

УДК 547.772

Химия N-аминоазиридинов. Часть 1. Методы синтеза.

Канд. хим. наук **Бландов А.Н.** blandov.2015@yandex.ru

Университет ИТМО

Институт холода и биотехнологий

921002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

В настоящее время синтетическая органическая химия уделяет большое внимание напряженным гетероциклическим системам, к которым относятся азиридины и их производные, в частности N-аминоазиридины (NAA), сочетающие в своей структуре азиридиновый и гидразинный фрагмент. Они нашли применение в органическом синтезе и представляют интерес, как потенциально биологически активные вещества. Нами описаны строение и физические свойства NAA, среди которых наиболее примечателен высокий барьер инверсии циклического атома азота, ведущий к его пирамидальной устойчивости. Далее рассмотрены основные подходы к синтезу NAA, включающие синтез из их производных, легко доступных по другим реакциям (как правило, из ацилпроизводных, и чаще всего из N-фталимидаазиридинов (NFA)), синтез в результате замыкания азиридинового цикла и путем создания связи N–N. Нами путем фталимидаазиридинирования и гидразинолиза был получен ряд непредельных NAA и изучены их свойства.

Ключевые слова: N-аминоазиридины (NAA), N-фталимидаазиридины (NFA), фталимидаазиридинирование, гидразинолиз, пирамидальная устойчивость.

The Chemistry of N-aminoaziridines. Part 1. Synthesis methods.

Ph.D **Blandov A.N.** blandov.2015@yandex.ru

University ITMO

Institute of Refrigeration and Biotechnologies

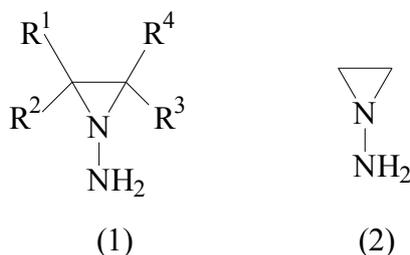
191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9

Now the synthetic organic chemistry pays much attention to small heterocyclic systems which include aziridines and their derivatives, in particular N-aminoaziridines (NAA) combining in the structure fragments of aziridine and hydrazine. They found application in organic synthesis and are of interest, as potentially biologically active agents. We described a structure and physical properties of NAA among which the high barrier of inversion of cyclic atom of the nitrogen, conducting to its pyramidal stability is most remarkable. Further the main approaches to synthesis NAA including synthesis from their derivatives, easily available on other reactions (as a rule, from the acyl derivatives, and most often from N-phthalimidoaziridines (NFA)), synthesis as a result of cyclisation and by creation of bond N–N are considered. We received by a phthalimidoaziridination and hydrazinolysis a number of NAA and their properties are studied.

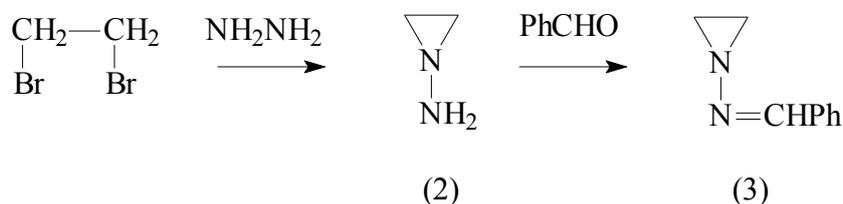
Keywords: N-aminoaziridine (NAA), N-phthalimidoaziridine (NPA), phthalimidoaziridination, hydrazinolysis, pyramidal stability.

N-аминоазиридины (в дальнейшем сокращенно NAA) – соединения с общей формулой (1), содержащие как азиридиновый, так и гидразинный фрагмент. Они представляют интерес как с теоретической точки зрения, так и с точки зрения решения практических синтетических задач и поиска биологически активных веществ. Например, производные азиридинов известны как цитостатики и применяются в онкологии (тиоТЭФ, бензоТЭФ), а многие антибактериальные вещества являются производными гидразина (например, изониазид, используемый в лечении туберкулеза, фурацилин и его аналоги,

применяемые как антисептики). Первым из NAA был получен простейший N-аминоазиридин (2):



Интересно отметить, что первое сообщение о его синтезе появилось еще в 1903 году. Авторы работы [1] утверждали, что в результате следующих реакций им удалось получить сам простейший NAA (2) и его гидразон с бензальдегидом (3):



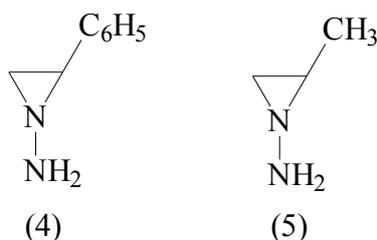
Однако простое сравнение свойств описанного там гидразона (твердое вещество с Т.пл. 208°C) и полученного позднее заведомого гидразона (3), описанного в работе как маслообразная жидкость, дает основания считать, что в работе [2] авторы неправильно произвели структурное отнесение полученных ими веществ (что во времена до открытия спектроскопии ЯМР имело место достаточно часто).

Патенты на методики синтеза NAA (2) [3,4] появились в 50-е годы 20 века в США, однако они были опубликованы лишь в 60-е годы, т.к. простейший NAA (2) рассматривался тогда как перспективное ракетное топливо. В 70-е годы 20 века началось быстрое развитие химии NAA и их производных по аминогруппе – алкилиденовых, алкильных, ацильных и других. Наиболее важны алкилиденовые производные NAA (менее точное название – гидразоны NAA), нашедшие применение в тонком органическом синтезе.

1. Строение и физические свойства N-аминоазиридинов.

Примечательным свойством NAA и их производных является высокий барьер инверсии атома азота азиридинового цикла, связанный с энергетической невыгодностью плоского переходного состояния при инверсии, т.к. это ведет к увеличению углового напряжения в цикле вследствие изменения гибридизации атома азота от sp³- к sp²-состоянию, а его дополнительный рост в случае NAA объясняется увеличением отталкивания неподеленных пар соседних атомов азота в плоском переходном состоянии инверсии. Высокий барьер инверсии азота приводит к пирамидальной устойчивости атома азота кольца (явление редкое и характерное лишь для малых циклов) и исчезновению плоскости симметрии, совпадающей с плоскостью самого азиридинового цикла. В шкале времени спектрометров ЯМР процесс инверсии является медленным, что приводит к неэквивалентности (дастереотопности) протонов, находящихся над и под плоскость кольца.

Для самих NAA определить величину барьера инверсии методом спектроскопии ЯМР не удается, т.к. коалесценции, т.е. слияния сигналов протонов, не наблюдается при нагревании даже до 150°C, а при еще более высоких температурах происходит быстрое термическое разложение NAA [5-8]. Можно лишь утверждать, что барьер инверсии выше 22 ккал/моль [5,6]. Квантовохимический расчет методом MINDO [9] дает значение этого барьера 22,3 ккал/моль для азота кольца и 9,7 ккал/моль для азота аминогруппы.



Для NAA (4) и (5), полученных в работе [10], отмечается существование в виде только одного инвертомера (пространственного изомера, связанного с замедленной инверсией), причем авторы показали, что аминогруппа и заместитель в цикле находятся в транс-положении друг к другу. Барьер вращения аминогруппы, рассчитанный в работе [11] расширенным методом Хюккеля, составляет 9,5 ккал/моль. Некоторые физические свойства NAA (хроматографические характеристики, константы основности и прочие) и их соотношения также изучались в работах [3,4].

2. Методы синтеза N-аминоазиридинов.

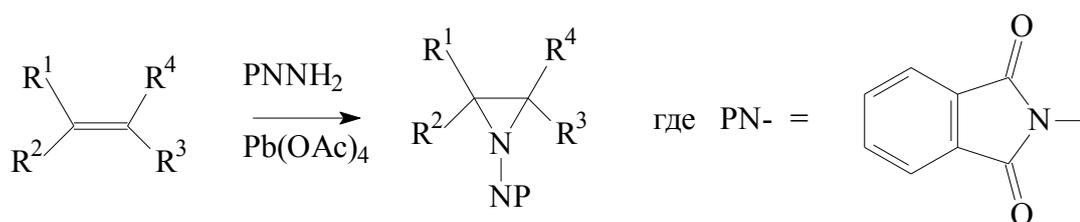
Можно выделить три подхода к синтезу NAA:

1. Из производных N-аминоазиридинов (как правило, из ацилпроизводных);
2. В результате замыкания азиридинового цикла;
3. Путем создания связи N–N.

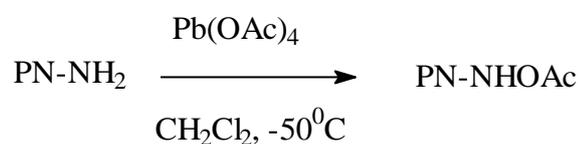
2.1. Синтез NAA из N-ацилпроизводных

Самым распространенным методом синтеза NAA является гидраинолиз N-фталимидоазиридинов (в дальнейшем сокращенно НФА), поскольку эта реакция идет в очень мягких условиях (по сути дела, это вторая стадия синтеза первичных аминов по Габриэлю), а сами НФА обычно легко получают из соответствующих олефинов присоединением фталимидонитреноида (так называемое «фталимидоазиридинирование»).

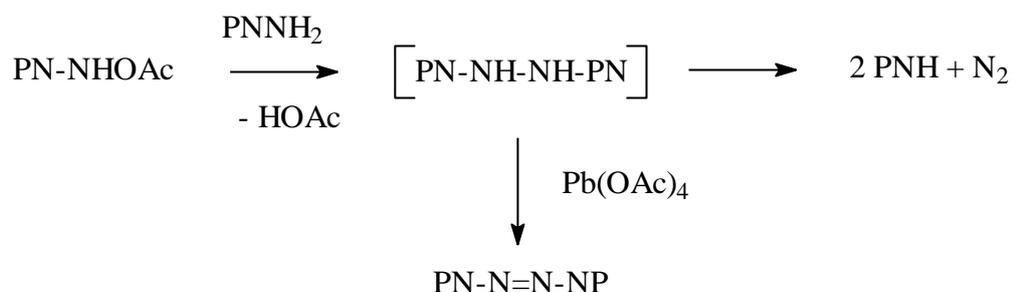
Предполагается, что при окислении N-аминогетероциклов образуется так называемый нитреноид – частица, синтетическим эквивалентом которой является нитрен. Исследован ряд 1,1-дизамещенных гидразинов, которые способны образовывать аминонитреноиды, активные в реакциях присоединения. Наиболее изучены N-аминофталимид (НАФ) и различные N-аминохиназолиноны. В качестве окислителя обычно используют тетраацетат свинца (далее сокращенно ТАС). Присоединение фталимидонитреноида к различным субстратам, содержащим двойную связь C=C, приводит к образованию фталимидоазиридинов. Данный процесс можно представить в виде следующей схемы:



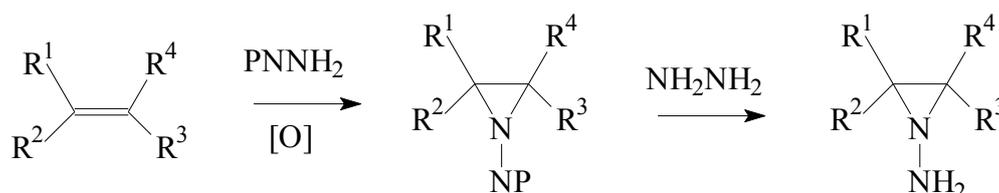
Как оказалось, в реакциях окислительного присоединения N-амино-гетероциклов к непредельным соединениям реакционноспособными интер-медиатами являются соответствующие N-ацетоксипроизводные этих соединений, в том числе был получен достаточно стабильный при -45°C N-ацетокси-аминофталимид, который, по-видимому, и является реальной активной частицей, возникающей при окислении N-аминофталимида тетраацетатом свинца:



Механизм реакции азиридирования с участием N-ацетокси-производных гетероциклов представляет собой согласованное присоединение по двойной связи, напоминающее эпоксицирование алкенов надкислотами. Поэтому конфигурация исходного алкена в таких реакциях всегда сохраняется. В случае малоактивных субстратов основным продуктом реакции оказывается фталимид или бис-фталоилтетразен, получающиеся в результате взаимодействия фталимидонитреноида с исходным N-аминофталимидом:



Таким образом, синтез NAA происходит по следующей общей схеме:



Перечень NAA, успешно синтезированных по этой схеме из весьма разнообразных непредельных соединений, приведен в таблице 1.

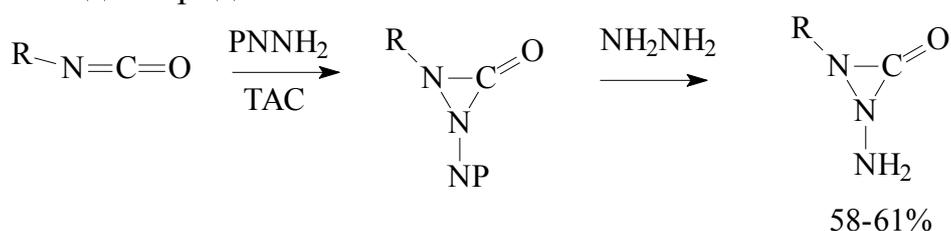
Таблица 1.

Синтез NAA путем гидразиолиза NФА.

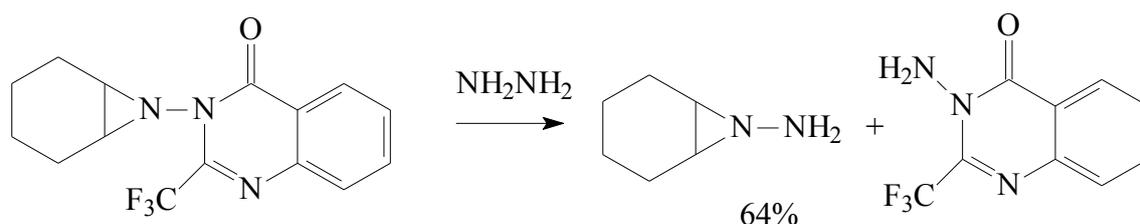
Исходный олефин	Выход на стадии гидразиолиза	Литературная ссылка
2,3-диметилбутен-2	не указан	[12]
цис- и транс-4-метилпентены-2	не указан	[13]
транс-2,5-диметилгексен-3	не указан	[14]
циклогексен	95%	[15]
циклооктен	96%	[16]
циклопентадиен	38%	[17]
циклогексадиен-1,3	76%	[17]
циклогексадиен-1,4	95%	[16]
циклооктадиен-1,5	96%	[16]
норборнадиен	95% из экзо-NФА и 83% из эндо-NФА	[16]
бензонорборнен	94%	[18]
баррелен	80%	[19]
стирол	75%	[15]
аценафтилен	58%	[13]
транс-стильбен	40%	[20]
	94%	[15,21]
цис-стильбен	94%	[15]
Δ^2 -холестен	99%	[18]
2-фенил-1-сульфонилндоп	не указан	[22]

Вместе с тем, значительная часть попыток получения NAA оказалась неудачной из-за малой стабильности последних даже в очень мягких условиях гидразиолиза.

Весьма любопытен аналогичный процесс, который, по утверждению авторов [23], приводит к N-аминодиазиридинонам:

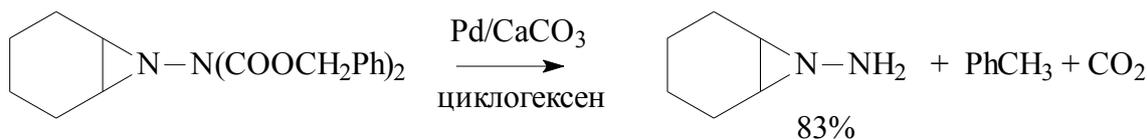


Описан и успешный гидразиолиз более устойчивого к нему оксохиназолинильного фрагмента [24]:

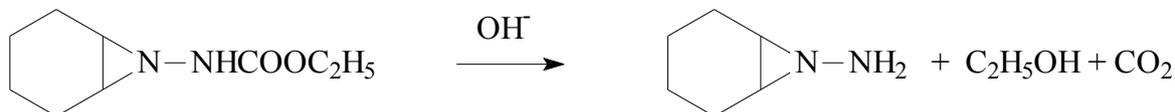


Возможность такой реакции связана, вероятно, с сильным акцепторным характером радикала CF_3 , но даже и в этом случае требуется нагревание при 120°C , что резко ограничивает его применение в синтезе малостабильных NAA.

В работе [25] описан синтез NAA из диацилпроизводного путем гидрирования:



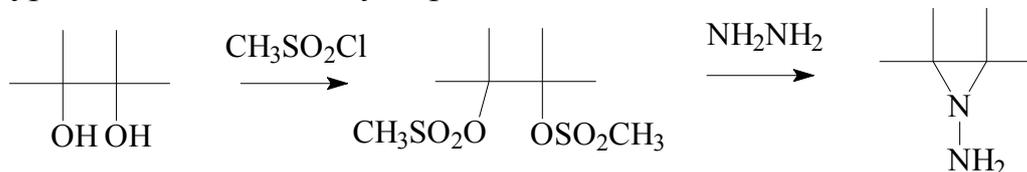
При этом исходные соединения получены из циклогексена азиридинованием по аналогии с NФА. В [26] тот же NAA синтезирован гидролизом моноацилпроизводного:



Сходный гидролиз моноацилпроизводного NAA адамантанового ряда, но в кислой среде, проведен в [12]. Однако, следует отметить, что получение моно- и диацилпроизводных NAA обычно гораздо более трудоемко, чем синтез соответствующих NФА, поэтому практическое значение последних примеров невелико.

2.2. Синтез NAA путем замыкания азиридинового цикла.

В принципе, образование азиридинового цикла может происходить в результате замыкания как связей C–N, так и связи C–C. Однако до сих пор описаны лишь превращения, включающие образование обеих связей C–N, как правило, последовательно. В этой группе методов синтеза NAA основным является гидролиз димезилатов (эфиров метансульфо кислоты), при котором образование новых связей C–N происходит с обращением конфигурации обоих атомов углерода:



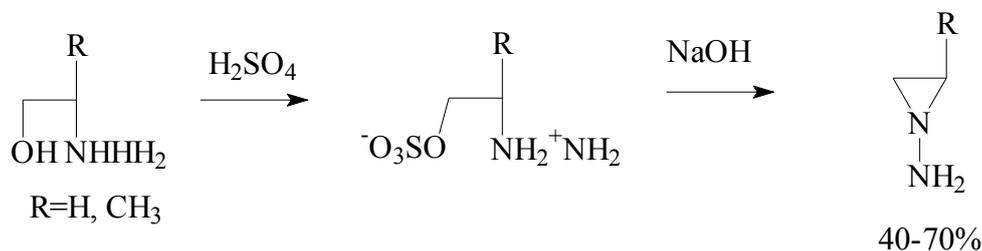
Исходными соединениями являются соответствующие гликоли, и иногда этот способ оказывается удобнее, чем гидразиолиз NФА (в случае простейших NAA, производных сахаров и т.д.). NAA, полученные этим методом, приводятся в таблице 2.

Таблица 2.

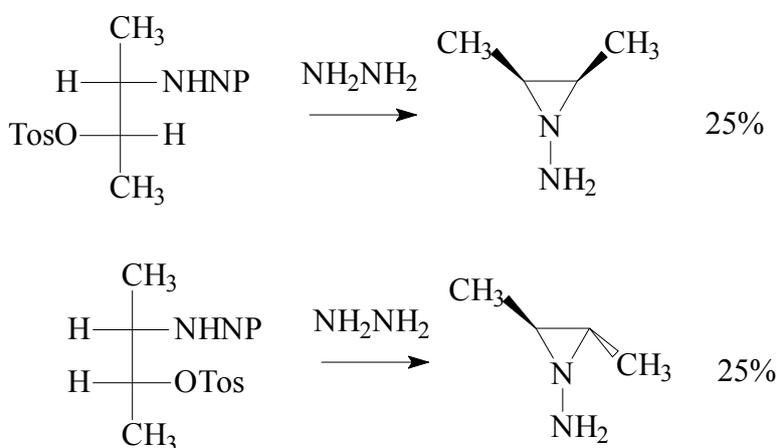
Синтез NAA путем гидразиолиза димезилатов.

N-аминоазиридины	Выход на стадии гидразиолиза	Литературная ссылка
транс-2,3-диметил-1-аминоазиридин	99%	[15]
цис-2,3-диметил-1-аминоазиридин	55%	[15]
2-фенил-1-аминоазиридин	39%	[15,21]
Цис-2,3-дифенил-1-аминоазиридин	32%	[20]
NAA, производные сахаров – идозы, талозы и маннозы	54-86%	[27,28]

Кроме гидразиолиза димезилатов используется также синтез по Венкери, в котором исходят из гидразиноспиртов [3,4,29,30]:

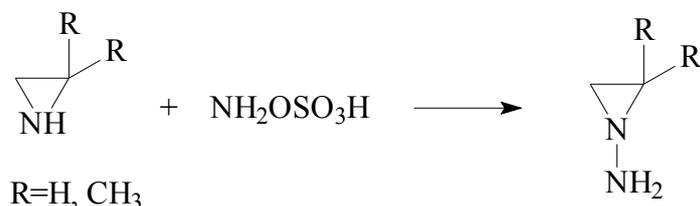


Похожим образом были получены изомерные 2,3-диметилзамещенные NAA из тозилатов (эфиров пара-толуолсульфокислоты) в [31]:



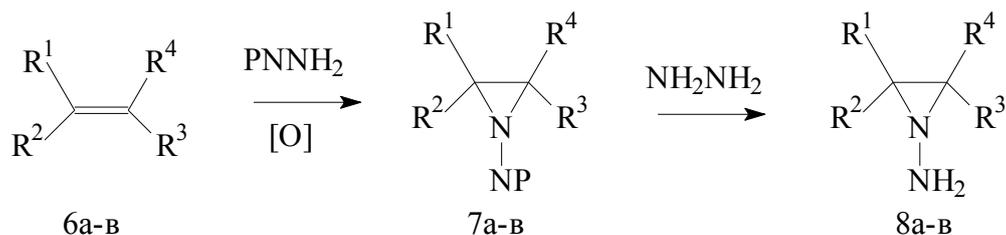
2.3. Синтез NAA аминированием азиридинов.

Примеров таких реакций известно мало и перспективы их реального применения сомнительны. Описано аминирование гидроксил-амин-О-сульфокислотой незамещенного и 2,2-диметилзамещенного азиридинов [5], а также 2-метилазиридина [29]:



3. Синтез непердельных производных NAA

Нами проведен синтез ряда непердельных NФА и NAA, в которых присутствуют тройные связи (как видно из таблицы 1, такие NAA ранее не были описаны и представляли интерес с точки зрения их строения, устойчивости и химического поведения).

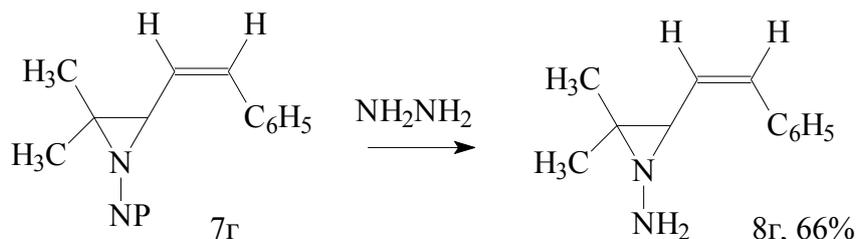


а: $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{H}$, $R^4 = -\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$, выход (8а) 69%.

б: $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$, $R^4 = -\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$, выход (7б) 18%, (8б) 77%.

в: $R^1 = R^4 = \text{H}$, $R^2=R^3 = -\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$, выход (7в) 25%, (8в) 42%.

Спектральные данные впервые полученных соединений приведены в таблицах 3,4, а соединения (6а-в) и (7а) были ранее описаны и их синтез осуществлен по методикам работ [32-34]. Кроме того, нами осуществлен и первый синтез НАА (8г) с цис-двойной связью, не включенной в цикл, однако исходный НФА (7г) получен не путем фталимидазиридинирования, а путем реакции частичного гидрирования тройной связи соединения (7а), описанной нами ранее в статье [35]:



Все впервые полученные соединения, кроме (8а), содержали лишь один комплект сигналов в спектрах ЯМР, т.е. существовали в виде одного более устойчивого инвертомера, вероятно, анти по положению аминной или фталимидной группы и неопредельного заместителя. Лишь соединение (8а) с наименее объемной ацетиленовой связью представляло собой смесь син- и анти-инвертомеров ~ 1:2. Сходная ситуация наблюдается и для фталимидазиридина (7а), ранее описанного в литературе [32].

4. Экспериментальная часть.

Спектры ПМР и ЯМР ^{13}C сняты на спектрометре Bruker AC-200 (200 и 50,3 МГц соответственно) в растворах в дейтерохлороформе с использованием в качестве внутреннего стандарта для ПМР — сигнала остаточного хлороформа ($\delta=7.26$ м.д.), для ^{13}C — сигнала растворителя ($\delta=77.00$ м.д.). Элементные анализы соединений выполнены на С,Н,Н-анализаторе HP-185В фирмы Hewlett—Packard. Препаративные разделения проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле L 40/100 мкм. Чистоту полученных соединений контролировали с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системах различной полярности.

4.1. Синтез исходных и вспомогательных веществ.

Исходные енины (6а,б) также получены по литературным методикам [32,33]. Ен-диин (6в), как и его транс-изомер, получены по следующей видоизмененной методике. К смеси 416 мг латализатора $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ и 8,2 мл цис-1,2-дихлоэтилена в 50 мл абсолютного эфира в атмосфере азота при перемешивании при комнатной температуре прибавляют в течение 15 мин реактив Йочича, полученный 4-часовым кипячением смеси 250 ммоль $EtMgBr$ и 228 ммоль фенилацетилена (смесь после кипячения оставляют стоять на ночь). Затем смесь кипятят 16 ч, разлагают разбавленной сояльной кислотой при охлаждении ледяной водой, промывают эфирный слой водой и содой, сушат поташом и упаривают. Остаток разделяют методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент – пентан. Помимо исходного фенилацетилена и дифенилдиацетилена (20%) получено 10% транс-ендиина и 6% цис-ендиина (6в). Т. пл. и спектры ПМР обоих изомеров соответствуют литературным данным [34]. Фталимидазиридин (7г) получен нами путем частичного гидрирования (7а), полученного по методике [32], водородом на палладиевом катализаторе в метилацетате при комнатной температуре с использованием 10% избытка водорода с выходом 53%, методика описана нами ранее в статье [34].

4.2. Общая методика окислительного фталимидазиридинирования .

К раствору 4,5 ммоль соответствующего углеводорода в 50 мл хлористого метилена добавляют 1,5 г поташа и после охлаждения смесью лед-соль в течение 15-20 мин небольшими порциями при перемешивании магнитной мешалкой присыпают сухую смесь 3 ммоль N-аминофталимида и 3 ммоль тетраацетата свинца. Затем перемешивают при охлаждении еще 30 мин, фильтруют через силикагель, промывают осадок на фильтре хлористым метиленом до обесцвечивания фильтрата и упаривают. Остаток промывают 2 раза горячим гексаном для удаления исходных углеводородов. В случае малоактивных субстратов (6б,в) добавляют небольшое количество хлороформа, фильтруют раствор от побочно образующегося фталимида и снова упаривают. Остаток перекристаллизовывают из спирта. Полученные продукты представляют собой желтые кристаллы, Т.пл. для (7б) 123-124°C, для (7в) 167-169°C (с разложением). Спектры ПМР и ЯМР ^{13}C впервые полученных соединений приведены в таблицах 3 и 4.

4.3. Общая методика гидразинолиза фталимидазиридинов.

Навеску фталимидазиридина 400мг смешивают с 5 мл спирта и 5 мл гидразингидрата и перемешивают при комнатной температуре с помощью магнитной мешалки 30-45 мин до образования гомогенного раствора. Затем смесь выливают в 20 мл воды и экстрагируют 3 раза по 10 мл эфира, эфирные экстракты 2 раза промывают водой, сушат поташом и упаривают в вакууме. Продукты представляют собой бесцветные маслообразные

жидкости, неустойчивые при хранении при комнатной температуре. Спектры ПМР и ЯМР ^{13}C полученных соединений приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3.

Спектры ПМР, δ , м.д. (J, Гц)

№	Инвер-томер	Доля, %	Азиридиновые про-тоны	Фенил (C_6H_5)	Фталоил (NP) или NH_2	Прочие группы
7б	Анти	>98%	2.58 дд (2.3 и 7.5), 2.60 дд (2.3 и 5.5), 2.84 квинтет (5.9)	7.15–7.45 м	7.60–7.80 м (NP)	2.77 дд (6.4 и 17.3), 3.20 дд (4.2 и 17.3) – группа CH_2
7в	Анти	>98%	3.72 с	7.22–7.35 м (6H), 7.46–7.55 м (4H)	7.68–7.85 м (NP)	–
8а	Анти	65%	2.13 с	7.22–7.48 м	3.38 шс (NH_2)	1.22 с, 1.30 с, 1.42 с (2CH_3)
	Син	35%	2.53 с			
8б	Анти	>98%	1.61 д (7.1), 1.82 д (4.6), 1.90 квинтет (6.0)	7.22–7.53 м	3.58 шс (NH_2)	2.53 дд (5.4 и 17.5), 2.60 дд (5.6 и 17.5) – группа CH_2
8в	Анти	>98%	2.72 с	7.20–7.55 м	3.92 шс (NH_2)	–
8г	Анти	>98%	2.31 д (7.7)	7.20–7.37 м	3.70 шс (NH_2)	1.12 с и 1.44 с (2CH_3), 5.48 дд (7.7 и 11.7) и 6.61 д (11.7) ($\text{CH}=\text{CH}$)

Таблица 4.

Спектры ЯМР ^{13}C анти-инвертомеров, δ , м.д.

№	Фталоильные атомы C				Фенильные атомы C				$\text{C}_{\text{азир}}$	C=C, C \equiv C	CH_2 , CH_3
	C=O	C ^a	C ^b	C ^c	C ⁱ	C ^o	C ^m	C ^p			
7б	164.9	130.1	122.9	133.9	134.1	131.6	128.0	127.8	37.1, 40.7	82.6, 84.2	22.0
7в	164.4	129.9	123.3	134.3	122.1	132.1	128.1	128.6	39.3	82.2, 85.2	–
8а	–	–	–	–	122.7	131.4	127.9	128.1	43.9, 46.1	82.6, 85.9	16.2, 21.9
8б	–	–	–	–	123.3	131.4	128.0	127.6	41.4, 37.0	81.6, 85.9	22.2
8в	–	–	–	–	122.5	131.9	128.1	128.5	40.0	83.7, 84.1	–
8г	–	–	–	–	136.9	128.1	128.5	128.5	46.2, 53.3	126.9, 132.2	17.3, 21.6

Список литературы

1. *Stolle R.* Über die Einwirkung von Hydrzinhydrat auf Äthylenbromid // J. Prakt. Chem.– 1903.– [2].– Bd 67, N 3.– S. 143-144.
2. *Гиллер С.Ф., Еремеев А.В., Лудак М.Ю., Холодников В.А.* Химия этиленимина. VI. N,N-этиленгидразоны кетонов // Хим. Гетероцикл. Соед.– 1970.– № 4.– С. 472-474.
3. *Graefe A.F.* N-Aminoethylenimine // US Patent 3,173,910 March 16, 1965 Appl July 29, 1953; 2 pp.
4. *Horvitz D.* Ethylenhydrazine // US Patent 3,210,396 Oct 5, 1965 Appl. Sept 5, 1956 and Nov 20, 1958; 2 pp.
5. *Brois S.J.* Stable nitrogen pyramids. III. N-Aminoaziridines // Tetr. Lett.– 1968.– N 57.– P. 5997-6000.
6. *Brois S.J.* Nitrogen inversion in aziridines // Trans. N. Y. Acad. Sci.– 1969.– [2].– Vol. 31, N 8.– P. 931-950.
7. *Paulsen H., Greve W.* Hydrazin-Reaktionen. X. Untersuchungen an inversionisomeren 1-Chlor und 1-Amino-aziridinen. Abhängigkeit der $^1\text{H}-\text{C}-^{14}\text{N}$ -Kopplung von der Konformation des freien Elektronenpaares // Chem. Ber.– 1970.– Bd. 103, N 2.– S. 486-495.
8. *Еремеев А.В., Калвиньш Э.Э.* Термолиз транс-2-метил-1-аминоазиридина // Хим. Гетероцикл. Соед.– 1976.– № 6.– С. 857.
9. *Dewar M.J.S., Shanshal M.* Inversion barriers by the MINDO method // J. Am. Chem. Soc.– 1969.– Vol. 91, N 13.– P. 3654-3655.
10. *Гиллер С.А., Лиупиньш Э.Э., Еремеев А.В., Калвиньш И.Я., Холодников В.А., Пестунович В.А.* Конфигурация 2-замещенных 1-аминоэтилениминов // Хим. Гетероцикл. Соед.– 1975.– № 10.– С. 1337-1558.
11. *Кривошей И.В., Слета Л.А., Шварц Ю.В.* Квантовохимическое изучение продуктов взаимодействия в системе этилен – гидразин // Теор. и Эксп. Химия.– 1974.– Т. 10, Вып. 5.– С. 675-678.
12. *Hogenkamp D.J., Greene F.D.* Synthesis and decomposition of two cyclic (four-ring) azo compounds (Δ^1 -1,2-diazetines) // J. Org. Chem.– 1993.– Vol. 58, N 20.– P. 5393-5399.
13. *Carpino L.A., Padykula R.E., Lee S.N., Han G.J., Kirkley R.K.* Thermolysis of 7-(acylamino)-7-azabenzonorborenes and 1-(acylamino)aziridines. Generation and trapping of monosubstituted azamines // J. Org. Chem.– 1988.– Vol. 53, N 26.– P. 6047-6053.
14. *Augeri D.J., Chamberlin A.R.* N-aminoaziridinylhydrazones: highly diastereoselective alkylation without chelation, and a syn-directing effect // Tetr. Lett.– 1994.– Vol. 35, N 31.– P. 5599-5602.
15. *Felix D., Müller R.K., Horn U., Joos R., Schreiber J., Eschenmoser A.* α,β -Epoxyketon-Alkinon-Fragmentierung II: Pyrolytischer Zerfall der Hydrazone aus α,β -Epoxyketonen und N-Aminoaziridinen // Helv. Chim. Acta.– 1972.– Bd. 55, N 4.– S. 1276-1319.
16. *Hoesch L., Dreiding A.S., Egger N.* Reaktionen von Aziridinonitrenen: Herstellung von policyclischen Bisaziridinen und von 1,2-Bisaziridinodiazenen // Helv. Chim. Acta.– 1978.– Bd. 61, N 2.– S. 795-814.
17. *Hoesch L., Dreiding A.S.* Umlagerungen bityklischen 2-Vinylaziridine // Chimia.– 1972.– Bd. 26, N 12.– S. 629-632.
18. *Zbiral E., Keschman E.* Simulierung von Azidonium-Zwischenstufen durch Umsetzen von (Aziridin-1-yl-amino)triphenylphosphoniumsalzen mit Aethylnitrit // Lieb. Ann. Chem.– 1772.– Bd. 758.– S. 72-83.

19. *Preuss T.* Zur Chemie heterologer Homobarrelene: Diss.– Hamburg, 1983.
20. *Carpino L.A., Kirkley R.K.* Stereochemistry of the oxidation of cis- and trans-1-amino-2,3-diphenylaziridines // *J. Am. Chem. Soc.*– 1970.– Vol. 92, N 6.– P. 1784-1786.
21. *Müller R.K., Joos R., Felix D., Schreiber J., Wintner C., Eschenmoser A.* Preparation of N-aminoaziridines: trans-1-amino-2,3-diphenylaziridine, 1-amino-2-phenylaziridine and 1-amino-2-phenylaziridinium acetate // *Org. Synth.*– 1976.– vol. 55.– p. 114-121.
22. *Kumar P.R.* Addition of phthalimidonitrene to tetrasubstituted cyclopentadienones // *Indian J. Chem.*– 1985.– Vol. 24B, N 2.– P. 141-143.
23. *Kumar P.R.* Addition of phthalimidonitrene to isocyanates: a facile synthesis of diazo compounds // *Indian J. Chem.*– 1985.– Vol. 24B, N 6.– P. 678-679.
24. *Atkinson R.S., Coogan M.P., Cornell C.L.* 3-Acetoxyamino-2-trifluoromethylquinazolin-4(3H)one as an aziridinating agent for alkenes // *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*– 1993.– N 15.– P. 1215–1216.
25. *Milcent R., Guevrekian–Soghomoniantz M., Barbier G.* Synthesis of new N-aminoaziridine derivatives by the addition of bis(benzyloxycarbonyl)aminonitrene to olefins // *J. Heterocycl. Chem.*– 1986.– Vol. 23, N 6.– P. 1845-1848.
26. *Felix D., Schreiber J., Piers K., Horn U., Eschenmoser A.* Eine neue Version der Epoxyketon-Alkinon-Fragmentierung: Thermischer Zerfall der Hydrazone aus β -Epoxy-carbonyl-Verbindungen und N-Aminoaziridinen // *Helv. Chim. Acta.*– 1968.– Bd. 51, N 6.– S. 1461–1465.
27. *Pulsen H., Stoye D.* Darstellung von N-Aminoaziridinen und Umlagerungen zu Hexulose-hydrazonen // *Angew. Chem.*– 1968.– Bd. 80, N 3.– S. 120–121.
28. *Pulsen H., Stoye D.* Hydrazin-Reaktionen. IV. Nachbargruppenreaktion der Hydridingruppe. Darstellung und Reaktionen von N-Aminoaziridino-Zuckern // *Chem. Ber.*– 1969.– Bd. 102, N 3.– S. 820–833.
29. *Гиллер С.А., Еремеев А.В., Лудак М.Ю., Пестунович В.А., Лиетиньш Э.Э., Калвиньш И.Я.* Химия этиленimina. VII. Пирамидальная устойчивость производных N-аминоэтиленimina // *Хим. Гетероцикл. Соед.*– 1971.– № 1.– С. 45–48.
30. *Потехин А.А., Шевченко С.М.* Кольчато-цепная таутомерия замещенных гидразонов. 18. Синтез 2-гидразино-1-протпантиола и структура его алкилиденовых производных // *Хим. Гетероцикл. Соед.*– 1981.– № 10.– С. 1355–1362.
31. *Egli M., Hoesch L., Dreiding A.S.* β -Funktionalisierte Hydrazine aus N-Phthalimidoaziridinen und ihre hydrogenolytische N–N-Spaltung zu Aminen // *Helv. Chim. Acta.*– 1985.– Bd. 68, N 1.– S. 220–230.
32. *Кузнецов М.А., Семеновский В.В., Белов В.Н., Гиндин В.А.* Взаимодействие фталидонитрена с фенилбутенинами // *Хим. Гетероцикл. Соед.*– 1989.– № 2.– С. 173–179.
33. *Danehy J.P., Killian D.B., Nieuwland J.A.* The Reaction of Allyl Bromide with Acetylenic Grignard Reagents // *J. Am. Chem. Soc.*– 1936.– Vol. 58, N 4.– P. 611-612.
34. *Vollhardt K.P.C., Winn L.S.* Stereospecific syntheses of cis- and trans-1,6-bistrimethylsilylhex-3-ene-1,5-diyne // *Tetr. Lett.*– 1985.– Vol. 26, N 6.– P. 709-712.
35. *Белов В.Н., Бландов А.Н., Кузнецов М.А., Гиндин В.А.* Частичное гидрирование 2-алкинил-1-фталимидазиридинов // *Журн. Общ. Химии.*– 1994.– Т. 64, вып. 12.– С. 2021-2025.