 137.
217. Howe R. K. Пат. США 4229204 (1980) С. А. 1981, v. 94, 84101.
218. Pocar D., Rossi L. M., Trimarco P., Vago L. *J. Heterocycl. Chem.*, 1980, v. 17, p. 881.
219. Davenport J. D. Пат. США 4283403 (1981); С. А. 1981, v. 95, 203926.
220. Curran D. P. *Tetrahedron Letters*, 1983, p. 3443.
221. Huisgen R., Sustmann R., Bunge K. *Chem. Ber.*, 1972, B. 105, S. 1324.
222. Bunge K., Huisgen R., Raab R., Stangl H. *Ibid.*, 1972, B. 105, S. 1279.
223. Alemagna A., Delbuttero P., Licandro E., Maiorana S., Trave A. *Tetrahedron*, 1984, v. 40, p. 971.
224. Dhar D. N., Ragunathan R. *Synthesis*, 1982, p. 1095.
225. Anzani F., Croce P. D., Stradi R. *J. Heterocycl. Chem.*, 1980, v. 17, p. 311.
226. Elfahham H. A., Sadek K. U., Elgemeie G. E. H., Elnagdi M. H. *Chem. Letters*, 1982, p. 119.
227. Elfahham H. A., Sadek K. U., Elgemeie G. E. H., Elnagdi M. H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1982, p. 2663.
228. Elfahham H. A., Sadek K. U., Elgemeie G. E. H., Elnagdi M. H. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1984, v. 57, p. 1650.
229. Abdelhamid A. O., Hassaneen H. M., Shawali A. S., Parkanyi C. J. *Heterocycl. Chem.*, 1983, v. 20, p. 639.

230. Biere H., Boelcher I., Karr I. F. Arch. Pharm., 1983, В. 316, S. 608; С. А. 1983, v. 99, 88106.
231. Brüche L., Zecchi G. J. Heterocycl. Chem., 1983, v. 20, p. 1705.
232. Shashi A. S., Elandouli B. E., Albar H. A. Tetrahedron, 1985, v. 41, p. 1877.
233. Dignin K. J., Hegarty A. F., Quinn P. L. J. Chem. Soc., Parkin Trans. II, 1977, p. 1457.
234. Gozlan H., Michelot R., Riche C., Rips R. Tetrahedron, 1977, v. 33, p. 2535.
235. Бузкин Б. И. Авторф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Казань: Ин-т орг. и физ. химии, ин. Арызова, 1984.
236. Huisen A. Q., El-Abadih M. M., Sabri W. S. J. Heterocycl. Chem., 1983, v. 20, p. 301.
237. Конодренко Н. В., Юрченко Л. Г., Матюшенева Г. И. Укр. хим. журн., 1981, т. 47, с. 871.
238. Karady S., Amato J. S., Weinstock L. M., Slettinger M. Tetrahedron Letters, 1978, p. 403.
239. Lertz D. J. Fluor. Chem., 1984, v. 24, p. 523.
240. Фетохин В. Н., Горбатенко В. И., Самарай Л. И. Журн. орган. химии, 1975, т. 11, с. 2440.
241. Appel R., Warning K., Ziehn K. D. Chem. Ber., 1973, В. 106, S. 3450.
242. Chiang Y. H. J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 2155.
243. Phillips B. A., Fodor G., Gal J., Letourneau F., Ryan J. J. Tetrahedron, 1973, v. 29, p. 3309.
244. Дельцова Д. П., Галбаран Н. П., Кукунянц И. Л. Докл. АН СССР, 1973, т. 212, с. 628.
245. Seijerth D., Houng-min Shih. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 2508.
246. Beck G., Heitzer H., Holschmidt H. Synthesis, 1985, p. 586.
247. Hansch C. H., Leo A. Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology. N. Y.: J. Wiley, 1979, p. 76.
248. Chang S. C., DesMariseau D. D. Inorg. Chem., 1983, v. 22, p. 805.
249. Sekiya A., DesMariseau D. D. J. Fluor. Chem., 1981, v. 17, p. 463.
250. Sekiya A., DesMariseau D. D. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 7640.
251. Sprenger G. H., Shreeve J. M. Ibid., 1974, v. 96, p. 1770.
252. Swinell R. F., Zaborski L. M., Shreeve J. M. Inorg. Chem., 1971, v. 10, p. 1635.
253. Peterman K. E., Shreeve J. M. Ibid., 1973, v. 14, p. 1223.
254. Zheng Y. Y., DesMariseau D. D. J. Org. Chem., 1983, v. 48, p. 4844.
255. Sekiya A., DesMariseau D. D. Inorg. Chem., 1980, v. 19, p. 1330.
256. Bürger H., Köpflin R., Pawelke G., Krüger C. J. Fluor. Chem., 1983, v. 22, p. 175.
257. Fodor G., Gal J., Phillips B. A. Angew. Chem., 1972, В. 84, S. 947.
258. Nagibandi S., Fodor G. J. Heterocycl. Chem., 1980, v. 17, p. 1457.
259. Jochims J. C., Abu-El-Hadsta R., Zsolnai L., Hufner G. Chem. Ber., 1984, В. 117, S. 1167.
260. Gielow P., Haas A. Chem. Z., 1971, В. 95, S. 1010; С. А. 1982, v. 76, 58901.
261. Gielow P., Haas A. Z. Anorg. Allg. Chem., 1972, В. 394, S. 53.
262. Scholl H. J., Klauke E. Пат. ФРГ 2013433 (1971); С. А. 1972, v. 76, 13800.
263. Klauke E., Holschmidt H. Пат. ФРГ 2013435 (1971); С. А. 1972, v. 76, 13799.
264. Bauser B., Klauke E. J. Fluor. Chem., 1982, v. 19, p. 553.
265. Banks R. E., Choudhury D. R. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1981, p. 1443.
266. Seijerth D., Troich W., Houng-min Shih. J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 158.
267. Seijerth D., Murphy G. J. J. Organomet. Chem., 1973, v. 49, p. 117.
268. Seijerth D., Woodruff R. A. J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 4031.
269. Seijerth D., Troich W. J. Organomet. Chem., 1970, v. 21, P. 3.
270. Reimlinger H., Billiau F., Merenji R. Chem. Ber., 1978, В. 111, S. 1619.
271. Лутиненко Л. М., Михайлов В. А., Савелова В. А., Дрижд Л. П. Журн. орган. химии, 1986, т. 22, с. 2343.
272. Михайлов В. А., Дрижд Л. П., Савелова В. А. Там же, 1986, т. 22, с. 2319.
273. Крючкова Е. Н., Дрижд Л. П., Савелова В. А. Укр. хим. журн., 1987, т. 53, с. 79.
274. Leclerc G., Royot B., Wershih G. G. Tetrahedron Letters, 1974, p. 3765.
275. Nikolaevskiy M., Kiebasinski P. Tetrahedron, 1981, v. 37, p. 233.
276. Ried W., Neipinger J., Bats J. W. Chem. Ber., 1985, В. 118, S. 4707.
277. Morel G., Matchand E., Nadin C., Foucaud A. J. Org. Chem., 1986, v. 51, p. 4043.
278. Blackwell J. T. Пат. США 4327033 (1982); С. А., 1982, v. 97, 38509.
279. Жугаичгу Г. И., Артеменко А. И. Гидроксисоединения азота (N-гидроксимиды) и их производные. Кишинев: Штиинца, 1986.
280. Haas A., Rejterman K. J. Fluor. Chem., 1986, v. 30, p. 439.
281. Синица А. Д., Оныско П. П., Ким Т. В., Кисилева Е. И., Пироженко В. В. Журн. общ. химии, 1986, т. 56, с. 2681.
282. Зижин М. Г., Калаков Р. М., Афоняев М. М., Пудовик А. Н. Там же, 1986, т. 56, с. 2666.
283. Мардакено Д. М., Ретина Л. А., Синица А. Д. Там же, 1984, т. 54, с. 2154.
284. Ried W., Neipinger J. Chem. Ber., 1986, В. 119, S. 129.
285. Смолиш О. В., Броварев В. С., Драч В. С. Журн. общ. химии, 1986, т. 56, с. 2802.
286. Шишанок А. Ф., Дашковская Е. В., Лозинский М. О. Журн. орган. химии, 1986, т. 22, с. 200.
287. Вршче Л., Гаранти Л., Zecchi G. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1986, p. 2177.
288. Joshi K. C., Ratnak V. N., Shargta S. J. Fluor. Chem., 1986, v. 32, p. 299.
289. Carapito L., Nell W., Waprecht C. Lieb. Ann. Chem., 1986, S. 132.

290. 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry/Ed. Padwa A. N. Y.— Chichester — Brisbane — Toronto — Singapore: J. Wiley, 1984, v. 2, p. 13.
291. Morel G., Marchand E., Foucaud A. J. Org. Chem., 1985, v. 50, p. 771.
292. Ухин Л. Ю., Орлова Ж. И., Белоусова Л. В. Химия гетероцикл. соединений, 1986, с. 856.
293. Альбеков В. А., Бенда А. Ф., Гонтарь А. Ф., Соколовский Г. А., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1986, с. 1437.
294. Westing M., Smith R., Livinghouse T. J. Org. Chem., 1986, v. 51, p. 1159.
295. Fishwick C. W. G., Randles K. R., Storr R. C., Manley P. W. Tetrahedron Letters, 1985, p. 3053.
296. Bossio R., Marcaccini S., Pepino R. Heterocycles, 1986, v. 24, p. 2411.
297. См. [290], v. 1.
298. El-Rayyes N. R., Al-Awadi N. A. Synthesis, 1985, p. 1031.
299. Дрыгина О. В., Гарновский А. Д. Успехи химии, 1986, т. 55, с. 1495.
300. Papadopoulos S., Stephanidou-Stephanatou J. Lieb. Ann. Chem., 1985, S. 1697.
301. Tanaka K., Masuda H., Mitsuhashi K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1985, v. 58, p. 2061.
302. Tanaka K., Kishida M., Maeno S., Mitsuhashi K. Ibid., 1986, v. 59, p. 2631.
303. Capuano L., Wamprecht C. Lieb. Ann. Chem., 1986, S. 938.
304. Christl M., Mattauch B. Chem. Ber., 1985, B. 118, S. 4203.
305. Shawali A. S., Albar H. A. Canad. J. Chem., 1986, v. 64, p. 871.
306. Hegarty A. F., Mullane M. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1986, p. 995.
307. Hegarty A. F. Accounts Chem. Res., 1980, v. 13, p. 448.
308. Cunningham J. D., Hegarty A. F. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1986, p. 537.
309. Tanaka M., Kobayashi T. Synthesis, 1985, p. 967.
310. Kobayashi T., Sakakuba T., Tanaka M. Tetrahedron Letters, 1985, p. 3463.

Новосибирский институт
органической химии СО АН СССР