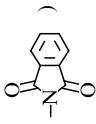
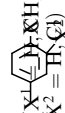
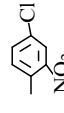
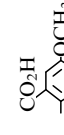


Таблица 1. Условия проведения реакции несимметричных азосоединений с окислителями, соотношение и выход изомерных продуктов окисления

R ¹	R ²	Окислитель	Растворитель	Температура реакции, °С	Время реакции, ч	Отношение А/В	Общий выход продуктов окисления, %	Ссылки
-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₄ -R- <i>m, p</i> (R = NO ₂ , SO ₂ CH ₃ , SO ₂ C ₆ H ₅ , NHC(O)CH ₃ , NH ₄ SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ - <i>p</i> , OC(O)CH ₃ , OC(O)C ₆ H ₅ , F, Cl, Br, )	36%-ный H ₂ O ₂	CH ₃ CO ₂ H	50	20 ÷ 60	1.07 ÷ 1.73	–	36, 37
-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₄ -NO ₂ - <i>p</i>	<i>i</i> -C ₄ H ₉ OOH/MoO ₂ (dpm) ₂ CH ₃ CO ₂ H <i>m</i> -ClC ₆ H ₄ CO ₂ H	C ₆ H ₆ CH ₃ CO ₂ H CHCl ₃	60 60 60	24 20 24	> 100 > 100 > 100	73 84 86	38 38 38
-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₄ -OCH ₃ - <i>p</i>	<i>i</i> -C ₄ H ₉ OOH/MoO ₂ (dpm) ₂ <i>i</i> -C ₄ H ₉ OOH/Mo(CO) ₆ CH ₃ CO ₂ H	C ₆ H ₆ C ₆ H ₆ CH ₃ CO ₂ H	60 60 60	4 24 20	> 100 0.89 2.85	81 88 75	38 38 38
-C ₆ H ₄ -X- <i>p</i> (X = H, <i>n</i> -C ₄ H ₉ , OC(O)CH ₃)	-C ₆ H ₄ -Y- <i>p</i> (Y = CH ₃ , OCH ₃ , OC ₂ H ₅ , Cl)	40%-ная CH ₃ CO ₂ H	40%-ная CH ₃ CO ₂ H	118	12	0.78 ÷ 1.22	70 ÷ 85	39
-C ₆ H ₄ -Cl- <i>p</i>	-C ₆ H ₄ -OC ₂ H ₅ - <i>p</i>	30%-ный H ₂ O ₂	CH ₃ CO ₂ H (ледяная) CH ₃ CO ₂ H (80%-ная)	118 118	5 5	> 100 < 0.01	50 51	40 40
(X =  , X ₁ = H, X ₂ = H, Cl, OCH ₃ ; X ₂ = H, Cl)	(Y =  , Y ₁ = CH ₃ , Cl, OCH ₃ , CO ₂ CH ₃ , COOH)	90%-ный H ₂ O ₂	CH ₃ CO ₂ H	25	12 ÷ 24	5 ÷ 24	82 ÷ 92	41, 42
-C ₆ H ₄ -Cl- <i>p</i>		30%-ный H ₂ O ₂	CH ₃ CO ₂ H	70 ÷ 75	1	> 100	79	43
-C ₆ H ₄ -C ₄ H ₉ - <i>p</i>	(R =  , n = 1 ÷ 6)	30%-ный H ₂ O ₂	CH ₃ CO ₂ H (ледяная) + (CH ₃ CO) ₂ O	20	24	> 100	47 ÷ 91	44
-C ₆ H ₅	 (Y = H, CH ₃)	30%-ный H ₂ O ₂	CH ₃ CO ₂ H	70 ÷ 80	–	> 100	38 ÷ 75	45, 46
-C ₆ H ₄ -OCD ₃ - <i>p</i>		CH ₃ CO ₂ H	CHCl ₃	20	18	2.67	55	47

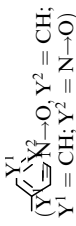
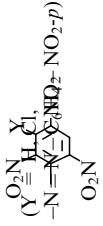
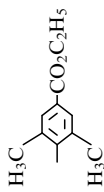
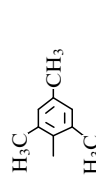
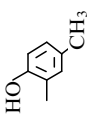
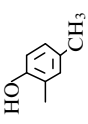
$-\text{C}_6\text{H}_5$		30%-ный H_2O_2	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	—	—	>100	—	48
$-\text{C}_6\text{H}_5$	 ($\text{Y}^1 = \text{CH}; \text{Y}^2 = \text{N}-\text{O}$)	30%-ный H_2O_2	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	—	—	$2 \div 3$	—	48
$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2-p$	 ($\text{Y}^1 = \text{CH}; \text{Y}^2 = \text{N}-\text{O}$)	$\text{CrO}_3 + 98\%$ -ная HNO_3	98%-ная HNO_3	$70 \div 80$	$2 \div 3$	>100	$40 \div 92$	49, 50
$-\text{C}_6\text{H}_5$		30%-ный H_2O_2	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	—	—	>10	80	51
$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-p$ ($\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{Br}, \text{Cl}$)		$\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$	CHCl_3	61	2	>100	>95	52
	$-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$	CHCl_3	61	2	<0.01	75	53
$-\text{C}_6\text{F}_5$	$-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$	CH_2Cl_2	40	5	>100	87	54
$-\text{C}_6\text{H}_5$		90%-ный H_2O_2	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	25	24	0.38	90	41
$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-o$ ($\text{X} = \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{Br}, \text{Cl}$)		30%-ный H_2O_2	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$75 \div 80$	18	<0.01	$15 \div 33$	55
$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$	CH_2Cl_2	0	12	~ 10	—	56
$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-p$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Br}$)	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}-p$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	0	16	~ 10	~ 100	57
$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2, \text{OCH}_3, \text{CO}_2\text{CH}_3$)	$-\text{C}\equiv\text{N}$	85%-ный H_2O_2	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	45	$0.2 \div 7.0$	>100	$17 \div 84$	58-60
$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-p$ ($\text{X} = \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{NO}_2, \text{CO}_2\text{CH}_3, \text{COOH}$)	$-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$	30%-ный H_2O_2	HCOOH или AcOH	40	~ 10	>100	$70 \div 80$	15, 61, 62

Таблица 1 (окончание)

R ¹	R ²	Окислитель	Растворитель	Температура реакции, °С	Время реакции, ч	Отношение А/В	Общий выход продуктов окисления, %	Ссылки
	-C≡N	85%-ный Н ₂ O ₂	CF ₃ CO ₂ H	45	–	> 100	65 ÷ 70	63
-C ₆ H ₄ -X (см. ^а) (X = H, Cl, Br, NO ₂ , OCH ₃ , CH ₃)	-CO ₂ Y (Y = CH ₃ , C ₂ H ₅), -C(O)C ₆ H ₅	85%-ный Н ₂ O ₂ + маленовый ангидрид	CH ₂ Cl ₂	40	0.5 ÷ 1.5	> 100	70 ÷ 90	58, 64
-C ₆ H ₄ -X (X = H, CH ₃ , OCH ₃ , Cl, CO ₂ C ₂ H ₅)	-NH-C ₆ H ₄ -Y (Y = H, CH ₃ , OCH ₃ , Cl, CO ₂ C ₂ H ₅ , NO ₂)	C ₆ H ₅ CO ₃ H	(C ₂ H ₅) ₂ O или C ₆ H ₅ CH ₃	0	10 ÷ 112	> 100 ^б	40 ÷ 100	65
-CH ₃ (см. ^с)		40%-ная CH ₃ CO ₃ H	(C ₂ H ₅) ₂ O	20	2	> 100	21	66
-CX ₂ -OC(O)CH ₃ (X = CH ₃ , X ₂ = -(CH ₂) ₅ -)	-CH ₃ , -C ₆ H ₅	40%-ная CH ₃ CO ₃ H	CH ₂ Cl ₂ или (C ₂ H ₅) ₂ O	20	2 ÷ 3	> 100	50 ÷ 78	67
-C(CH ₃)=CH ₂	-CH ₃	40%-ная CH ₃ CO ₃ H	(C ₂ H ₅) ₂ O	36	Несколько часов	> 100	44	68
	-CH ₃	40%-ная CH ₃ CO ₃ H	(C ₂ H ₅) ₂ O	20	1	> 100	66	68
-CH=CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	40%-ная CH ₃ CO ₃ H	(C ₂ H ₅) ₂ O	20	1	< 0.01	34	68
-C(CH ₃)=C(CH ₃) ₂	-CH ₃		(C ₂ H ₅) ₂ O	Экзотермическая реакция	1	< 0.01	42	68
-CH ₃	-C(O)N(CH ₃) ₂	90%-ный Н ₂ O ₂ + 	CH ₂ Cl ₂	40	3	> 100	50	69

^а Исходные ариазосоединения могут быть генерированы in situ окислением соответствующих гидразосоединений и вовлечены в процесс без выделения и очистки.

^б При X ≠ Y образуется смесь изомеров X-C₆H₄-N=N-NH-C₆H₄-Y и X-C₆H₄-NH-N=N-C₆H₄-Y с преобладанием компонента, в котором окисленный атом азота связан с ароматическим ядром, содержащим заместитель с более слабыми электроноакцепторными свойствами.

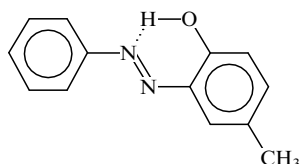
^с Исходные азосоединения генерируются in situ окислением соответствующих гидразонов.

Влияние электронной и пространственной природы заместителей у атомов азота азогруппы на регионаправленность процесса окисления наглядно проявляется в ряду N,N'-диарилдiazенов. Окисление *n*-нитро-³⁸ и *n*-алкоксидиарилдiazенов,^{38–40} в отличие от окисления большинства других несимметричных азосоединений ароматического ряда, содержащих заместители в мета- и пара-положениях ароматического кольца, протекает достаточно селективно и позволяет синтезировать азоксипродукты, в которых окисленный атом азота связан с незамещенным ароматическим ядром^{38–40} (табл. 1). Феномен одинакового ориентирующего влияния группировок, обладающих совершенно различными электронными характеристиками, еще не получил удовлетворительного теоретического объяснения,^{34, 38} однако может с успехом использоваться в синтетической практике.

В случае N,N'-диарил(гетарил)дiazенов,^{53, 54} содержащих заместители в орто-положении к азогруппе, окислению преимущественно подвергается пространственно более доступный атом азота, связанный с незамещенным ароматическим ядром, причем региоселективность процесса достигает 75 ÷ 100%.^{41, 47} В качестве региоконтролирующих орто-заместителей могут использоваться алкильные,^{41, 44} циклоалкильные,^{45, 46} алкоксильные,⁴¹ сложноэфирные,⁴¹ карбоксильные^{42, 47} и нитрогруппы,⁴³ а также атомы галогена.⁴¹ Аналогичное ориентирующее влияние оказывает находящийся в орто-положении к азогруппе N-оксидный фрагмент гетероцикла⁴⁸ (табл. 1).

Введение второго орто-заместителя в ароматическое кольцо, как правило, полностью подавляет окисление связанного с этим кольцом атома азота азогруппы.^{49–52} В этой связи аномальной выглядит регионаправленность процессов окисления N-тетрафторпиридил-N'-(2,4,6-триметилфенил)дiazена⁵³ и N-пентафторфенил-N'-фенилдiazена,⁵⁴ приводящих к образованию азоксисоединений, в которых окисленный атом азота связан с ароматическим ядром, содержащим в орто-положении более объемные заместители. Возможной причиной неожиданного направления окисления указанных соединений может быть, по мнению авторов,⁵⁴ повышение нуклеофильности α-атома азота, вызванное уменьшением эффективности взаимодействия между неспаренной электронной парой последнего и π-системами перфтор- и 2,4,6-триметилзамещенных ароматических колец.⁵⁴

Существенное влияние на направление окисления N,N'-диарилдiazенов способны оказывать процессы протонирования реакционного центра и способность атомов азота азогруппы участвовать в образовании внутримолекулярных водородных связей. Так, если большинство орто-заместителей направляют реакцию окисления N=N-связи по наиболее удаленному атому азота, то в случае N-(2-гидрокси-5-метилфенил)-N'-арилдiazенов^{41, 55} (табл. 1) преимущественно реализуется иное направление окисления, что, по-видимому, обусловлено «блокированием» неподеленной электронной пары β-атома азота атомом водорода гидроксильной группы.⁴¹



Важная роль процессов протонирования реакционного центра подтверждается различной регионаправленностью окисления N-(*n*-хлорфенил)-N'-(*n*-алкоксифенил)дiazена⁴⁰ и N-фенил-N'-(*n*-алкоксифенил)дiazена³⁸ в средах с различной кислотностью (табл. 1).

Высокой региоселективностью характеризуются, как правило, процессы окисления несимметричных азосоединений,

в которых один атом N связан с ароматической или гетероциклической системой, а другой – с алкильной,^{56, 57} нитрильной,^{58, 60, 63} аминокарбонильной,^{15, 61, 62} сложноэфирной,^{58, 64} кето-⁵⁸ и аминогруппами⁶⁵ (табл. 1). Продуктами реакции в этом случае обычно являются несимметрично замещенные diazen-N-оксиды, атом кислорода в которых фиксирован в α-положении к ароматическому или гетероароматическому ядру. Выбор окислителя определяется устойчивостью в условиях реакции присутствующих в молекуле функциональных групп. Так, синтез N'-цианди-азен-N-оксидов из соответствующих циандиазенов^{58–60, 63} требует использования 85%-ного H₂O₂, поскольку применение более разбавленного пероксида водорода вызывает гидролиз нитрильной группы до амидной.^{15, 58}

Окисление N-арил-N'-(ариламино)дiazенов (1,3-диарилтриазенов)⁶⁵ протекает с участием атома азота аминогруппы. В результате реакции образуется смесь изомерных продуктов окисления (триазеноксидов), в которых окисленный атом азота связан с одним из входящих в состав молекулы ароматических колец (преимущественно с кольцом, содержащим электронодонорные заместители).⁶⁵

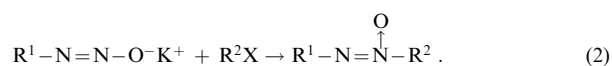
Сведения о региоселективных процессах окисления несимметрично замещенных азосоединений алифатического ряда ограничиваются лишь информацией об окислении N,N'-диалкилдiazенов, содержащих в α-положении к азогруппе ацетоксигруппу,^{66, 67} и о реакциях с участием N-алкенил-⁶⁸ и N-диметиламинокарбонил-N'-алкилдiazенов⁶⁹ (табл. 1).

Направление реакции чрезвычайно сильно зависит от тонких особенностей строения исходных соединений, причем незначительные изменения структуры окисляемых субстратов (например, числа и расположения заместителей при двойной связи) влекут за собой изменение места фиксации атома кислорода в образующихся азоксипродуктах. На наш взгляд, следует критически относиться к содержащимся в работе⁶⁸ выводам о региостроении продуктов окисления, поскольку они делались лишь на основании данных спектров ПМР и не подкреплены другими более надежными данными (ЯМР ¹³C, ¹⁴N; PCA).

Таким образом, окисление несимметричных азосоединений до diazen-N-оксидов под действием кислородсодержащих окислителей протекает региоселективно лишь в тех случаях, когда заместители R¹ и R², связанные с атомами азота азогруппы, значительно различаются по своему электронному и пространственному строению. Регионаправленность процесса часто бывает неожиданной и не всегда поддается простой интерпретации с точки зрения структуры исходных соединений. Сложность детального учета всех факторов, определяющих направление атаки атомом кислорода окислителя того или иного атома азогруппы, и связанная с этим непредсказуемость направления окисления значительно снижают синтетическую ценность метода и затрудняют его использование для направленного синтеза несимметрично замещенных diazen-N-оксидов.

III. Реакции *син*-дiazотатов с алкилирующими агентами

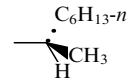
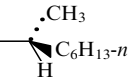
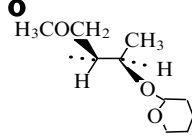
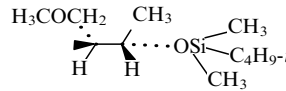
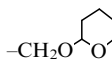
В 1969 г. Мосс с сотр.^{70, 71} предложил прямой метод синтеза несимметрично замещенных N,N'-диалкилдiazен-N-оксидов и N-аралкил-N'-алкилдiazен-N-оксидов из *син*-алкилдiazотатов и алкилирующих агентов (табл. 2).



Внутримолекулярный вариант реакции описан в работе⁷⁹.

Реакция региоспецифична (окисленный атом азота в образующихся азоксипродуктах связан с заместителем R²,

Таблица 2. Условия проведения и выходы продуктов реакции *син*-алкилдиазотатов с алкилирующими агентами

R ¹	R ²	X	Раствори- тель	Температура реакции, °C	Время, ч	Выход продукта ^a , %	Ссылки
–C ₄ H ₉ - <i>i</i> , –C ₈ H ₁₇ - <i>n</i> , –CH(CH ₃)C ₆ H ₅ , –C ₈ H ₁₇ - <i>i</i>	–C ₂ H ₅	(см. ^b)	CH ₂ Cl ₂	–	–	46 – 64	70, 71
–C ₈ H ₁₇ - <i>n</i> , –CH(CH ₃)C ₆ H ₅	–C ₂ H ₅ , –C ₄ H ₉ - <i>n</i> , –C ₃ H ₇ - <i>i</i> , –C ₄ H ₉ - <i>i</i>	I	ГМФТА	40	7	28 – 47	70, 71
–C ₈ H ₁₇ - <i>i</i>	–CH ₃ , –C ₃ H ₇ - <i>n</i> , –CH ₂ CH=CH ₂	Br, I	ГМФТА	0–5	–	17 – 40	72
–C ₂ H ₅ , 	–C ₂ H ₅ , 	Cl, I	ГМФТА, CH ₂ Cl ₂	–	–	20 – 50	73
	–C ₈ H ₁₇ - <i>n</i>	I	ГМФТА	20	15	65	74
–CH(CH ₃)C ₆ H ₅ , –CH(CH ₃)C ₆ H ₁₁ - <i>cyclo</i>	–C ₂ H ₅	(см. ^b)	CH ₂ Cl ₂	–30	2	53	11
	–CH ₃	I	ГМФТА	25	12	29	75
–CH(CH ₃)C ₆ H ₅	–C ₂ H ₅	I	ТГФ	35	8	28	76
	–CH ₃	I	Глим	20	4	13	77
–C ₂ H ₅	–CH ₃	I	ГМФТА ТГФ	25 25	20 20	37 12	78 78

^a Выходы продуктов даны в расчете на N-нитрозоуретаны, используемые для получения *син*-дiazотатов in situ.

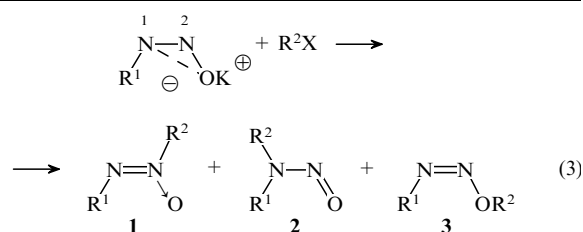
^b В качестве алкилирующего агента использовался (C₂H₅)₃OBf₄.

входящим в состав алкилирующего агента). Она включает нуклеофильную атаку атомом N² diaзотат-аниона электронодефицитного углеродного центра алкилирующего агента ⁸⁰ и приводит к полному или частичному обращению конфигурации последнего. ⁷³

Стереоселективность реакции и конфигурационная стабильность используемых алкилдиазотатов позволяют в ряде случаев конструировать оптически активные азоксисоединения с хиральными центрами у обоих атомов азота diaзеноксидной группы ^{73–75} (табл. 2). В частности, на основе рассматриваемого метода впервые удалось осуществить полный синтез элайомицина ⁷⁵ – природного diaзеноксидов, обладающего сильными антибактерицидными и канцерогенными свойствами. ^{7, 81}

Серьезным недостатком метода Мосса является образование наряду с целевыми азоксисоединениями **1** изомерных диакилнитрозоаминов **2** и диазоэфиров **3** – продуктов алкилирования по атомам N¹ и O амбидентного diaзотат-аниона. ^{80, 82}

Диазоэфиры **3** являются весьма нестабильными соединениями и в условиях реакции разлагаются, давая смесь несодержащих азот веществ.



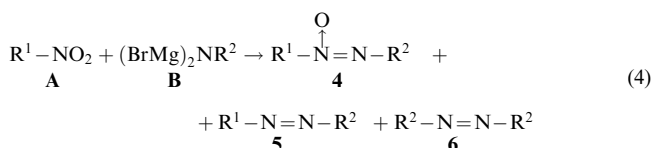
Влияние различных факторов на направление алкилирования подробно обсуждается в работе ³⁵. Следует отметить, что необходимыми условиями преимущественного образования азоксисоединений по реакции Мосса являются использование алкилдиазотатов, имеющих *син*-конфигурацию относительно N=N-связи, ⁸² и проведение процессов в среде сильнополярных апротонных растворителей, таких как гексаметилфосфортриамид ⁷⁸ или глим ⁷⁷. Однако даже при соблюдении указанных условий не всегда удается получить желаемые азоксипродукты. ⁷⁷ Невозможность использования для синтеза diaзен-N-оксидов более доступных *анти*-алкилдиазотатов, ⁸² а также невозможность получения diaзотатов ароматического ряда, ³⁵ алкилирование которых протекает исключительно по атому кислорода diaзотат-аниона, существенно ограничивают область применения реакции Мосса.

IV. Реакции нитро- и нитрозосоединений с аминами

Более универсальный подход к синтезу несимметрично замещенных диазен-N-оксидов основан на реакции нитроили нитрозосоединений с аминами. Этот способ дает возможность, варьируя структуру исходных соединений, в одну стадию синтезировать широкий спектр продуктов с требуемыми комбинациями заместителей у атомов азота диазеноксидной группы.

1. Реакции нитрозосоединений с диметилсульфонидными производными аминов

В 1983 г. японскими исследователями⁸³ было обнаружено, что нитрозосоединения ароматического ряда при взаимодействии с диметилсульфонидными производными аминами дают диазеноксиды.



Указанная реакция была положена в основу нового метода синтеза несимметрично замещенных N,N'-диарил(гетарил)-диазен-N-оксидов. Достоинствами данного метода являются доступность исходных соединений и возможность получения азоксиаренов с фиксированным расположением окисленного атома азота.

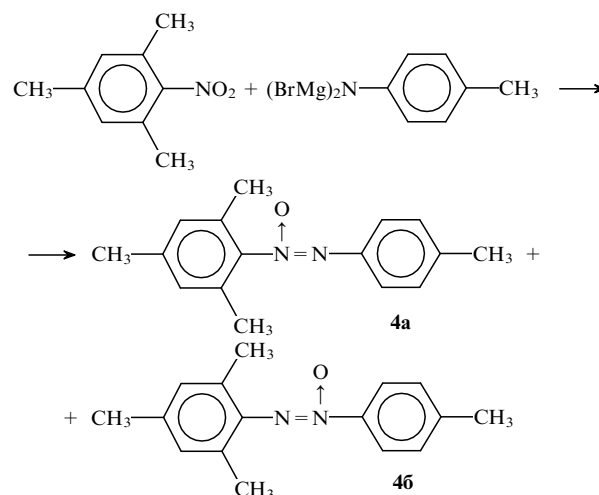
Реакция может использоваться для синтеза замещенных N,N'-диарилдиазен-N-оксидов. В нее вступают нитроарены и диметилсульфонидные производные ариламин, содержащие алкильные, алкоксильные и карбонильные заместители, а также атомы галогена в ароматическом ядре (табл. 3). С помощью этой реакции получены азоксипроизводные нафталина,^{87, 88} бензотиазола,⁸⁹ пиридина,⁹⁰ ферроцена,⁹¹ а также полиядерные ароматические полиазоксисоединения^{92, 93} (табл. 3). В работе⁹⁴ описан синтез несимметрично замещенных азоксипродуктов на основе нитрозосоединений алифатического ряда. Выходы диазен-N-оксидов **4** в этой реакции достигают в зависимости от структуры исходных веществ 20–80%.

К сожалению, наряду с азоксисоединениями **4** в ходе реакции образуется значительное количество побочных продуктов. К ним относятся, прежде всего, диарилдиазены **5** и **6**. Образование азоксисоединений **5** и **6** объясняется^{89–91} дезоксигенированием азоксиаренов **4** под действием избытка магнийорганического реагента $(\text{BrMg})_2\text{NR}^2$ и окислительной димеризацией последнего в результате переноса электрона от реагента к субстрату. При этом основными факторами, влияющими на относительные выходы продуктов, являются соотношение реагентов и эффективность одноэлектронного переноса, оцениваемая по окислительно-восстановительным потенциалам исходных соединений.⁸⁶ Так, введение в состав арилиминодиметилсульфонидного реагента электроноакцепторных заместителей приводит^{83, 84} к некоторому повышению выхода азоксипродуктов **4**, а увеличение отношения $[\text{B}]/[\text{A}]$ сопровождается, как правило, ростом доли диарилдиазенов.⁹⁰ В ряде случаев для объяснения наблюдаемого распределения продуктов использовалось представление о предварительной ассоциации в условиях реакции молекул исходных соединений.^{86, 89}

Взаимодействие нитрозосоединений с диметилсульфонидными производными ариламин протекает, как правило, региоспецифично, приводя к образованию азоксипродуктов, в которых окисленный атом азота связан с заместителем R^1 ,

входившим в состав исходного нитрозосоединения. Это обстоятельство было использовано для получения недоступных другими методами изомерных N,N'-диарилдиазен-N-оксидов, различающихся положением окисленного атома азота в диазеноксидной группе.^{83, 85, 86, 88, 92} Так, были синтезированы вещества, обладающие свойствами жидких кристаллов,²⁹ и компоненты фоточувствительных композиций.⁸⁸

Единственным примером изомеризации азоксигруппы в условиях реакции является образование изомерных азоксиаренов **4a** и **4b** из пространственно затрудненного 1-нитрометила и N,N'-бис-(магнийбромидо)толуидина. Доля продукта перегруппировки **4b** возрастает с увеличением количества металлоорганического реагента, что свидетельствует об участии последнего в процессе изомеризации.⁸⁵

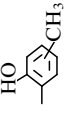
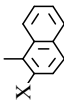
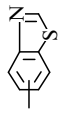
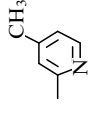


Таким образом, взаимодействие нитрозосоединений с диметилсульфонидными производными ариламин представляет собой перспективный метод синтеза несимметрично замещенных N,N'-диарилдиазен-N-оксидов различного строения. Широкое использование этой реакции в синтетической практике сдерживается, однако, значительным влиянием на направление ее протекания строения исходных веществ и сложностью выделения целевых азоксисоединений из образующихся в ходе процесса многокомпонентных смесей продуктов. Кроме того, несмотря на данные⁹², следует критически оценивать возможности синтеза с помощью этого метода азоксиаренов, несущих помимо азоксигруппы, другие, чувствительные к действию оснований, функциональные заместители.

2. Синтез несимметрично замещенных диазен-N-оксидов на основе реакций нитрозосоединений с аминами

На наш взгляд, наиболее перспективным является синтез несимметрично замещенных диазен-N-оксидов из органических аминами и нитрозосоединений. В качестве аминной компоненты используют N-замещенные и O,N-ди-замещенные гидроксиламины, а также аминамипроизводные, содержащие связи $\text{N}-\text{Hal}$. Следует отметить, что ранее превращения данного типа рассматривались в химической литературе как частные методы, позволяющие синтезировать определенные, достаточно узко очерченные типы азоксисоединений: триазен-N-оксиды,^{95, 96} N'-алкокси-триазен-N-оксиды,^{97, 98} N'-фтортриазен-N-оксиды^{99, 100, 110} и т.п. В настоящем обзоре процессы формирования диазеноксидной группы из нитрозосоединений и аминамипроизводных впервые представлены как общий метод синтеза карбо- и

Таблица 3. Соотношение реагентов и выходы продуктов реакции нитросоединений с диамагнетизльными производными арилинов (тетрагидрофуран, 55°C, 1.5 ÷ 5.0 ч)

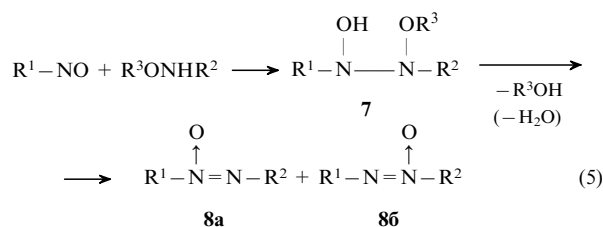
R ¹	R ²	Мольное отношение A/B	Выходы продуктов, %			Ссылки
			4	5	6	
-C ₆ H ₄ -Hal (Hal = <i>o</i> , <i>m</i> , <i>p</i> -Cl, <i>o</i> , <i>p</i> -Br, <i>o</i> , <i>p</i> -I, <i>o</i> , <i>p</i> -F)	-C ₆ H ₄ -Y- <i>p</i> (Y = H, OCH ₃ , CH ₃)	2.0 ÷ 8.0	14 ÷ 71	9 ÷ 45	6 ÷ 22	83-85
-C ₆ H ₄ -X- <i>p</i> (X = H, OCH ₃ , Cl)	-C ₆ H ₄ -Hal (Hal = <i>m</i> , <i>p</i> -Cl)	2.0 ÷ 5.0	65 ÷ 81	10 ÷ 15	6 ÷ 12	83, 84
-C ₆ H ₄ -Alk (Alk = <i>o</i> , <i>p</i> -CH ₃ , <i>m</i> -C ₃ H ₇)	-C ₆ H ₄ -Y (Y = <i>o</i> , <i>m</i> , <i>p</i> -OCH ₃ , <i>m</i> -C ₂ H ₅ , <i>p</i> -CH ₃ , <i>p</i> -C ₃ H ₇ , <i>p</i> -OC ₆ H ₁₃ ÷ OC ₁₇ H ₃₅)	1.2 ÷ 4.2	11 ÷ 62	12 ÷ 71	1 ÷ 24	29, 83-86
-C ₆ H ₄ -OAlk (OAlk = <i>o</i> , <i>p</i> -OCH ₃ , <i>p</i> -OC ₈ H ₁₇ ÷ OC ₂₂ H ₄₅)	-C ₆ H ₄ -CH ₃ - <i>p</i>	1.2 ÷ 6.2	24 ÷ 44	14 ÷ 52	4 ÷ 17	83, 85, 86
	-C ₆ H ₄ -Y- <i>p</i> (Y = CH ₃ , Cl)	2.0 ÷ 8.0	14 ÷ 43	7 ÷ 33	6 ÷ 12	87
X-  (X = H, OH)	-C ₆ H ₄ -Y- <i>p</i> (Y = H, Alk, OAlk)	2.0 ÷ 3.0	13 ÷ 40	~13	~4	87, 88
-C ₆ H ₅	-C ₁₀ H ₇ -α	2.0	63	—	—	88
	-C ₆ H ₄ -CH ₃ - <i>p</i>	3.0	34 ÷ 36	41 ÷ 44	7	87
-C ₆ H ₄ -[N=N-C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ - <i>p</i>]- <i>p</i>	-C ₆ H ₄ -CH ₃ - <i>p</i>	3.0	55	18	9	87
	-C ₆ H ₄ -Y- <i>p</i> (Y = CH ₃ , OCH ₃ , Cl)	2.0 ÷ 7.0	17 ÷ 74	0 ÷ 34	4 ÷ 31	89
-C ₆ H ₄ -X- <i>p</i> (X = CH ₃ , OCH ₃ , Cl)		1.1 ÷ 10.0	1 ÷ 24	7 ÷ 74	4 ÷ 14	90
-C ₅ H ₄ FeC ₅ H ₅	-C ₆ H ₄ -Y- <i>p</i> (Y = H, CH ₃ , OCH ₃ , Cl)	5.0	52 ÷ 73	9 ÷ 34	4 ÷ 12	91
-C ₆ H ₄ -(X-C ₆ H ₄ -NO ₂ - <i>p</i>)- <i>p</i> (X = CH ₂ , O, S)	-C ₆ H ₄ -CH ₃ - <i>p</i>	5.0	26 ÷ 29 (бис-азокси), 30 ÷ 32 (азокси-азо)	8 ÷ 10	22 ÷ 29	92, 93
-C ₆ H ₄ -CH ₃ - <i>p</i>	-C ₆ H ₄ -[O-C ₆ H ₄ -N(MgBr) ₂ - <i>p</i>]- <i>p</i>	0.63	12 (бис-азокси), 13 (азокси-азо)	—	—	92
-C ₆ H ₄ -NO ₂ - <i>m</i> , <i>p</i>	-C ₆ H ₄ -CH ₃ - <i>p</i>	5.0 ÷ 6.0	26 ÷ 43 (бис-азокси), 11 ÷ 15 (азокси-азо)	0	18 ÷ 25	92
-C ₆ H ₄ -X- <i>p</i> (X = CHO, C(O)C ₆ H ₄ CH ₃ - <i>p</i>)	-C ₆ H ₄ -CH ₃ - <i>p</i>	5.0	30 ÷ 38	25 ÷ 28	13 ÷ 18	92
-C ₄ H ₉ - <i>t</i>	-C ₆ H ₅	2.5	35	—	—	94

гетеро-замещенных азоксисоединений.

а. Реакция нитрозосоединений с N-замещенными и O,N-дизамещенными гидросиламинами

Традиционным методом синтеза несимметрично замещенных азоксисоединений является реакция нитрозосоединений алифатического и ароматического рядов с N-алкилами и N-арилгидросиламинами (табл. 4). Реакция проводится, как правило, в среде органических растворителей (C_2H_5OH ,^{54, 56, 102} CH_3OH ,^{103, 104} водном тетрагидрофуране,¹⁰⁴ CH_2Cl_2 ¹⁰⁵) в широком интервале температур. Благоприятное влияние оказывает использование УФ-облучения, способствующего диссоциации димерных нитрозоалканов до мономеров.¹⁰⁴ Выходы азоксипродуктов в зависимости от структуры вовлекаемых в реакцию соединений составляют от 5 до 85%.

Возможная схема реакции включает формирование связи N—N между атомами азота гидросиламино- и нитрозо-групп и отщепление одного из кислородсодержащих заместителей от интермедиата **7** с образованием конечных продуктов реакции.¹⁰⁴

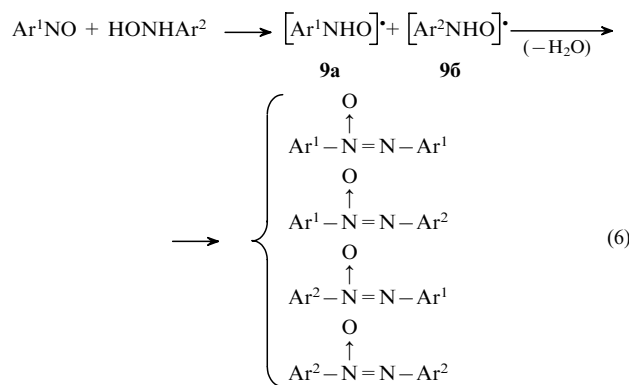


Наблюдаемая регионаправленность процесса определяется строением фрагмента OR^3 и структурой заместителей R^1 и R^2 . Так, использование N-замещенных O-метил-¹⁰⁴ и O-пивалоилгидросиламинов,⁴² содержащих легко уходящие метоксильную ($\text{R}^3 = \text{CH}_3$) и пивалоильную ($\text{R}^3 = \text{C}(\text{O})\text{C}_4\text{H}_9$ -*t*) группы, позволяет региоспецифично синтезировать диазен-N-оксиды, в которых окисленным является атом азота, входивший в состав исходного нитрозосоединения. Стабилизация аддуктов **7**, образующихся из N-монозамещенных гидросиламинов и содержащих две гидроксильные группы ($\text{R}^3 = \text{H}$), обычно осуществляется путем отщепления OH-группы от атома азота, связанного с наименее пространственно затрудненным углеводородным заместителем¹⁰⁴ или заместителем, обладающим более слабыми электроакцепторными свойствами.⁵⁴

Наиболее часто, однако, реакции с участием N-замещенных гидросиламинов приводят к образованию обоих возможных региоизомеров (табл. 4).¹⁰⁴ В некоторых случаях реакция идет по альтернативному ожидаемому направлению.^{102, 104} Подобная непредсказуемость регионаправленности реакции существенно затрудняет использование метода для синтеза несимметрично замещенных диазен-N-оксидов требуемого строения.

Реакция нитрозосоединений с N-монозамещенными гидросиламинами ($\text{R}^3 = \text{H}$) не применима для селективного получения несимметрично замещенных диазен-N-оксидов ароматического ряда. В этом случае отмечается образование смеси азоксиаренов – продуктов диспропорционирования регистрируемых методом ЭПР аминоксильных радикалов **9a** и **9b**.^{106–109}

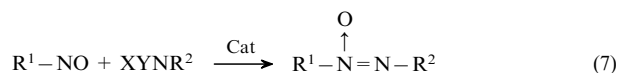
Реакция нитрозосоединений с O,N-дизамещенными гидросиламинами (табл. 4) не получила широкого распространения в синтетической практике из-за малой доступности исходных соединений и низких выходов азоксипродуктов.^{42, 104}



$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 = \text{Ph}, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

б. Реакция нитрозосоединений с аминопроизводными, содержащими связи N—Hal

Значительное развитие в последние годы получил метод синтеза несимметрично замещенных азоксисоединений, основанный на реакции нитрозосоединений с аминопроизводными, содержащими реакционноспособные связи N—Hal (табл. 5).



В качестве аминопроизводных используют производные аммиака,^{99, 112, 118, 119, 124} алифатических аминов,^{105, 112–115} амидов карбоновых¹¹² и сульфокислот,^{114, 116, 120–122} уретана,^{64, 111, 112, 114, 149} мочевины,¹¹² а также тетрафторгидразин^{99, 100, 121, 123, 125–128} и 4-(дихлорамино)тетрафторпирдин⁵³, а в качестве нитрозосоединений – C-нитрозосоединения алифатического,^{99, 100, 105, 112, 113, 115, 123–132, 134, 149} ароматического^{53, 64, 99, 105, 112–116, 118–123, 133} и гетероциклического^{117, 122} рядов (табл. 5). Исходные нитрозоалканы могут вводиться в реакцию в индивидуальном состоянии или генерироваться *in situ* из олефинов,^{100, 125} *gem*-динитроалканов¹²⁶ и оксимов^{123, 132, 133} в условиях реакции.

Реакции протекают, как правило, при комнатной температуре в среде органических растворителей. Исключением являются процессы с участием тетрафторгидразина,^{125, 127–131, 134} которые часто проводятся при нагревании компонентов до $60 \div 80^\circ\text{C}$ в отсутствие растворителя.

Таким путем были синтезированы разнообразные несимметрично замещенные азоксисоединения, содержащие различные функциональные заместители: сложноэфирные,^{64, 100, 111, 112, 114–116, 121, 131, 149} карбоксильные,^{116, 122} сульфоксильные,^{120–122} нитрильные,^{100, 113, 114} нитро-,^{64, 99, 105, 115, 120, 124, 126, 129} карбонильные,^{111, 112} гидроксильные,^{105, 123} дифтораминальные,^{100, 123, 125, 132} галогенидные^{99, 112, 118, 119, 121, 123–135} и др. Метод применим для синтеза азоксисоединений, в которых диазеноксидная группа связана с атомом углерода, хлора, брома, фтора и серы (табл. 5). Вовлечение в реакцию *bis*-нитрозосоединений обеспечивает одностадийный синтез азоксипродуктов, содержащих две диазеноксидные группы.^{112, 113, 133}

Реакция региоспецифична. Во всех случаях ее продуктами являются несимметрично замещенные диазен-N-оксиды, в которых окисленным является атом азота исходного нитрозосоединения. Химическая природа заместителя R^2 в аминопроизводном не оказывает влияния на направление протекания реакции.

Если регионаправленность процесса не зависит от природы аминопроизводного, то реакционная способность N-галогенаминов в рассматриваемой реакции определяется типом входящих в их состав атомов галогена. Высокой

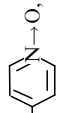
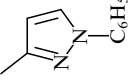
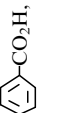
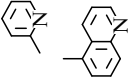
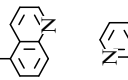
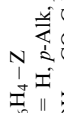
Таблица 4. Условия проведения и выходы продуктов реакции нитрозосоединений с N-замещенными и O,N-дизамещенными гидроксилaminaми ($R^1 \neq R^2$)

R^1	R^2	R^3	Растворитель	Температура реакции, °C	Время реакции, ч	Выход 8a , %	Выход 8б , %	Ссылки
$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}_3$	H	—	110	2.0	57	—	56, 101
$-\text{CF}_3$	$-\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5,$ $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2, -\text{C}_6\text{H}_5$	H	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-50	—	Не приведен	—	102
$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CF}_3$	H	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78	2.0	~5	—	102
$-\text{C}_6\text{F}_5$	$-\text{C}_6\text{H}_5$	H	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	20	1.0	34	—	54
$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{C}_6\text{F}_5$	H	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	20	24.0	—	70	54
$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{NOH})\text{C}_6\text{H}_5$ (<i>cis</i> -изомер)	H	ДМФА	0	0.25	30	—	103
$-\text{C}_6\text{H}_5$	 (<i>cis</i> -изомер)	H	CH_3OH (CH_3ONa)	-10	0.33	30	—	103
$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	H	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},$ ТГФ- H_2O	0 ÷ 78	10.0	68 ÷ 69	—	56, 104
$-\text{C}_4\text{H}_9-t$	$-\text{CH}_3$	H	ТГФ- H_2O или без раство- рителя	38 ÷ 100	1.0 ÷ 2.0	52 ÷ 63	1	56, 104
$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_4\text{H}_9-t$	H	$\text{CH}_3\text{OH} (h\nu)$	45	—	7	—	104
$-\text{C}_6\text{H}_{11-cyclo}$	$-\text{CH}_3$	H CH_3	CH_3OH ТГФ- H_2O	10 ÷ 65 ($h\nu$) 50	—	70 ÷ 76 55	7 ÷ 14 —	104 104
$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_6\text{H}_{11-cyclo}$	H CH_3	CH_3OH ТГФ- H_2O	45 ($h\nu$) 50	—	6 16	38 —	104 104
$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, -\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$	H	$\text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$	0 ÷ 65 ($h\nu$)	—	39 ÷ 64	16 ÷ 18	104
$-\text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3-o$	$-\text{CH}_3$	H	ТГФ- H_2O	0	—	60	7	104
$-\text{C}_6\text{H}_5, -\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NO}_2$	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	H	CH_2Cl_2	0 ÷ 10	72	27 ÷ 50	—	105
$-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-m, p$	$-\text{C}_6\text{H}_4 - \text{Cl}-p$	$-\text{C}(\text{O})\text{C}_4\text{H}_9-t$	—	—	—	Не приведен	—	42
$-\text{C}_6\text{H}_4 - \text{Cl}-p$	$-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-m, p$	$-\text{C}(\text{O})\text{C}_4\text{H}_9-t$	—	—	—	Не приведен	—	42

Таблица 5. Условия проведения и выходы продуктов реакции нитрозосоединений с N-галогенаминами, -амидами и -гидразинами

R ¹	R ²	X	Y	Катализатор (Cat)	Растворитель	Температура реакции, °C	Время реакции, ч	Выход продукта в расчете на R'NO, %	Ссылки
	$-\text{Alk}, -\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5, -\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Cl	Cl	CuCl	CH ₃ CN	20	12	38 ÷ 83	111, 112, 149
-C ₆ H ₅	-C ₄ H ₉ -t, -CO ₂ C ₂ H ₅	Cl	Cl	Ag ⁰ , CuCN, CuBr, CuI, Cu ₂ S, FeCl ₂ , CoBr ₂ , KI, AgCN	CH ₃ CN	20	12	35 ÷ 90	112
$-\text{C}_6\text{H}_5, -\text{C}_4\text{H}_9\text{-t}, -\text{Ad-1}, -\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}, -\text{CZ}-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2, (\text{Z} = \text{Cl, CN})$	$-\text{C}_4\text{H}_9\text{-t}, -\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}, -\text{Ad-1}, -\text{C}(\text{CN})(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2$	Cl	Cl	KOH, NaOH	CH ₃ OH – H ₂ O	20	1.0 ÷ 2.0	36 ÷ 80	113
$-\text{C}_6\text{H}_5, -\text{CZ}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2$	$-\text{Alk-t}, -\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5, -\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3\text{-p} (\text{Z} = \text{Cl, Br})$	Br	Br	–	CH ₂ Cl ₂ или CH ₃ CN	0 ÷ 20	~0.2	70 ÷ 92	114
$-\text{C}_6\text{H}_5, -\text{C}_4\text{H}_5, -\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NO}_2$	$-\text{CO}_2\text{Alk}$	Cl	Cl	CuBr ₂ , CoBr ₂	CH ₃ CN	0 ÷ 20	0.75	70 ÷ 92	114
$-\text{C}_6\text{H}_5, -\text{C}_4\text{H}_5, -\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NO}_2$	$-\text{CO}_2\text{Alk}$	Br	Br	–	CH ₂ Cl ₂	20	0.5 ÷ 0.7	75 ÷ 100	115
$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Z} (\text{Z} = \text{H, Cl, Br, NO}_2, \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{CO}_2\text{H})$	$-\text{CO}_2\text{Alk}$	Cl	Cl	CuCl	CH ₃ CN	20	–	~50	64, 116
$-\text{C}_6\text{H}_5, -\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3\text{-o}, 1,3,5\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-}, -\text{C}_6\text{F}_5$		Cl	Cl	CuCl	CH ₃ CN	20	12	20 ÷ 56	53
$-\text{C}_6\text{H}_5, -\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NO}_2$	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Cl	Cl	CuBr ₂	CH ₃ CN	0 ÷ 2	0.5	64 ÷ 98	105
	-Alk	Br	Br	–	–	–	–	–	117
-C ₆ H ₅	Cl	Cl	H		CH ₂ Cl ₂	20	0.3	43	118
-C ₆ H ₅	Cl	Cl	Cl	KI	CH ₂ Cl ₂	20	12	60	112
-C ₆ H ₅ , 1,3,5-Cl ₃ C ₆ H ₂ -	Br	Br	Br	–	CH ₂ Cl ₂ , CH ₃ CN	0	1.0	85 ÷ 90	119

Таблица 5 (окончание)

R ¹	R ²	X	Y	Катализатор (Cat)	Растворитель	Температура реакции, °C	Время реакции, ч	Выход продукта в расчете на R/NO, %	Ссылки
-C ₆ H ₄ -Z (Z = H, CH ₃ , NO ₂ , NR ₂ , CO ₂ H, CO ₂ C ₂ H ₅)	-SO ₂ -C ₆ H ₄ -Z (Z = H, CH ₃)	Cl	Na			80	2 ÷ 4	50 ÷ 92	116, 120, 121
 , 	-SO ₂ -C ₆ H ₄ -Z- <i>p</i> (Z = H, CH ₃)	Cl	Na			80	2 ÷ 4		122
 ,  , 	-SO ₂ -C ₆ H ₄ -Z- <i>p</i> (Z = H, CH ₃)	Cl	Na	ClN ⁺ (CH ₃) ₃ CH ₂ C ₆ H ₅	CHCl ₃ /H ₂ O	—	—		122
	F	F	NF ₂	—	C ₆ H ₅ Cl, CHCl ₃	0 ÷ 70	2 ÷ 3	30 ÷ 90	99, 121, 123
-C ₆ H ₄ -R (R = C ₄ H ₉ - <i>t</i> , C(CH ₃) ₂ Z, CF ₃)	F	F	H		CH ₂ Cl ₂	20	—	23 ÷ 50	99
	F	F	H	BF ₃ - H ₃ PO ₄	HNF ₂	-23	0.75	53	124
CHR'(NF ₂)-CR''R'''- (R', R'' = H, Alk; R''' = H, Alk, CO ₂ CH ₃ , CN)	F	F	NF ₂	—	CHCl ₃ —	20 80	19.0 8.0	34 ÷ 48 ^a ~42 ^a	100 125
-C(NO ₂) ₂ -C ₃ H ₇ - <i>n</i>	F	F	NF ₂	—	CH ₃ OH	20	20.0	6 ^b	126
-CF ₃	F	F	NF ₂	—	—	120 20	1.0 6.0	45 23	127 128
-CF ₂ CF ₂ NO ₂	F	F	NF ₂	—	—	25	74.0	67	129
-C(CF ₃) ₂ CF ₂ OC ₂ H ₅	F	F	NF ₂	—	—	80	3.0	35	130

$-CZ'Z''-CO_2C_2H_5$ ($Z', Z'' = F, Cl, CF_3$)	F	NF_2	–	70 ÷ 80	4.0	24 ÷ 45	131
$-CZ'Z''NF_2$ ($Z', Z'' = Alk$)	F	NF_2	–	60 ÷ 80	8.0	~ 20 ^c	132
				Фреон-112	7.0 ÷ 8.0	~ 35 ^c	123
$-C_6H_4-NO-p$ (в исходном соединении)	F	NF_2	–	20	–	61 ^d	133
$-C_6H_4-\overset{\overset{O}{\parallel}}{(N=NF)}-p$ (в продукте реакции)							
$-C(CH_3)_2Cl$	F	NF_2	–	0	4.0	61	128
$-\overbrace{CF-(CF_2)_n}^{\text{—}}-CF_2$ ($n = 2, 3$)	F	NF_2	Стекло "Pyrex"	55	16.0	–	134

^a Выход в расчете на $XCH = CYZ$.

^b Выход в расчете на $C_3H_7C(NO_2)_2Na$.

^c Выход в расчете на $XYS = NON$.

^d Выход в расчете на  .

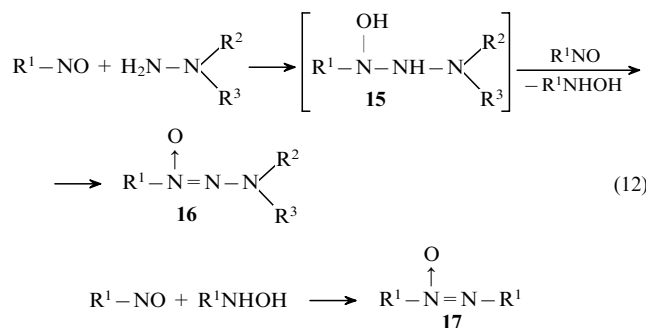
Таблица 6. Условия проведения и выходы продуктов реакции нитрозосоединений с 1,1-дизамещенными гидразинами в отсутствие окислителя

R ¹	R ²	R ³	Растворитель	Отношение (R ¹ NO) (H ₂ NNR ² R ³)	Температура реакции, °C	Время реакции, ч	Выход ^a , %	Ссылки
-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	C ₂ H ₅ OH	3:1	-5 ÷ +5	0.45	79	96, 143
-C ₆ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	C ₂ H ₅ OH	3:1	-5 ÷ +20	0.45	74	96
-C ₆ H ₅ , -C ₆ H ₄ -Br- <i>p</i>	-C ₆ H ₅	-CH ₃	C ₂ H ₅ OH	3:1	-5 ÷ +20	0.45	75	96, 143
-C ₄ H ₉ - <i>t</i>	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	C ₂ H ₅ OH	3:1	20	580	10	96
-C ₆ H ₃ Cl ₂ -2,6	-CH ₂ C ₆ H ₅	-CH ₂ C ₆ H ₅	ТГФ	2:1	20	24	50	144
-C ₆ H ₃ Cl ₂ -2,6	-CH ₃	-CH ₃	ТГФ	2:1	20	24	24	144
-C ₆ H ₄ -Cl- <i>p</i>	-C ₆ H ₅	-CH ₃	ТГФ	1:1	-60 ÷ +20	1.0	14	144
-C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ - <i>p</i>	-C ₆ H ₅	-CH ₃	ТГФ	1:1	-60	1.0	5	144

Примечание. В таблице не отражены результаты работ, в которых отсутствует описание эксперимента и сведения о выходах продуктов (ссылки на них можно найти в монографии ⁹⁵).

^aПриведен выход в расчете на гидразиновую компоненту.

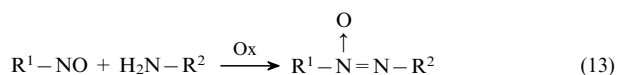
С сохранением связи NO протекает и реакция нитрозосоединений с 1,1-диалкил-,^{96, 144} 1-алкил-1-арил-^{96, 141–144} и 1,1-диарилгидразинами,^{96, 142, 143} приводящая к триазен-1-оксидам (табл. 6). В реакцию вступают различные нитрозоарены, в том числе содержащие заместители в ароматическом ядре,^{141–144} и третичные нитрозоалканы.⁹⁶ Процесс протекает, вероятно, через стадию образования 1-гидроксидтриазана **15**, окисляющегося до продукта **16** под действием избытка нитрозосоединения.^{96, 144}



Побочными продуктами этой окислительно-восстановительной реакции являются гидроксиламинопроизводные R¹NHOH и продукты их конденсации с R¹NO – симметрично замещенные диазен-N-оксиды **17** (см.⁹⁶). Необходимость использования значительного избытка нитрозосоединения (для завершения реакции на один моль гидразина требуется 3 моля нитрозосоединения) и сильная зависимость выходов триазен-1-оксидов от строения исходных веществ (табл. 6) являются серьезными недостатками метода, снижающими его препаративное значение.

Для интенсификации процессов формирования диазеноксидной группы реакции нитрозосоединений с первичными аминопроизводными проводят в присутствии соединений, способных окислять атомы азота аминогруппы, но инертных по отношению к присутствующим в системе нитрозосоединениям (табл. 7). В качестве таких веществ использовались оксид ртути,^{96, 145} диэтиловый эфир азодикарбоновой кислоты,¹⁴⁴ тетраацетат свинца,^{96–98, 148, 150, 151} фенилиодозацетат,^{98, 116, 146, 152, 153, 155} а также галогенирующие агенты (гипохлорит натрия,¹¹³ бром,¹⁵⁶ дибромизоцианурат (DBI)^{157–161}), системы *трет*-бутилгипохлорит–иод¹⁵⁴ и

трет-бутилгипохлорит–метилат натрия.¹⁵⁸ О перспективности проведения реакции нитрозосоединений с аминопроизводными в присутствии окислителей говорит тот факт, что в нее оказалось возможным вовлечь C-нитрозосоединения алифатического,^{96–98, 146, 148, 150, 152, 157–159, 161} ароматического^{96, 113, 116, 145, 146, 152–154, 156, 158–161} и гетероциклического^{98, 152, 153, 155, 158, 161} рядов, а также N-нитрозосоединения.¹⁴⁷ Из аминопроизводных использовались ал-кил- и циклоалкиламины,^{113, 146, 154, 157} цианамид,^{116, 146, 152, 153, 155, 158, 228–231} уретан,^{152, 158} мочевина,¹⁵⁸ амиды фосфорной¹⁶¹ и сульфокислот,^{146, 152} 1,1-дизамещенные производные гидразина,^{96, 144–147, 156, 160} алкоксиамины,^{97, 98, 148, 150, 151} Столь широкий круг вовлекаемых в данную реакцию веществ обеспечивает синтез на ее основе широкого круга карбо- и гетерозамещенных азоксисоединений, диазеноксидная группа в которых связана с атомами углерода,^{113, 116, 146, 152–154, 157–159} кислорода,^{97, 98, 148, 150, 151} азота^{96, 144–147, 156, 160} и серы.^{146, 152}



Большинство реакций данного типа легко протекают в исключительно мягких условиях (при комнатной или более низких температурах, в среде инертных органических растворителей) и могут использоваться для получения азокси-продуктов, содержащих в своем составе различные, в том числе лабильные, функциональные группы.

Ценной является региоспецифичность метода. Независимо от строения вовлекаемых в процесс нитрозо- и аминосоединений и используемого окислителя, окисленным оказывается атом азота, входивший в состав исходного нитрозосоединения. Химизм процесса определяется строением аминной компоненты и химической природой окислителя. Механизм протекания реакции (13) в присутствии таких окислителей, как оксид ртути или этилазодикарбоксилат (3-компонентная реакция), по-видимому, аналогичен механизму соответствующей 2-компонентной реакции (12) с той лишь разницей, что в данном случае дегидрирование интермедиата **15** до соответствующего триазен-1-оксида осуществляется под действием присутствующего в системе окислителя.^{96, 144} Синтетическим результатом применения окислителя является повышение эффективности процесса, который может проводиться в отсутствие избытка нитрозосоединения.

Таблица 7. Условия проведения и выходы продуктов реакции нитрозосоединений с первичными аминопроизводными в присутствии окислителей

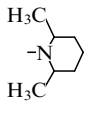
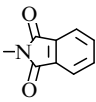
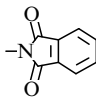
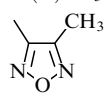
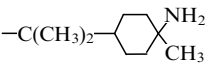
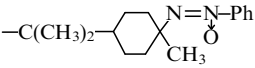
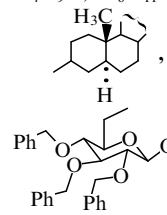
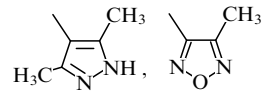
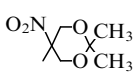
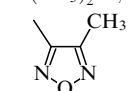
R ¹	R ²	Окислитель (Ox)	Растворитель	Температура реакции, °C	Время реакции, ч	Выход продукта, %	Ссылки
-C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ - <i>p</i>	-N(CH ₃) ₂	HgO	C ₂ H ₅ OH	25	16.0	25	145
-C ₆ H ₅		HgO	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	25	16.0	71	145
-C ₆ H ₅		HgO	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	25	16.0	74	145
-C ₆ H ₄ -F- <i>o</i>	-N(CH ₃) ₂	HgO	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	25	16.0	12	145
-C ₄ H ₉ - <i>t</i>	-N(CH ₃) ₂ , -N(C ₆ H ₅) ₂	HgO	C ₂ H ₅ OH	20	1.0	29–46	96
-C ₆ H ₄ -Cl- <i>p</i>	-N(CH ₃)C ₆ H ₅	(H ₅ C ₂ O ₂ CN=) ₂	ТГФ	-60	1.0	30	144
-C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ - <i>p</i>	-N(CH ₃)C ₆ H ₅	(H ₅ C ₂ O ₂ CN=) ₂	ТГФ	-60	1.0	75	144
-C ₄ H ₉ - <i>t</i> , -C ₆ H ₄ -X (X = H, <i>o</i> , <i>p</i> -CH ₃ , <i>p</i> -N(CH ₃) ₂ , <i>p</i> -CO ₂ CH ₃)		Pb(OAc) ₄ C ₆ H ₅ I(OAc) ₂	CH ₂ Cl ₂ (K ₂ CO ₃) CH ₂ Cl ₂	20 20	0.5 ÷ 1.0 18.0	79 ÷ 94 60 ÷ 68	96 146
-N(CH ₃) ₂ ,  , -N 		Pb(OAc) ₄	CH ₂ Cl ₂ (K ₂ CO ₃)	0 → 20	0.5 ÷ 1.0	69 ÷ 79	147
-C ₄ H ₉ - <i>t</i> , -C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₃	-OC _n H _{2n+1} (n = 1 ÷ 4), -OCH ₂ CH=CH ₂	Pb(OAc) ₄	CH ₂ Cl ₂ (K ₂ CO ₃)	-45 + 20	1.0 0.5	60 ÷ 70 60 ÷ 70	97, 148 97, 148
-CH(C ₆ H ₅) ₂ (см. ^a)	-OCH(C ₆ H ₅) ₂	Pb(OAc) ₄	CH ₂ Cl ₂	0	0.2	32	150
-N(CH ₃) ₂ , -N(C ₂ H ₅) ₂	-OC _n H _{2n+1} (n = 1 ÷ 3)	Pb(OAc) ₄	CH ₂ Cl ₂ (K ₂ CO ₃)	-45	—	13 ÷ 47	151
-C(CH ₃) ₂ NO ₂ , -C(NO ₂)-(CH ₂) ₄ -CH ₂	-OCH ₃	Pb(OAc) ₄	CH ₂ Cl ₂ (K ₂ CO ₃)	-45 + 20	1.0 0.5	8 ÷ 16 8 ÷ 16	98 98
-C ₄ H ₉ - <i>t</i> , -C ₆ H ₄ -X (X = H, Cl, N(CH ₃) ₂ , NHAc, C(O)NHAr, -O ₂ S-N )	-CN	C ₆ H ₅ I(OAc) ₂	CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ , ДМФ	30	~ 1.0	85 ÷ 95	152, 228–230
-C ₆ H ₄ -COOH- <i>o</i> , <i>p</i>	-CN	C ₆ H ₅ I(OAc) ₂	Py	30	1.0	50 ÷ 77	116
 (X = CH, N),  , 	-CN	C ₆ H ₅ I(OAc) ₂	CH ₂ Cl ₂	30	~ 1.0	35 ÷ 90	146, 153, 155, 231
-C ₆ H ₄ -X- <i>o</i> (X = H, CH ₃)	-O ₂ S-Ar, -CO ₂ C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ I(OAc) ₂	CH ₂ Cl ₂	30	4.0	~ 30 ÷ 50	146, 152
-C ₆ H ₄ -X- <i>o</i> (X = H, CH ₃), -C ₄ H ₉ - <i>t</i>	-C ₄ H ₉ - <i>t</i> , 	C ₆ H ₅ I(OAc) ₂	CH ₂ Cl ₂	20	18.0	55 ÷ 67	146
-C(NO ₂)-(CH ₂) ₄ -CH ₂ , -C(CH ₃) ₂ OC(O)CH ₃ (см. ^b), -C ₆ H ₅ , 	-OCH ₃	C ₆ H ₅ I(OAc) ₂	CH ₂ Cl ₂	35	4.0	17 ÷ 53	98

Таблица 7 (окончание)

R ¹	R ²	Окислитель (Ox)	Растворитель	Температура реакции, °C	Время реакции, ч	Выход продукта, %	Ссылки
-C ₆ H ₅	-C ₄ H _{9-t}	NaOCl	CH ₃ OH – H ₂ O	20	2.0	83	113
-C ₆ H ₅	-C(CH ₃) ₂ -  (исходное соединение) -C(CH ₃) ₂ -  (продукт реакции)	NaOCl	CH ₃ OH – H ₂ O	20	2.0	75	113
-C ₆ H ₅	-C ₄ H _{9-n} , -C ₆ H _{11-cyclo} , 	<i>t</i> -C ₄ H ₉ OCl – I ₂	C ₆ H ₆	20	16.0	62 ÷ 97	154
-C ₆ H ₅	-N(R)CH ₃ (R = CH ₃ , CH ₂ CH ₂ CN)	Br ₂	HBr – (C ₂ H ₅) ₂ O	-20 ÷ +15	4 ÷ 10	63 ÷ 75	156
 (R = CH ₃ , Br)	-CH ₃ , -CH ₂ CH ₂ NH ₂	DBI	CH ₂ Cl ₂	0 ÷ 20	24	86 ÷ 92	157
-C ₆ H ₅ , -C(CH ₃) ₂ NO ₂ , -C(CH ₃) ₂ Br, -C(CH ₃)BrNO ₂ (см. ^c), 	-CN, -CO ₂ C ₂ H ₅ , -C(O)NH ₂	DBI <i>t</i> -C ₄ H ₉ OCl – CH ₃ O ⁻	CH ₂ Cl ₂ CH ₃ OH	-20 ÷ +20 -60 ÷ +20	3.0 5.0	32 ÷ 95 29 ÷ 56	158 158
-C ₆ H ₅ , 	 (R = Alk, Ar, CO ₂ C ₂ H ₅)	DBI	CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃	20	5.0	14 ÷ 65	159
-C ₆ H ₅	-NR'R'' (R', R'' = CH ₃ ,  -CO(CH ₂) ₂ -, -OC()CO-)	DBI	CH ₂ Cl ₂ , ТГФ – (C ₂ H ₅) ₂ O	-40 ÷ +20	5.0	57 ÷ 98	160
-C ₆ H ₅ , -C(CH ₃) ₂ NO ₂ , -C(CH ₃) ₂ Br, 	 (Y ¹ , Y ² = Alk, Ar; X = O, NR ³)	DBI	CH ₂ Cl ₂	20	12.0	47 ÷ 92	161, 232

^a Нитрозосоединение получено in situ окислением H₂NOCHPh₂.^b Нитрозосоединение образуется in situ из оксима ацетона.^c Нитрозосоединение получено in situ бромированием соли этаннитровой кислоты.

Таблица 8. Условия проведения и выходы продуктов реакции солей N-замещенных N-нитрозогидроксиламинов с электрофильными реагентами

R ¹	R ²	Kat	X	Растворитель	Температура, °C	Время, ч	Выход ^a 18, %	Ссылки
-C ₆ H ₅	-CH ₃ , -C ₂ H ₅ , -C ₃ H ₇ - <i>i</i> , -C ₄ H ₉ - <i>n</i> , -C ₄ H ₉ - <i>i</i> , -C ₄ H ₉ - <i>t</i> , -Ad-1	NH ₄ , Ag	Br, SO ₄ CH ₃	C ₃ H ₇ OH, H ₂ O	60	2 ÷ 12	5 ÷ 60	165–167
-C ₆ H ₅ , -CH ₃	-C ₂ H ₅ , -CH ₂ OR ³ (R ³ = CH ₃ , C ₂ H ₅ , C ₃ H ₇ - <i>i</i> , C(O)CH ₃)	Ag	Cl, Br, I	(C ₂ H ₅) ₂ O	20 ÷ 36	6 ÷ 15	47 ÷ 82	168, 169
-C ₂ H ₅ , -C ₃ H ₇ - <i>i</i> , -C ₄ H ₉ - <i>n</i> , -CH ₂ C ₄ H ₉ - <i>t</i>	-CH ₃	MgBr, MgCl	SO ₄ CH ₃	CH ₃ OH (H ₂ O)	65 ÷ 90	2 ÷ 3	18 ÷ 43 ^b	170
-CH ₃ , -C ₄ H ₉ - <i>n</i> , -CH ₂ C ₄ H ₉ - <i>t</i>	-CH ₃	K, Na	SO ₄ CH ₃	H ₂ O	60 ÷ 90	1 ÷ 2	71 ÷ 80	170, 171, 189
-C ₆ H ₅	-CH ₂ Y (Y = -CH=CH ₂ , -C ₆ H ₅ , -C≡CH, -HC-CH ₂) 	Na, Ag	Cl, Br	(C ₂ H ₅) ₂ O, ДМСО, (CH ₃) ₂ CO-H ₂ O, C ₂ H ₅ OH	20 ÷ 78	1.5 ÷ 36	20 ÷ 47	166, 167, 172, 173
-C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ Y (Y = Br, OH, OAc)	Na	Cl, Br	ДМСО, (CH ₃) ₂ CO-H ₂ O, C ₂ H ₅ OH-H ₂ O	54 ÷ 80	4 ÷ 20	15 ÷ 27	166
-C ₆ H ₅	 (R ³ = H, CH ₃ ; R ⁴ = H, CH ₃ , CH ₂ OH, CH ₂ OCH ₃ , CH ₂ OC ₆ H ₅ , CH ₂ ON=N(O)C ₆ H ₅)	Na	(см. ^c)	(CH ₃) ₂ CO-H ₂ O	50 ÷ 60	8 ÷ 18	19 ÷ 48	172, 173
-CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	NEt ₄	Br	CH ₃ CN	20	2.0	34 (выход 19 – 55%)	174
-CHR ³ R ⁴ (R ³ , R ⁴ = Alk, <i>cyclo</i> -Alk)	-CH ₃ , -C ₂ H ₅ , -C ₃ H ₇ - <i>n</i> , -C ₄ H ₉ - <i>n</i>	Na	Br	ДМСО	55	1.5	25 ÷ 30 ^d	175, 176
-CR ³ R ⁴ -C(O)C ₆ H ₅ (R ³ , R ⁴ = Alk, <i>cyclo</i> -Alk)	-CH ₃	Na	I	CH ₃ OH	55	3 ÷ 5	54 ÷ 62 ^e	175, 176
-CR ³ R ⁴ -C(O)CHR ³ R ⁴ (R ³ , R ⁴ = Alk, <i>cyclo</i> -Alk)	-CH ₃ , -C ₂ H ₅ , -C ₄ H ₉ - <i>n</i>	Na	I	CH ₃ OH	60	3.0	50 ÷ 85 ^e	176, 177
 (R ³ , R ⁴ = Alk, <i>cyclo</i> -Alk)	-CH ₃	Na	I	CH ₃ OH	60	3.0	45 ÷ 50 ^e	177
-CH(CO ₂ CH ₃) ₂	-CH ₃ , -C ₂ H ₅ , -C ₃ H ₇ - <i>i</i>	Na	I	ДМСО	50 ÷ 60	2.0	10 ÷ 15 ^e	178
-CH(R)COONa (в исходном соединении) -CH(R)COOR ² (в продукте) (R = H, Alk, <i>cyclo</i> -Alk)	-CH ₃ , -C ₂ H ₅ , -C ₃ H ₇ - <i>i</i> , -C ₄ H ₉ - <i>n</i>	Na	I, SO ₄ CH ₃	ДМСО, H ₂ O	60 ÷ 65	1 ÷ 10	12 ÷ 25	179–180
-CH(R)COOCH ₃ (R = Alk, <i>cyclo</i> -Alk)	-CH ₃	Na	I	ДМСО	60	4.0	45 ÷ 50 ^f	180
-CH ₃ , -CH ₂ C ₃ H ₇ - <i>i</i>	-O ₂ S-C ₆ H ₄ CH ₃ - <i>p</i>	Na, K	Cl	H ₂ O, CH ₂ Cl ₂	20	12	27 ÷ 52 ^j	181, 182
-C ₆ H ₁₁ - <i>cyclo</i> -(CH ₂) _n -C ₆ H ₅ (n = 1, 2)	-O ₂ S-C ₆ H ₄ CH ₃ - <i>p</i>	Na, NH ₄	Cl	(CH ₃) ₂ CO-H ₂ O, CH ₂ Cl ₂	20	0.5	4 ÷ 20 ^b	182, 183
-C ₆ H ₄ -Cl- <i>p</i>	-CH ₃ , -O ₂ S-C ₆ H ₄ CH ₃ - <i>p</i>	Na	Cl, SO ₄ CH ₃	H ₂ O, (CH ₃) ₂ CO-H ₂ O	20	0.6 ÷ 0.8	24 ÷ 32 ^h	167, 181
-C ₆ H ₄ -Y- <i>p</i> (Y = H, CH ₃)	-O ₂ S-C ₆ H ₄ CH ₃ - <i>p</i>	NH ₄	Cl	H ₂ O	20	12	55 ÷ 63	181

Таблица 8 (окончание)

R ¹	R ²	Kat	X	Растворитель	Температура, °C	Время, ч	Выход ^a 18, %	Ссылки
–CH ₃	–O ₂ SCF ₃	NH ₄	OSO ₂ CF ₃	SO ₂	–10	0.25	Не приведен	184
–C ₆ H ₅ , –C ₆ H ₁₁ - <i>cyclo</i>	–SnR ₃ (R = Alk, C ₆ H ₅)	Ag, K	Cl	(C ₂ H ₅) ₂ O, DMCO	20	20	87 ÷ 90	185, 186
–C ₆ H ₅	–SnR ₂ – (R = Alk)	Ag	Cl	(C ₂ H ₅) ₂ O	–	–	~90 ⁱ	185

^a Продукт **19** не выделялся.^b Выход в расчете на R¹Hal.^c В качестве алкилирующих агентов использовались $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{OR}^4)\text{R}^4$.^d Выход в расчете на R¹C(O)X.^e Выход в расчете на R¹H.^f Выход в расчете на CH(R)(CO₂CH₃)₂.^j Выход в расчете на R¹MgBr.^h Выход в расчете на R¹NHOH.ⁱ Продуктом реакции является $(\text{PhN}=\text{NO})_2\text{SnR}_2$.

группы, трансформируемой в условиях реакции в алкоксикарбонильную.^{179, 180}

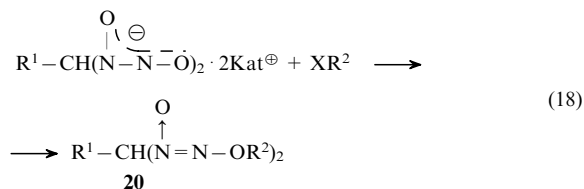
N'-Алкоксидазен-N-оксиды, содержащие функциональные заместители в алкоксильной части молекулы, образуются при взаимодействии солей N-нитрозогидроксиламинов с функционализированными алкилирующими агентами.^{166, 168, 172–174} Вовлечение в реакцию оксиранов сопровождается региоселективным раскрытием оксиранового цикла и образованием гидроксилсодержащих N'-алкоксидазен-N-оксидов, диазеноксидный фрагмент в которых связан с наиболее гидрогенизированным атомом углерода оксиранового цикла.^{172, 173}

Взаимодействие солей N-нитрозогидроксиламинов с хлорангидридами сульфокислот^{181–184} и галогенпроизводными олова^{185, 186} позволяет синтезировать недоступные другими методами азоксипродукты, содержащие фрагмент из нескольких непосредственно связанных гетероатомов

O
↑
–N=N–O–Э– (Э=S, Sn). Уникальное строение имеют продукты алкилирования нитрозогидроксиламинов дигалогенидами олова. В этом случае реакция протекает с участием

обоих атомов галогена и приводит к образованию *бис*-диазен-N-оксидов, гетероатомная цепочка в которых насчитывает 9 гетероатомов (табл. 8).¹⁸⁵

Азоксисоединения, содержащие две диазеноксидные группы, могут быть получены также взаимодействием солей N-нитрозогидроксиламинов с эпибромгидрином^{172, 173} (табл. 8) и алкилированием дианионов 1,1-*бис*-(N'-нитрозогидроксиламино)алканов (табл. 9).^{167, 187, 188}



Синтезируемые на основе последней реакции 1,1-*бис*-(N'-алкоксидазен-N'-оксидо)алканы **20** неожиданно оказались устойчивыми соединениями, которые могут быть очищены от сопутствующих примесей путем нагревания с кислотами и щелочами.^{167, 169}

Таблица 9. Условия проведения и выходы продуктов реакции солей 1,1-*бис*-(N'-гидроксидазен-N-оксидо)алканов с алкилирующими агентами

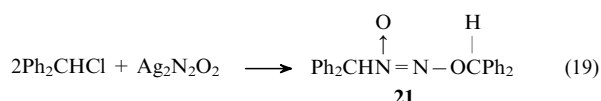
R ¹	R ²	Kat	X	Растворитель	Температура реакции, °C	Время реакции, ч	Выход 20 , %	Ссылки
H	–CH ₃ , –C ₂ H ₅	NH ₄	SO ₄ R ²	H ₂ O (8% NH ₃)	20	31	9 ÷ 33	167
H	–CH ₂ CH ₂ Cl	Ag	I	C ₂ H ₅ OH	20	120	37	167
CH ₃	–CH ₃	Na	SO ₄ CH ₃	H ₂ O	20 60	31 1 ÷ 2	20 20	187 187
H	–CH ₃ , –C ₂ H ₅ , –C ₃ H ₇ , –C ₄ H ₉ - <i>n</i>	Na	SO ₄ CH ₃ Br	H ₂ O, ДМСО	60	1 ÷ 5	25 ÷ 36	188
H	–C ₆ H ₁₁ - <i>cyclo</i> –CH ₂ C≡CH	Na	Cl, I	ДМСО	60	5	2 ÷ 4	188
H	–C ₄ H ₉ - <i>t</i>	Ag	Br	(C ₂ H ₅) ₂ O	20	8	3	188

Кинетические исследования свидетельствуют о том, что реакции алкилирования солей моно- и бис-(N-нитрозогидроксиламино)алканов диметилсульфатом имеют первый порядок по каждому из компонентов и протекают по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения.^{171, 190} Значительные стерические требования, предъявляемые к переходному состоянию процесса, подтверждаются высокими отрицательными значениями энтропии активации реакции ($-63 \div -127$ Дж · моль⁻¹ · К⁻¹)^{171, 190} и уменьшением выходов азоксипродуктов при увеличении пространственной разветвленности алкилирующего агента.¹⁶⁵

Проведение реакции алкилирования осложняется во многих случаях малой устойчивостью и связанной с этим невозможностью выделения в индивидуальном состоянии солей исходных N-нитрозогидроксиламинов. Соли, получаемые нитрозированием соответствующих гидроксил-аминопроизводных,¹⁸¹ реактивов Гриньяра^{170, 181, 183} или карбонилсодержащих соединений^{175–178, 180} в щелочной среде, как правило, сильно загрязнены побочными продуктами, что приводит к значительному снижению выходов синтезируемых на их основе N'-алкоксидиазен-N-оксидов. Заметное влияние качества исходных соединений на эффективность процесса алкилирования подтверждается повышением выходов азоксипродуктов при вовлечении в реакцию очищенных солей N-алкил-N-нитрозогидроксиламинов.^{170, 181}

Другим фактором, осложняющим протекание реакции алкилирования, является амбидентный характер анионов N-нитрозогидроксиламинов. В процессе могут участвовать оба атома кислорода группировки RN₂O₂, что приводит к образованию наряду с искомыми N'-алкоксидиазен-N-оксидами **18** изомерных O,N-дизамещенных N-нитрозогидроксиламинов **19** (реакция (17)). В литературе практически отсутствует количественная информация о соотношении изомерных продуктов алкилирования солей N-нитрозогидроксиламинов, что связано с низкой химической и термической устойчивостью соединений **19**, обычно разлагающихся в условиях реакции. Известно лишь,¹⁷⁴ что основным продуктом алкилирования тетраэтиламмониевой соли N-метил-N-нитрозогидроксиламина аллилбромидом является N-метил-N-нитрозо-O-аллилгидроксиламин **19**, в то время как выход искомого N-метил-N'-(аллилокси)диазен-N-оксида **18** не превышает 34% (табл. 8). Отсутствие систематических данных не позволяет оценить влияние строения взаимодействующих соединений и условий проведения реакции на направление алкилирования, что затрудняет возможность целенаправленного регулирования процесса.

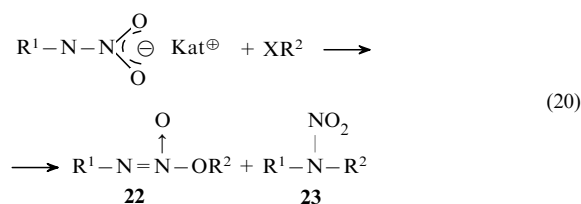
Исходя из общих соображений можно было ожидать образования N'-алкоксидиазен-N-оксидов при взаимодействии солей гипонитритной кислоты, содержащих амбидентный анион N₂O₂²⁻, с алкилирующими агентами. В литературе описан, однако, единственный пример реакции гипонитрита, сопровождающейся формированием диазеноксидной группы. Это – алкилирование гипонитрита серебра бензгидрилхлоридом. Реакцию проводят в среде бензол–гексан при 20°C в течение 3.5 ч; выход N-дифенилметил-N'-дифенилметоксидиазен-N-оксида **21** не превышает 11%.¹⁹¹



В остальных случаях продуктами алкилирования амбидентного аниона N₂O₂²⁻ являются неустойчивые эфиры *транс*-гипонитритной кислоты.¹⁹²

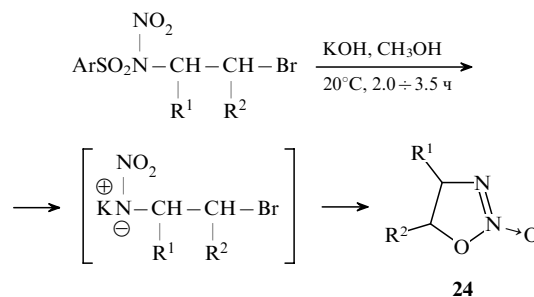
Если синтез N'-алкоксидиазен-N-оксидов представлен в химической литературе весьма широко, то получению изомерных им азоксисоединений **22** (табл. 10), в которых один из атомов азота диазеноксидной группы связан с двумя атомами кислорода, уделено меньше внимания. Общим подходом

к получению такого типа структур является взаимодействие солей N-нитрамин и N-нитрамидов с алкилирующими и ацилирующими агентами, либо взаимодействие соответствующих им СН-кислот с диазометаном (табл. 10).



Как и другие реакции алкилирования амбидентных анионов, содержащих фрагмент N₂O₂, указанные процессы осложняются образованием наряду с азоксисоединениями **22** изомерных им продуктов, которыми в данном случае являются вторичные нитрамины **23**. Направить процесс в сторону преимущественного формирования диазеноксидной группы позволяет вовлечение в реакцию Ag-солей нитрамин^{169, 193} и нитрамидов^{197–199} и увеличение размера и степени разветвленности радикалов R¹ и R², входящих в состав взаимодействующих соединений.^{196, 198, 200} Уменьшение полярности растворителя также способствует повышению выхода продуктов O-алкилирования.¹⁹⁸

При наличии в исходном соединении вицинально расположенных нитраминной группы и атома галогена реакция протекает внутримолекулярно²⁰¹ с селективным образованием циклических азоксипродуктов **24**.



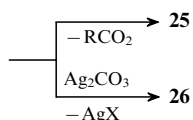
R¹ = H, CH₃; R² = H, CH₃.

Таким образом, реакция алкилирования амбидентных анионов, содержащих структурный фрагмент N₂O₂, является довольно распространенным методом синтеза несимметрично замещенных азоксисоединений, в которых диазеноксидная группа непосредственно связана с атомом кислорода. На его основе могут быть получены азоксипродукты линейного и циклического строения, в том числе с различными функциональными заместителями. Основным недостатком метода является неоднозначность протекания реакций, обусловленная двойственной реакционной способностью алкилируемых анионов и, как следствие, низкие выходы целевых азоксисоединений.

VI. Прочие методы синтеза несимметрично замещенных диазен-N-оксидов

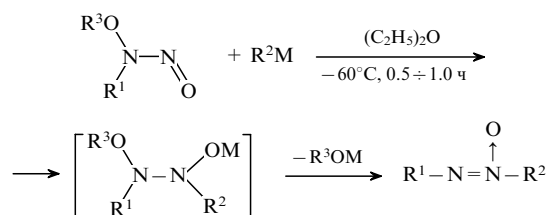
Кроме алкилирования анионов, содержащих фрагмент N₂O₂, в литературе описан ряд других частных методов синтеза несимметрично замещенных диазен-N-оксидов, применявшихся для получения узкого круга специфично построенных азоксипродуктов. Однако эти методы не нашли широкого распространения в синтетической практике из-за ограниченности области применения, малой доступности исходных соединений, а также из-за неудобства препаративного оформления процесса.

Рассмотрим некоторые из этих реакций. Так, взаимо-



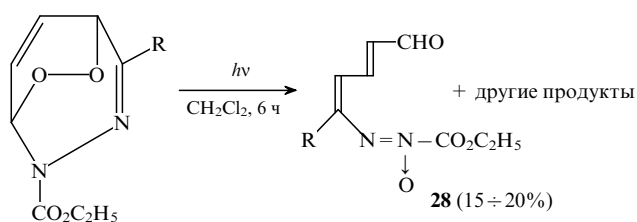
Предполагается, что процесс протекает через стадию образования О-ацильных производных диазен-*N,N'*-диоксидов **27**, стабилизирующихся в конечные продукты реакции путем присоединения аниона галогена или (в присутствии Ag_2CO_3) путем перегруппировки.²⁰²

Региоспецифичное формирование азоксигруппы наблюдается при взаимодействии *N*-нитрозо-*O,N*-диалкилгидроксиламинов с некоторыми металлоорганическими реагентами, однако выходы несимметрично замещенных азоксиалканов в этом случае, как правило, не превышают 20 ÷ 30% и реакция не имеет препаративного значения.²⁰³



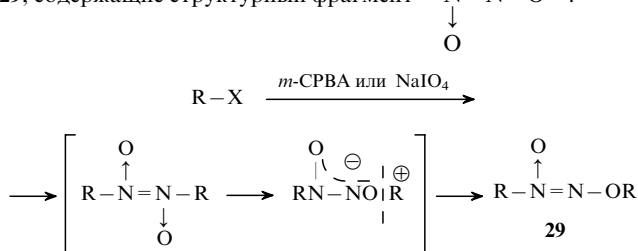
$\text{R}^1, \text{R}^3 = \text{Alk}; \text{R}^2 = \text{Alk, Ar}; \text{M} = \text{Li, MgBr}.$

Фотолиз 1*H*-1,2-дiazепинэпидиоксидов приводит к образованию смеси продуктов,²⁰⁴ одним из которых является функциональнозамещенный азоксиалкен **28**.



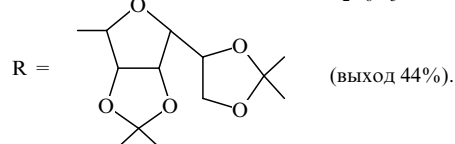
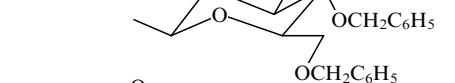
$\text{R} = \text{H, CH}_3$

При взаимодействии amino- и гидроксилламинопроизводных глюкопиранозы и маннозы с окислителями неожиданно образуются азоксипроизводные соответствующих углеводов **29**, содержащие структурный фрагмент ---N=N---O--- .²⁰⁵



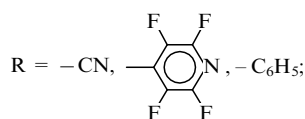
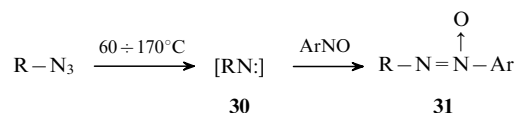
$\text{X} = \text{NH}_2, \text{NHOH}$

$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$ (выход 32%),



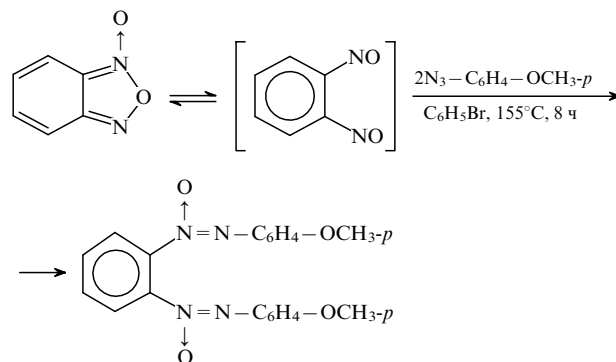
Столь необычное направление реакции авторы²⁰⁵ объясняют гетеролитическим расщеплением связи N---R в димерных нитрозосоединениях (первичных продуктах окисления) и последующей рекомбинацией ионной пары, приводящей к продукту **29**. При этом движущей силой процесса является термодинамическая устойчивость анионов нитрозогидроксиламинов и циклических катионов оксония.

Формирование диазеноксидной группы отмечалось при взаимодействии ароматических нитрозосоединений с циан-,^{59, 60} арил-²⁰⁶ и гетарилазидами.⁵³ Наиболее вероятный путь реакции включает присоединение циан-, арил- и гетарилнитренов **30** – продуктов термического разложения соответствующих азидопроизводных – к нитрозоаренам с образованием конечных продуктов реакции **31**.



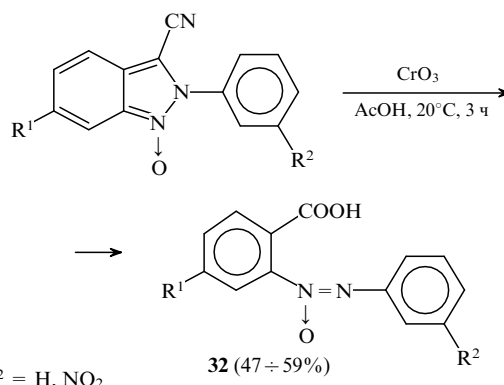
$\text{Ar} = \text{---C}_6\text{H}_4\text{X} (\text{X} = \text{H, NO}_2, \text{N}(\text{CH}_3)_2).$

Наряду с нитрозосоединениями в реакцию с ариламидами может быть вовлечен бензофуорксан, рециклизирующийся в условиях реакции до *o*-динитрозобензола.²⁰⁷



Жесткие условия термолитического разложения азидов и связанная с этим взрывоопасность процесса, а также низкие выходы азокси-продуктов не позволяют рассматривать данную реакцию в качестве препаративного метода синтеза несимметрично замещенных диазен-*N*-оксидов.

Специфичным методом синтеза *N,N'*-диарилдиазен-*N*-оксидов **32** с различными заместителями в ароматических ядрах является окисление 2-арил-3-цианиндазол-1-оксидов хромовым ангидридом.^{208, 209}



$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H, NO}_2$

Несмотря на региоспецифичность реакция не нашла широкого применения в синтетической практике, по-видимому, из-за малой доступности исходных соединений.

VII. Заключение

Рассмотренные в настоящем обзоре данные показывают, что в последние годы в отечественных и зарубежных научных центрах активно велись исследования, направленные на расширение области применения уже известных и разработку новых региоселективных методов синтеза несимметрично замещенных диазеноксидов. В результате стал доступен широкий круг несимметрично замещенных азоксисоединений, диазеноксидная группа в которых связана с атомами углерода, кислорода, серы, азота и фосфора. Спектр возможных направлений практического использования полученных веществ весьма широк. Так, многие из вновь синтезированных несимметрично замещенных диазеноксидов можно рассматривать как потенциальные лекарственные вещества (антибактериальные,^{7, 10, 12–16, 59–61, 63, 122, 153, 214–217} анти-микробные,^{218, 219} противоопухолевые,^{12–16, 63, 122, 153, 220} противовоспалительные,^{145, 221} иммунодепрессантные,^{222–224} антиконвульсивные,^{225, 226} анальгетические²²⁷), а также как химические средства защиты растений (нематоды,^{19, 20} фунгициды,^{16–18, 186, 228–231} инсектоакарициды¹⁶¹), компоненты жидкокристаллических композиций,^{21–30} газогенерирующие вещества,²¹³ высокоэффективные фазы для ГЖХ.^{30, 210–212}

Учитывая динамику развития синтетических и прикладных работ в этой области, можно ожидать получения в ближайшие годы новых диазеноксидов, способных найти широкое применение в различных областях науки, промышленности, медицины и сельского хозяйства.

Литература

1. N.Zinin. *J.Prakt.Chem.*, **36**, 93 (1845)
2. B.Lythgoe, N.V.Riggs. *J.Chem.Soc.*, 2716 (1949)
3. B.W.Langley, B.Lythgoe, N.V.Riggs. *J.Chem.Soc.*, 2309 (1951)
4. A.Cooper. *Proc.Roy.Soc.*, **74**, 450 (1940)
5. K.Nishida, A.Kobayashi, T.Nagahama. *Bull.Agr.Chem.Soc.Japan*, **19**, 77 (1955); *Chem.Abstr.*, **50**, 13756 (1956)
6. N.V.Riggs. *Chem.Ind.*, 926 (1956)
7. L.E.Anderson, P.R.Burkholder, J.Ehrlich, H.S.Sun. *Antibiot.Chemother.*, **6**, 100 (1956)
8. S.Yamashita. *J.Antibiot.*, **10**, 224 (1957)
9. C.L.Stevens, B.T.Gillis, J.C.French, T.H.Haskell. *J.Am.Chem.Soc.*, **80**, 6088 (1958)
10. W.J.McGahren, M.P.Kunstmann. *J.Am.Chem.Soc.*, **91**, 2808 (1969)
11. W.J.McGahren, M.P.Kunstmann. *J.Org.Chem.*, **37**, 902 (1972)
12. M.Yamato, H.Jinuma, H.Nagahawa. *J.Antibiot.*, **39**, 184 (1986)
13. M.Yamato, T.Takeuchi, H.Umezawa, M.Sakata, H.Hayashi, M.Hori. *J.Antibiot.*, **39**, 1263 (1986)
14. H.Umezawa, T.Takeuchi, H.Jinuma, M.Ito, M.Ishizuka, Y.Kurakata, Y.Umeda, Y.Nakanishi, T.Nakamura, A.Obayashi, O.Tanabe. *J.Antibiot.*, **28**, 87 (1975)
15. A.Gasco, A.Serafino, V.Mortarini, E.Menziani. *Tetrahedron Lett.*, 3431 (1974)
16. T.Okuda, N.Nakayama, A.Fujiwara. *Nippon Kagakukai Kaiho*, **23**, 225 (1982); *Chem.Abstr.*, **99**, 191453b (1983)
17. M.Nakayama, Y.Takahashi, H.Itoh, K.Kamiya, M.Shiratsuchi, G.Otani. *J.Antibiot.*, **42**, 1535 (1989)
18. Y.Takahashi, M.Nakayama, J.Watanabe. *J.Antibiot.*, **42**, 1541 (1989)
19. S.Omura, K.Otoguro, N.Imamura, H.Kuga, Y.Takahashi, R.Mosuma, Y.Tanaka, H.Tanaka, Su Xue-hui, You En-tai. *J.Antibiot.*, **40**, 623 (1987)
20. N.Imamura, H.Kuga, K.Otoguro, H.Tanaka, S.Omura. *J.Antibiot.*, **42**, 156 (1989)
21. Пат. 129463 Польша (C1.C09K3/34) 1986; *Chem.Abstr.*, **110**, 125625d (1989)
22. Пат. 5869280/8369280 Япония (C1.C09K3/34) 1983; *Chem.Abstr.*, **106**, 93744r (1987)
23. R.Dabrowski, K.Kenig. *Bull.Pol.Acad.Sci.Chem.*, **34**, 183 (1986); *Chem.Abstr.*, **106**, 41951m (1987)
24. Пат. 61183256/86183256 Япония (C1.C07C 105/00) 1986; *Chem.Abstr.*, **106**, 224617b (1987)
25. Пат. 6130561/8630561 Япония (C1.C07C 105/00) 1986; *Chem.Abstr.*, **105**, 143707h (1986)
26. Пат. 6173792/8673792 Япония (C1.C09K 19/50) 1986; *Chem.Abstr.*, **105**, 162383r (1986)
27. Пат. 60188488/85188488 Япония (C1.C09K 19/42) 1985; *Chem.Abstr.*, **104**, 139869z (1986)
28. Пат. 6047093/8547093 Япония (C1.C09K 19/42) 1985; *Chem.Abstr.*, **103**, 14659d (1985)
29. Пат. 6032757 [8532757] Япония (C1.C07C 105/00) 1985; *Chem.Abstr.*, **103**, 71042w (1985)
30. А.В.Буланова, М.С.Вигдергауз, Л.С.Лазарева. А.с. СССР 1330552 (G01N30/02) 1987; *Бюл. изобрет.*, **30**, 199 (1987); *Chem.Abstr.*, **107**, 228137p (1987)
31. H.E.Bigelow. *Chem.Rev.*, **9**, 117 (1931)
32. S.R.Sandlers, W.Karo. In *Organic functional group preparations*. V.I. Acad.Press., New York, 1968
33. J.W.Timberlake, J.C.Stowell. In *The Chemistry of Hydrazo, Azo and Azoxy Groups* (Ed. S.Patai), Intersci., New York, 1975. P. 1
34. В.Н.Яндовский, Б.В.Гидаспов, И.В.Целинский. *Успехи химии*, **50**, 296 (1981)
35. В.Н.Яндовский, Б.В.Гидаспов, И.В.Целинский. *Успехи химии*, **49**, 449 (1980)
36. A.Risaliti, A.Monti. *Gazz.chim.ital.*, **91**, 299 (1961)
37. A.Risaliti. *Gazz.chim.ital.*, **93**, 585 (1963)
38. N.A.Johnson, E.S.Gould. *J.Org.Chem.*, **39**, 407 (1974)
39. R.E.Rondeau, M.A.Berwick, R.N.Steppel, M.R.Serve. *J.Am.Chem.Soc.*, **94**, 1096 (1972)
40. U.Hang, J.Pelzung, H.Usbeck. *Pharmazie*, **24**, 442 (1969)
41. M.A.Berwick, R.E.Rondeau. *J.Org.Chem.*, **37**, 2409 (1972)
42. N.Novak, K.A.Martin, J.L.Heinrich, K.M.Peet, L.K.Mohler. *J.Org.Chem.*, **55**, 3023 (1990)
43. B.T.Newbold. *J.Org.Chem.*, **27**, 3919 (1962)
44. Б.М.Болотин, Л.К.Тарыгина, Р.В.Попонова, Д.Е.Остромысленский. *Журн.орг.химии*, **11**, 782 (1975)
45. С.С.Мочалов, А.Н.Федотов, В.Ю.Плоткин, Ю.С.Шабаров. *Журн.орг.химии*, **16**, 612 (1980)
46. А.Н.Федотов, И.Н.Шишкина, С.С.Мочалов. *Журн.орг.химии*, **23**, 112 (1987)
47. N.Boden, R.Bushby, L.D.Clark. *J.Chem.Soc. Perkin Trans. Pt I*, 543 (1983)
48. E.Buncel, S.R.Keum, M.Cygler, K.J.Varughese, G.I.Birnbaum. *Canad.J.Chem.*, **62**, 1628 (1984)
49. Г.П.Шарнин, Б.И.Бузыкин. *Журн.орг.химии*, **4**, 1622 (1968)
50. Г.П.Шарнин, Б.И.Бузыкин. *Журн.орг.химии*, **6**, 1476 (1970)
51. C.J.Byrne, D.Christoforou, D.A.R.Happer, M.P.Hartshorn. *J.Chem.Soc. Perkin Trans. Pt II*, 147 (1988)
52. E.T.McBee, G.W.Calundann, C.J.Morton. *J.Org.Chem.*, **37**, 3140 (1972)
53. R.E.Banks, J.M.Farhat, R.Fields, R.G.Pritchard, M.M.Salen. *J.Fluorine Chem.*, **28**, 325 (1985)
54. A.O.Miller, G.G.Furin. *J.Fluorine Chem.*, **36**, 247 (1987)
55. В.М.Дзюмко, К.А.Дунаевская. *Журн.орг.химии*, **31**, 3385 (1961)
56. J.P.Freeman. *J.Org.Chem.*, **28**, 2508 (1963)
57. J.N.Brough, B.Lythgoe, P.Waterhouse. *J.Chem.Soc.*, 4069 (1954)
58. V.Mortarini, A.Serafino, E.Menziani, A.Gasco. *Gazz.chim.ital.*, **106**, 1107 (1976)
59. V.Mortarini, M.A.Bianco, A.Gasco. *Chim.Ind. (Milan)*, **59**, 385 (1977); *Chem.Abstr.*, **87**, 200967d (1977)
60. V.Mortarini, G.Rua, A.Gasco, M.A.Bianco, A.Sanfilippo. *Eur.-J.Med.Chem.-Chim.Ther.*, **12**, 59 (1977)
61. Пат. 7626844 Япония (C1. C07C 125/08) 1976. *Chem.Abstr.*, **85**, 94106 (1976)
62. H.Umezawa, T.Takeuchi, H.Yimuma. *J.Antibiot.*, **28**, 37 (1975)
63. R.Fruttero, A.Gasco, C.Tironi, G.Schioppacassi. *Eur.-J.Med.-Chem.-Chim.Ther.*, **17**, 482 (1982)

64. V.Mortarini, R.Calvino, A.Gasco, B.Ferrarotti. *Eur.J.Med.Chem.-Chim.Ther.*, **15**, 475 (1980)
65. T.Mitsuhashi, O.Simamura. *J.Chem.Soc.B.*, 705 (1970)
66. B.T.Gillis, M.P.LaMontagne. *J.Org.Chem.*, **33**, 762 (1968)
67. B.T.Gillis, K.F.Schimmel. *J.Org.Chem.*, **32**, 2865 (1967)
68. B.T.Gillis, J.D.Hagarty. *J.Org.Chem.*, **32**, 95 (1967)
69. B.Fugmann, W.Steglich. *Angew.Chem.*, **96**, 71 (1984)
70. R.A.Moss, M.J.Landon. *Tetrahedron Lett.*, 3897 (1969)
71. R.A.Moss, M.J.Landon, K.M.Luchter, A.Mamontov. *J.Am.-Chem.Soc.*, **94**, 4392 (1972)
72. R.A.Moss, G.M.Love. *Tetrahedron Lett.*, 4701 (1973)
73. R.A.Moss, G.M.Love. *J.Am.Chem.Soc.*, **95**, 3070 (1973)
74. R.A.Moss, T.B.K.Lee. *J.Chem.Soc. Perkin.Trans. Pt I*, 2778 (1973)
75. R.A.Moss, M.Matsuo. *J.Am.Chem.Soc.*, **99**, 1643 (1977)
76. C.S.Cooper, A.L.Peyton, R.J.Weinkam. *J.Org.Chem.*, **48**, 4116 (1983)
77. J.A.Kepler, G.F.Taylor. *J.Org.Chem.*, **52**, 453 (1987)
78. J.E.Saavedra. *J.Org.Chem.*, **55**, 6373 (1990)
79. D.J.Northington, W.M.Jones. *J.Org.Chem.*, **37**, 693 (1972)
80. R.A.Moss. *Account.Chem.Res.*, **7**, 421 (1974)
81. J.Ehrlich, L.E.Anderson, G.L.Coffey. *Antibiot.Chemother.*, **4**, 338 (1954)
82. R.A.Moss, C.E.Powell. *J.Am.Chem.Soc.*, **98**, 283 (1976)
83. M.Okubo, T.Takahashi, K.Koga. *Bull.Chem.Soc.Japan*, **56**, 199 (1983)
84. M.Okubo, K.Koga. *Bull.Chem.Soc.Japan*, **56**, 203 (1983)
85. M.Okubo, Y.Inatomi, N.Taniguchi, K.Inamura. *Bull.Chem.Soc.-Japan*, **61**, 3581 (1988)
86. M.Okubo, K.Matsuo, A.Yamauchi. *Bull.Chem.Soc.Japan*, **62**, 915 (1989)
87. M.Okubo, T.Nakashima, H.Shiku. *Bull.Chem.Soc.Japan*, **62**, 1621 (1989)
88. Пат. 60184245/85184245 Япония (C1.G03C1/72) 1985; *Chem.Abstr.*, **104**, 120172v (1986)
89. M.Okubo, K.Asao, H.Hyakutake. *Bull.Chem.Soc.Japan*, **60**, 3781 (1987)
90. M.Okubo, C.Sugimori, M.Tokisada, T.Tsutsumi. *Bull.Chem.Soc.-Japan*, **59**, 1644 (1986)
91. T.Tsutsumi, M.Okubo, N.Yasuoka, Y.Katsube. *Bull.Chem.Soc.-Japan*, **61**, 237 (1988)
92. M.Okubo, H.Aratani, T.Gondo, K.Koga. *Bull.Chem.Soc.Japan*, **56**, 788 (1983)
93. Пат. 58201757/83201757 Япония (C1.C07C 113/04) 1983; *Chem.Abstr.*, **100**, 191555a (1984)
94. Э.Т.Апасов, А.В.Калинин, Ю.А.Стреленко, В.А.Тартаковский. *Изв.АН СССР. Сер.хим.*, 2873 (1988)
95. В.Я.Починок. В кн. *Триазены*. Изд-во Киев. гос. ун-та, Киев, 1968
96. L.Hoesch, B.Koppel. *Helv.chim.acta.*, **64**, 864 (1981)
97. Ю.П.Арцыбашева, Б.В.Иоффе. *Журн.орг.химии*, **18**, 1802 (1982)
98. О.А.Лукьянов, Г.А.Смирнов, А.М.Васильев. *Изв.АН СССР. Сер.хим.*, 2155 (1990)
99. T.E.Stevens, J.P.Freeman. *J.Org.Chem.*, **29**, 2279 (1964)
100. S.F.Reed. *J.Org.Chem.*, **32**, 3869 (1967)
101. I.G.Aston, D.M.Jankins. *Nature*, **167**, 863 (1951)
102. В.А.Гинсбург, Л.Л.Мартынова, Н.Ф.Привезенцева, З.А.Бучек. *Журн.общ.химии*, **38**, 2505 (1968)
103. С.А.Амитина, Л.Б.Володарский. *Химия гетероцикл. соединений*, 131 (1973)
104. K.G.Taylor, S.R.Isaac, M.S.Clark. *J.Org.Chem.*, **41**, 1135 (1976)
105. О.А.Лукьянов, Ю.Б.Саламонов, С.И.Жеребятёв, Ю.А.Стреленко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1110 (1989)
106. Y.Ogata, M.Tsuchida, Y.Takagi. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3397 (1957)
107. G.A.Russell, E.J.Geels. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 122 (1965)
108. G.A.Russell, E.J.Geels, F.J.Smentowski, K.Y.Chang, J.Reynolds, G.Kaupp. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3821 (1967)
109. R.Konaka, K.Kuruma, S.Terebe. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1801 (1968)
110. И.Л.Кнунянц, Ю.А.Сизов, О.В.Ухаров. *Успехи химии*, **52**, 976 (1983)
111. V.Nelson, P.Kovacic. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 312 (1975)
112. V.Nelson, Serianz, P.Kovacic. *J. Org. Chem.*, **41**, 1751 (1976)
113. F.R.Sullivan, E.Luck, P.Kovacic. *J. Org. Chem.*, **39**, 2967 (1974)
114. R.C.Zawalski, P.Kovacic. *J. Org. Chem.*, **44**, 2130 (1979)
115. О.А.Лукьянов, Ю.Б.Саламонов, А.Г.Басс, Ю.А.Стреленко, Н.Ф.Карпенко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 352 (1990)
116. R.Calvino, R.Fruttero, A.Gasco. *J. Antibiot.*, **39**, 864 (1986)
117. К.И.Пашкевич, Г.Л.Русинов, И.Е.Филатов, Ю.В.Куликов. *Азотсодержащие гетероциклы. IV Всесоюз. конф. по химии азотсодержащих гетероцикл. соединений (Тез. докл.)*, Ново-сибирск, 1987. С. 120
118. W.G.Le Noble, W.S.Chang. *Synthesis*, 106 (1973)
119. А.М.Чураков, Е.Л.Гончарова, С.Л.Иоффе, Ю.А.Стреленко, В.А.Тартаковский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 953 (1990)
120. W.L.Farrar, J.M.Gulland. *J. Chem. Soc.*, 368 (1944)
121. T.E.Stevens. *J. Org. Chem.*, **33**, 855 (1968)
122. R.Fruttero, C.Tironi, R.Calvino. *Pharmazie*, **43**, 551 (1988)
123. А.В.Фокин, В.И.Зимин, Ю.Н.Студнев, М.А.Понсов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 719 (1970)
124. K.Baum. *J. Org. Chem.*, **34**, 2049 (1969)
125. А.В.Фокин, В.И.Зимин, Ю.Н.Студнев, В.Ф.Коротков. *Журн. орг. химии*, **6**, 880 (1970)
126. K.Baum. *J. Org. Chem.*, **35**, 2844 (1970)
127. J.W.Frazer, B.E.Holder, E.F.Worden. *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **24**, 45 (1962)
128. А.Н.Медведев, К.Н.Смирнов, С.С.Дубов, В.А.Гинсбург. *Журн. общ. химии*, **38**, 2462 (1968)
129. J.W.Frazer, V.L.Duval. *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **25**, 1066 (1963)
130. Р.А.Беккер, Б.Л.Дяткин, И.Л.Кнунянц. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1060 (1967)
131. И.Л.Кнунянц, Б.Л.Дяткин, Р.А.Беккер. *Докл. АН СССР*, **170**, 337 (1966)
132. А.В.Фокин, В.И.Зимин, Ю.Н.Студнев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 975 (1969)
133. А.В.Фокин, Ю.Н.Студнев, М.А.Понсов. *Журн. общ. химии*, **38**, 1903 (1968)
134. H.M.Mardsen, J.M.Shreeve. *J. Inorg. Chem.*, **23**, 3654 (1984)
135. Г.Г.Москаленко, В.Ф.Седова, В.П.Мамаев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 702 (1987)
136. Л.М.Миронович, В.К.Промоненков, С.Е.Богусевич. *Химия гетероцикл. соединений*, 833 (1987)
137. Y.M.Wu, L.Y.Ho, C.H.Cheng. *J. Org. Chem.*, **50**, 392 (1985)
138. D.W.Rangnekar, S.V.Dhamnaskar. *J. Heterocycl. Chem.*, **25**, 1663 (1988)
139. C.C.Schmitt, C.A.Moritz, M.G.Pizzolatti, R.A.Yunes. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **62**, 3684 (1989)
140. Н.Hope, C.B.Shoemaker, D.P.Shoemaker. *J. Org. Chem.*, **50**, 1136 (1985)
141. O.Fisher, L.Wacker. *Chem. Ber.*, **22**, 622 (1889)
142. E.Bamberger, A.Stiegelmann. *Chem. Ber.*, **32**, 3554 (1899)
143. E.Bamberger. *Helv. chim. acta*, **14**, 242 (1931)
144. K.Kano, M.Koga, J.P.Anselme. *Bull. Soc. chim. belg.*, **96**, 137 (1987)
145. J.L.Miesel. Пат. 3989680 США (C1.C07C 107/04) 1976; *Chem. Abstr.*, **85**, 20819g (1976)
146. R.M.Moriarty, T.E.Hopkins, J.Prakash, B.K.Vaid, R.K.Vaid. *Synth. Commun.*, **20**, 2353 (1990)
147. L.Hoesch. *Helv. chim. acta*, **64**, 890 (1981)
148. Ю.П.Арцыбашева, И.В.Суворова, Б.В.Иоффе. *Журн. орган. химии*, **17**, 435 (1981)
149. J.Wrobel, V.Nelson, J.Sumiejski, P.Kovacic. *J. Org. Chem.*, **44**, 2345 (1979)
150. F.A.Carey, L.J.Hayes. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7613 (1970)
151. Ю.П.Арцыбашева, Б.В.Иоффе. *Журн. орг. химии*, **23**, 1168 (1987)
152. R.Fruttero, G.Mulatero, R.Calvino, A.Gasco. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 323 (1984)
153. R.Fruttero, R.Calvino, A.Distilo, A.Gasco, I.Galatulas, R.Bossa. *Pharmazie*, **43**, 499 (1988)
154. D.H.R.Barton, G.Lamotte, W.B.Motherwell, S.C.Narang. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I*, 2030 (1979)
155. C.Tironi, R.Fruttero, A.Distilo, P.Aresea, R.Bossa, J.Galatulos, M.Ninci. *Anticancer. Research.*, **9**, 609 (1989)
156. С.Г.Злотин, О.В.Прокшиц, О.А.Лукьянов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2668 (1990)

157. С.Г.Злотин, Е.А.Виноградова, А.И.Подгурский, Ю.А.Стреленко, О.А.Лукиянов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1656 (1990)
158. С.Г.Злотин, Н.В.Айрапетова, Е.А.Виноградова, А.И.Подгурский, Ю.А.Стреленко, О.А.Лукиянов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2821 (1990)
159. О.А.Лукиянов, Ю.Б.Саламонов, А.Г.Басс, Ю.А.Стреленко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 109 (1991)
160. С.Г.Злотин, О.В.Прокшиц, Н.Ф.Карпенко, О.А.Лукиянов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1679 (1990)
161. S.Zlotin, M.Scharashkina, Yu.Strelenko, O.Luk'yanov. *Mendeleev Commun.*, 49 (1991)
162. *Nitrenes* (Ed. W.Lwowski), Wiley Intersci., New York, 1970
163. М.А.Кузнецов, Б.В.Июффе. *Успехи химии*, **58**, 1271 (1989)
164. М.А.Кузнецов. *Успехи химии*, **48**, 1054 (1979)
165. В.Н.Яндовский, А.Д.Мишарев, И.В.Целинский, Е.Ю.Добродумова, У.Траоре. *Журн. орг. химии*, **16**, 292 (1980)
166. В.Н.Яндовский, А.Д.Мишарев, И.В.Целинский, У.Траоре. *Журн. орг. химии*, **14**, 2505 (1978)
167. M.V.George, R.W.Kierstead, G.F.Wright. *Canad. J. Chem.*, **37**, 679 (1959)
168. О.А.Лукиянов, Т.И.Жигулева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1422 (1982)
169. A.H.Lamberton, N.M.Yusuf. *J. Chem. Soc.*, 397 (1969)
170. И.Н.Зюзин, Д.Б.Лемперт. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 831 (1985)
171. Г.А.Марченко, О.Г.Яковлева, В.З.Латынова, Л.Н.Пунегова, Д.А.Семанов, В.В.Черевин, Ю.М.Каргин, И.В.Целинский. *Журн. орг. химии*, **24**, 1585 (1988)
172. В.Н.Яндовский, Е.Ю.Добродумова, И.В.Целинский, У.Траоре. *Журн. орг. химии*, **14**, 2461 (1978)
173. В.Н.Яндовский, Е.Ю.Добродумова, И.В.Целинский, А.Д.Мишарев, У.Траоре. *Журн. орг. химии*, **16**, 284 (1980)
174. И.Н.Зюзин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2626 (1985)
175. В.Н.Яндовский, Б.В.Гидаспов, И.В.Целинский. *Докл. АН СССР*, **289**, 381 (1986)
176. В.Н.Яндовский, Б.В.Гидаспов, И.В.Целинский, В.С.Кузнецов. *Журн. орг. химии*, **23**, 10 (1987)
177. В.Н.Яндовский, Б.В.Гидаспов, И.В.Целинский. *Докл. АН СССР*, **289**, 120 (1986)
178. В.Н.Яндовский, Г.М.Фролова, И.В.Целинский. *Журн. орг. химии*, **18**, 503 (1982)
179. В.Н.Яндовский, В.С.Кузнецов, И.В.Целинский, Г.М.Фролова. *Журн. орг. химии*, **18**, 508 (1982)
180. В.Н.Яндовский, Т.И.Дошечкина, И.В.Целинский, В.С.Кузнецов. *Журн. орг. химии*, **19**, 489 (1983)
181. T.E.Stevens. *J. Org. Chem.*, **29**, 311 (1964)
182. E.H.White, C.P.Lewis, M.A.Ribi, T.J.Ryan. *J. Org. Chem.*, **46**, 552 (1981)
183. J.P.Freeman, L.D.Littwitz. *J. Org. Chem.*, **35**, 3107 (1970)
184. G.A.Olah, R.Herges, K.Laali, G.A.Segal. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2054 (1986)
185. В.Н.Яндовский, У.Траоре, В.С.Завгородний. *Журн. общ. химии*, **48**, 708 (1978)
186. W.Reuther, P.Raff, E.H.Pommer, H.P.Heidenreich. Пат. 2633452 ФРГ (C1.C07F 7/22) 1978; *Chem. Abstr.*, **88**, 191061v (1978)
187. Л.О.Атовмян, Н.И.Головина, И.Н.Зюзин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1309 (1987)
188. В.Н.Яндовский, Е.Ю.Добродумова, И.В.Целинский. *Журн. орг. химии*, **16**, 933 (1980)
189. Г.А.Марченко, Л.Ф.Чертанова, М.Ю.Антипин, Ю.Т.Стручков, Л.Н.Пунегова. *Докл. АН СССР*, **294**, 1169 (1987)
190. Г.А.Марченко, О.Г.Яковлева, В.З.Латынова, Л.Н.Пунегова, В.В.Черевин, Ю.М.Каргин, И.В.Целинский. *Журн. орг. химии*, **25**, 2040 (1989)
191. E.M.Y.Quinga, Y.Bieker, M.P.Dziobak, G.D.Mendenhall. *J. Org. Chem.*, **54**, 2769 (1989)
192. M.N.Hughes. *Quantum. Rev. Chem. Soc.*, **22**, 1 (1968)
193. P.Bruck, A.H.Lamberton. *J. Chem. Soc.*, 3997 (1955)
194. P.Bruck, A.H.Lamberton. *J. Chem. Soc.*, 4198 (1957)
195. B.Unterhalt, D.Thamer. *Synthesis*, 302 (1973)
196. B.Unterhalt, D.Thamer. *Arch. Pharm.*, **307**, 731 (1974)
197. M.J.Gillibrand, A.H.Lamberton. *J. Chem. Soc.*, 1883 (1949)
198. О.А.Лукиянов, Н.И.Шлыкова, В.А.Тартаковский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 659 (1976)
199. С.Л.Июффе, Л.М.Леонтьева, Л.М.Макаренкова, А.Л.Блюменфельд, В.Ф.Пятериков, В.А.Тартаковский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1146 (1975)
200. M.S.Ahmad, S.K.Paza. *Indian J. Chem.*, **26B**, 261 (1987)
201. О.А.Лукиянов, А.А.Онищенко, В.П.Горелик, В.А.Тартаковский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1294 (1973)
202. M.A.Ribi, E.H.White. *Helv. chim. acta*, **58**, 120 (1975)
203. A.C.M.Meesters, H.Rueger, K.Rajeswari, M.H.Benn. *Canad. J. Chem.*, **59**, 264 (1981)
204. T.Takashi, A.Heihachiro, H.Hirishi, I.Hiroshi. *Chem. Pharm. Bull.*, **26**, 2205 (1978)
205. B.M.Aebischer, H.W.Hanssen, A.T.Vasella. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. Pt I*, 2139 (1982)
206. A.B.Bulacinski, B.Nay, E.F.V.Schriren, H.Suschnitzky. *Chem. Ind.*, 746 (1975)
207. A.B.Bulacinski, E.F.V.Schriren, H.Suschnitzky. *Tetrahedron Lett.*, 3577 (1975)
208. L.C.Behr. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3672 (1954)
209. L.C.Behr, E.G.Alley, O.Levand. *J. Org. Chem.*, **27**, 65 (1962)
210. М.С.Вигдергауз, Г.В.Дмитриева, Л.А.Онучак, Г.В.Сеницкая. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 197 (1988)
211. Г.С.Федченко, М.С.Вигдергауз, Т.М.Лестева. *Завод. лаб.*, **54**, 22 (1988)
212. В.И.Пахомова, М.С.Вигдергауз. *Завод. лаб.*, **51**, 17 (1985)
213. R.E.McLeay. Пат. 4228069 USA (C1.C07C 107/02) 1980; *Chem. Abstr.*, **94**, 66734q (1981)
214. W.J.McGahren, M.P.Kunstmman. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1587 (1970)
215. W.J.McGahren, M.P.Kunstmman. *J. Org. Chem.*, **37**, 902 (1972)
216. Пат. 7771444 Япония (C1.C07C 125/08) 1977; *Chem. Abstr.*, **87**, 167770j (1977)
217. E.Gadoni, A.Miglietta, A.Olivero, L.Gabriel. *Biochem. Pharmacol.*, **38**, 1121 (1989); *Chem. Abstr.*, **110**, 205096x (1989)
218. A.Miglietta, E.Gadoni, A.Olivero, L.Gabriel, R.Calvino. *Med. Sci. Res.*, **16**, 267 (1988); *Chem. Abstr.*, **109**, 286s (1988)
219. A.Miglietta, A.Olivero, E.Gadoni. *Med. Sci. Res.*, **16**, 471 (1988); *Chem. Abstr.*, **109**, 85819r (1988)
220. K.Hiroyuki, H.Toshiyuki, N.Koushi. *J. Med. Chem.*, **32**, 1098 (1989)
221. J.L.Miesel. Пат. 3962434 США (C1.424-226) 1974; *Chem. Abstr.*, **85**, 56997c (1967)
222. Пат. 2208368 ФРГ (C1.C07C, A61K) 1973; *Chem. Abstr.*, **79**, 146271s (1973)
223. Пат. 2301820 ФРГ (C1.C07C, A61K) 1974; *Chem. Abstr.*, **81**, 104976m (1974)
224. P.B.Stewart, G.J.Possanza, F.G.Hess. *J. Immunology*, **110**, 1180 (1973)
225. A.Kumar, S.K.Mukerjee, S.K.Bhattacharya. *Pharmazie*, **38**, 66 (1983)
226. A.Kumar, S.K.Mukerjee, S.K.Bhattacharya. *Pharm. Res.*, **49**, (1985); *Chem. Abstr.*, **102**, 125427x (1985)
227. A.Kumar, S.K.Mukerjee, S.K.Bhattacharya. *Sci. Pharm.*, **51**, 278 (1983); *Chem. Abstr.*, **100**, 120594b (1984)
228. W.W.Wood, T.W.Naisby, A.C.G.Gray. *Eur. Pat. Appl.*, EP 411,716 (C1.C07C291/08) 1991; *Chem. Abstr.*, **115**, 28866d (1991)
229. W.W.Wood, T.W.Naisby, A.C.G.Gray. *Eur. Pat. Appl.*, EP 411,719 (C1.C07C291/08) 1991; *Chem. Abstr.*, **115**, 71092k (1991)
230. A.C.G.Gray, T.W.Naisby, S.J.Turner, T.M.Machin. *Eur. Pat. Appl.*, EP 411,720 (C1.C07C 323/48) 1991; *Chem. Abstr.*, **115**, 71093k (1991)
231. T.Pearson, A.C.G.Gray, T.W.Naisby, W.W.Wood, S.J.Turner, T.M.Machin. *Eur. Pat. Appl.*, EP 371,560 (C1.A01N43/04) 1990; *Chem. Abstr.*, **114**, 23803a (1991)
232. С.Г.Злотин, М.В.Шарашкина, Ю.А.Стреленко, О.А.Лукиянов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1148 (1992)

REGIOSELECTIVE SYNTHESIS OF UNSYMMETRICALLY SUBSTITUTED DIAZENEOXIDES

S.G.Zlotin, O.A.Luk'yanov

N.D.Zelinskii Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences

Leninskii Prospect, 47, 117913 GSP-1, Moscow, Russian Federation, fax (095)135-5328

Regioselective synthesis of unsymmetrically substituted diazeneoxides, containing an azoxy group directly bonded to a carbon, nitrogen, sulfur and phosphorus atoms have been reviewed. Reaction conditions, yields and structure of azoxy-compounds have been tabulated.

Bibliography – 232 references.