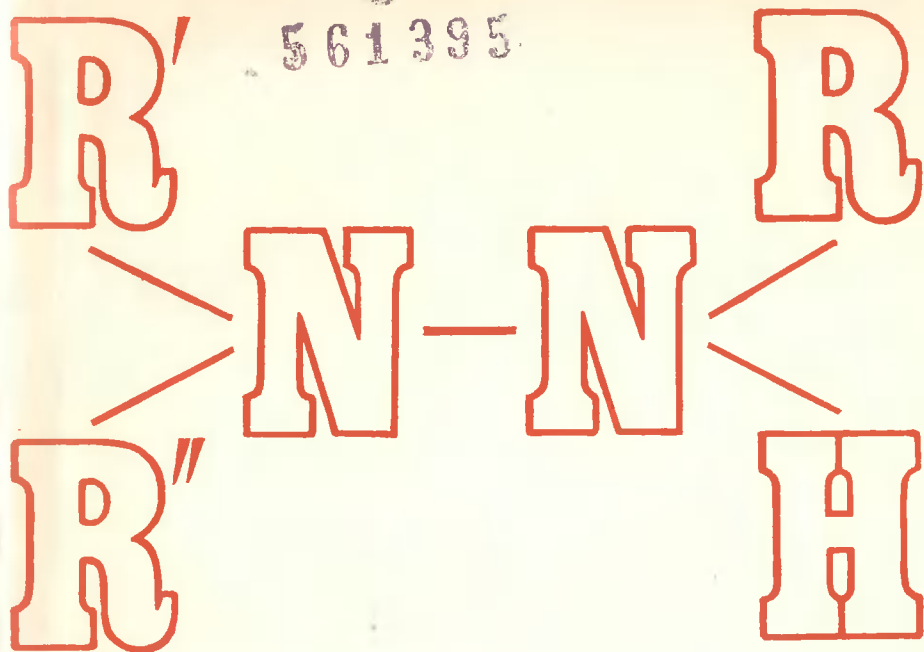


561395



Б. В. Иосифе
М. А. Кузнецов
А. А. Потехин

**ХИМИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ
ПРОИЗВОДНЫХ
ГИДРАЗИНА**

347.388

И75

**Б. В. Иоффе,
М. А. Кузнецов, А. А. Потехин**

ХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРАЗИНА

561395

Гонимельская
областная библиотека
им. В. И. Ленина

Ленинград
"Химия"

Ленинградское отделение
1979

КНИГОХРАНЕНИЯ

Иоффе Б.В., Кузнецов М.А., Потехин А.А.

Химия органических производных гидразина. Под ред. Б.В.Иоффе. — Л.: "Химия", 1978. — 224 с., ил.

Монография содержит сводку новейших данных о строении, синтезе и свойствах предельных и непредельных гидразинов алифатического ряда, бифункциональных производных гидразина и солей диазения. Особое внимание уделяется проблемам электронного строения и стереохимии, связанным с наличием неподеленных электронных пар. Специальная глава посвящена реакционноспособным промежуточным частицам — аминонитренам, играющим большую роль в реакциях гидразинов и их производных.

Книга предназначена для химиков и инженеров, работающих в области производства, применения и исследования производных гидразина, а также — для преподавателей, аспирантов и студентов университетов, химико-технологических и химико-фармацевтических институтов.

224 стр., 8 рис., 6 табл., список литературы 436 ссылок.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Производные гидразина стали известны в прошлом веке: гидразобензол был открыт А.В.Гофманом в 1863 г., фенилгидразин и простейшие диалкилгидразины получены Э. Фишером в 1875 г., а сам гидразин синтезирован Т. Курциусом только в 1887 г. Столетняя история изучения и использования этих соединений оказалась тесно связанной с поразительными достижениями современной науки, техники и практической медицины. Весьма популярные лекарственные препараты на основе фенилгидразина производились уже в начале нашего века, а в последние десятилетия применение соединений гидразина обеспечило выдающиеся успехи в лечении психических заболеваний и туберкулеза. Производные гидразина активно изучаются теперь в связи с проблемами онкологии, генетики, сельского хозяйства и технологий синтетических материалов. Но главным фактором, определившим стремительное развитие и современное состояние химии гидразина, оказались уникальные значения термодинамических и кинетических параметров реакций окисления простейших гидразинов. Благодаря этим особенностям, гидразин и его простейшие производные стали одними из важнейших горючих, применяемых в современной ракетной технике. При сжигании диметилгидразина в кислороде может быть получена наибольшая для жидких реактивных топлив такого типа удельная тяга. Весьма эффективными являются самовоспламеняющиеся топливные пары из гидразинов и азотной кислоты или четырехоксида азота. Горючее на основе гидразинов применяется и в мощных двигателях всех ступеней гигантских ракет-носителей, и в двигателях систем маневрирования космических кораблей. Именно с помощью двигателей, работавших на диметилгидразине, были произведены посадка и взлет лунной кабины системы "Аполлон" при исторической высадке человека на Луну.

Ценные препараты, 30-40 лет тому назад вырабатывавшиеся в ничтожных масштабах как редкие лабораторные реактивы, стали продуктами многотоннажного производства и стои-

мость их настолько понизилась, что открылись широкие возможности изыскания новых путей использования как сырья для самых разнообразных нужд народного хозяйства. Стимулированное этими обстоятельствами ускоренное развитие химии гидразина не нашло пока адекватного отражения в учебной литературе, отставание которой в данной области особенно заметно. Учебники органической химии, следуя сложившейся еще в конце прошлого века традиции, уделяют внимание преимущественно гидразинам ароматического ряда (фенилгидразину, гидразобензолу) и гидразонам. При этом на первом плане все еще оказываются в значительной мере утратившие свою актуальность аналитические аспекты реакций арилгидразинов с карбонильными соединениями и, в частности, углеводами. Современная химия органических производных гидразина существенно отличается от традиционной и характеризуется перемещением сферы практического применения и теоретических интересов в область простейших алифатических и гетероциклических соединений, реакционноспособных промежуточных частиц с незавершенными электронными оболочками, тонких структурных эффектов, связанных с неподеленными парами p -электронов, их взаимодействием между собой и соседними π -связями.

Эти современные тенденции и интересы требуют обобщения и систематизации обильной новой информации, рассеянной во множестве научных журналов. Авторы попытались хотя бы частично выполнить такую работу и написать краткое введение в современную химию органических производных гидразина.

Интерес к производным гидразина и родственными им соединениям привел к столь значительному увеличению числа публикаций и расширению пределов этой области химии, что становится актуальным вопрос о границах самого понятия "химия органических производных гидразина". Формулировка совершенно строгого и однозначного определения содержания этого термина по-видимому невозможна, и, во всяком случае, затруднительна. Структурной особенностью гидразина, определяющей его специфические свойства, является простая связь азот-азот, присутствие которой предполагается и у соединений, рассматриваемых как производные гидразина. Однако, благодаря наличию у азота неподеленных электронных пар, способных при определенных условиях принимать участие в формировании связи со смежными атомами, кратность связи азот-азот многих производных гидразина су-

фактически выше, чем в самом гидразине. С другой стороны соединения с двойными и тройными связями азот-азот (азо- и диазогруппами) не относят к производным гидразина. Таким образом, производные гидразина можно определить, как соединения, содержащие группировки N_2 с кратностью связи азот-азот менее двух. Предлагаемое определение охватывает весьма широкий круг соединений и включает ряд веществ, обычно не причислявшихся к производным гидразина (нитрозамины $>N-NO$, нитрамины $>N-NO_2$, многие азотистые гетероциклы и др.). Далеко идущие аналогии свойств и структуры, а также тесные генетические связи этих соединений с гидразином и его простейшими традиционными производными делают такое истолкование термина "производные гидразина" достаточно оправданным и целесообразным. В этом расширенном значении понятие "производные гидразина" и будет употребляться в данной монографии.

Однако, при жестко ограниченном объеме книги включение в нее сведений о многих типах производных неизбежно привело бы к поверхностному и неполному описанию. Мы предпочли выбрать для более подробного изложения несколько наиболее актуальных и недостаточно освещенных в литературе тем, с учетом уже имеющихся на русском языке специальных монографий и обзоров. По этой причине в новой книге не рассматриваются производные карбонильных соединений и кислот, а также ароматические, гетероциклические, полимерные и некоторые другие производные гидразина. В конце книги помещен перечень основных монографий, справочных изданий и обзоров по химии гидразина. Список ограничен последними двумя десятилетиями, не претендует на полноту и составлен для удобства начинающих углубленное изучение предмета. При этом надо иметь в виду, что весьма значительная часть современных исследований в области производных гидразина вообще не публикуется в открытой печати именно вследствие их актуальности и практического значения.

Предлагаемая вниманию читателей книга несомненно не свободна от пробелов и недостатков, обусловленных рядом причин объективного и субъективного характера. Отчетливо сознавая несовершенство книги, авторы все же надеются, что она принесет пользу преподавателям, студентам и исследователям, интересующимся этой перспективной об-

ластью органической химии. Книга может оказаться полезной также инженерам, техникам и медицинским работникам, имеющим дело с промышленным синтезом и применением производных гидразина.

В монографии нашли отражение результаты исследований, проводившихся на кафедре органической химии Ленинградского университета на протяжении более двадцати лет.

Существенную помощь в подготовке текста к печати оказали кандидаты химических наук Ю.П.Арцыбашева, Л.М.Кузнецова, В.А.Исидоров, а также П.С.Лобанов.

ГЛАВА ПЕРВАЯ

СТРУКТУРА ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРАЗИНА

Важнейшей особенностью гидразина и его производных, специфически отражающейся на электронной и пространственной структуре, физико-химических свойствах и реакционной способности, является наличие двух вицинальных неподеленных пар (НП) электронов у атомов азота гидразинового фрагмента. Взаимодействие неподеленных пар друг с другом ($p-p$ -взаимодействие) играет особенно существенную роль в ряду насыщенных гидразинов. Оно оказывается связанным, прежде всего, с взаимной пространственной ориентацией орбиталей НП, то есть с диэдральным углом между ними. Следовательно, располагая методами оценки степени взаимодействия НП, можно, в принципе, оценить и диэдральный угол, другими словами, установить наиболее заселенную конформацию производного гидразина. Однако взаимодействие НП оказывает влияние не только на относительную стабильность той или иной конформации гидразина. С ним связана также динамика перехода одной конформации в другую.

Этот переход может осуществляться двумя путями — либо в результате внутреннего вращения по связи азот — азот, либо в результате инверсии атомов азота. Конечный итог внутреннего вращения или инверсии может быть одинаков, так что оба эти процесса, которые не должны быть обязательно связанными друг с другом, в ряде случаев оказываются трудно различимыми. Здесь следует отметить, что величина и форма барьеров конформационных переходов также связаны со степенью взаимодействия НП атомов азота.

В случае ненасыщенных производных гидразина возникает еще одна проблема, связанная на этот раз с взаимодействием НП с соседними π -орбиталями — проблемой $p-\pi$ сопряжения. Вопрос о $p-\pi$ сопряжении приобретает большое значение при обсуждении структуры таких классов соединений, как гидразоны, энгидразины, гидразиды кислот и т.д.

Весьма важным аспектом взаимодействия вицинальных электронных пар надо также считать малую энергию диссоциации связи азот – азот. Следствием этого является возможность разрыва связи между атомами азота и разрушения гидразинной группировки в сравнительно мягких условиях. С другой стороны, если при некоторых реакциях или электронном ударе возникает дефицит внешних электронов у одного из атомов азота, то присутствие соседней неподеленной пары электронов открывает возможность упрочнения связи азот – азот и появления таких характерных для химии гидразинов реакционноспособных частиц, как аминонитрены, диазениевые катионы и ион-радикалы, не склонные к фрагментации по этой связи.

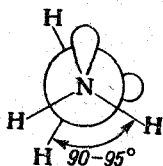
В целом анализ электронного и пространственного строения производных гидразина представляет собой весьма сложную задачу. В настоящее время центральное место в исследовании структуры производных гидразина занимает спектроскопия ЯМР, хотя широко используются и другие методы исследования (УФ- и колебательная спектроскопия, метод дипольных моментов). Особый интерес представляют результаты, полученные в последние годы методом фотоэлектронной спектроскопии.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОСТЕЙШИХ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРАЗИНА

Объем структурных данных по простейшим производным гидразина сравнительно невелик. Для самого гидразина в газовой фазе методами колебательной спектроскопии [1] и дифракции электронов [2] определено следующее строение (в скобках указана погрешность определения в единицах последнего разряда):

	[1]	[2]	[4]
$r_{N-N}, \text{\AA}$	1,453 (5)	1,449 (4)	1,446
$r_{N-H}, \text{\AA}$	1,020-1,026	1,022 (6)	1,016
$\angle NNH, ^\circ$	112,0-112,5	112 (1,5)	108,85

Оба атома азота в молекуле гидразина имеют пирамидальную конфигурацию [1, 2]. По данным колебательной спектроскопии [3] молекула N_2H_4 – существует в *gauche*-форме с равновесным торсионным углом $90 - 95^\circ$.



Согласие двух независимых определений вполне удовлетворительное, и последующие работы не внесли в эти числа никаких существенных изменений (для сравнения приведены последние результаты [4]). Конформация N_2H_4 сейчас считается надежно установленной, при этом в различных статьях для торсионного угла приводятся значения от 88 до 95° ($88,05^\circ$ [4]).

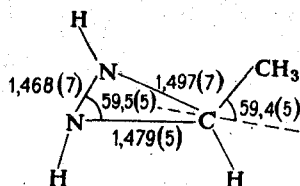
Утверждали, что данные рентгеноструктурного анализа кристаллического гидразина лучше всего соответствуют ожидаемым для полностью заслоненной *цис*-конформации, однако позднее отмечено, что ИК-спектры кристаллов N_2H_4 (и N_2D_4) согласуются только с молекулярной симметрией C_2 , что исключает *цис*- (и *транс*-) конформацию [5].

Структура замещенных гидразинов исследована лишь в единичных работах. Для обоих диметилгидразинов методом дифракции электронов найдены: $r_{N-N} = 1,45$ (3), $r_{C-N} = 1,47$ (3), $\angle CNN = 110$ (4) [6]. При этом данные для 1,2-диметилгидразина исключают *цис*-расположение метильных групп. В тетраис (трифторметил) гидразине [7] длина связи азот-азот уменьшается до $1,402$ (20); при этом атомы азота имеют почти плоскую конфигурацию [$\angle CNC = 121,2$ (15), $\angle NNC = 119,0$ (15)], т.е. их гибридизация близка к sp^2 , что, по крайней мере частично, объясняет укорочение связи $N-N$. Торсионный угол здесь составляет $\sim 88^\circ$.

Связь $N-N$ в катионе гидразиния $N_2H_5^+$ имеет длину $1,45 - 1,46$, практически такую же, как в свободном основании. Конформация катиона может быть как заторможенной [8], так и заслоненной [9] и, вероятно, определяется видом аниона, т.е. строением кристаллической решетки соответствующей соли. Дикатион $N_2H_6^{2+}$, подобно этану, имеет основную заторможенную конформацию. Связь $N-N$ в нем укорочена - так для сульфата гидразина $[N_2H_6]^{2+}SO_4^{2-}$ она определена методом дифракции электронов в $1,426$ (3), а рентгенографически в $1,418$ (2) [10].

Простейшим из исследованных диазиридинов - циклических гидразинов с сильно напряженным трехчленным кольцом - является 3-метилдиазиридин, строение которого установлено

методом дифракции электронов [11]. В нем трехчленный цикл представляет почти равносторонний треугольник; длина связи азот-азот по сравнению с ациклическими гидразинами несколько увеличена, а два атома Н-Н находятся по разные стороны плоскости кольца:



2. ДАННЫЕ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Квантовые расчеты равновесной геометрии сложных молекул, их теплот образования и электронной структуры в настоящее время возможны лишь в рамках полуэмпирических методов, основанных на приближении Поппла. Из них наиболее хорошо разработаны и часто применяются методы семейств ППДП и ЧПДП [12, 13], однако оказывается, что все они в любой параметризации принципиально непригодны для описания соединений, имеющих НП на гибридных атомных орбиталях (АО) соседних атомов, и в частности производных гидразина [12-15].

Такое, весьма категоричное, заключение вполне обосновано и следует прежде всего из сравнения результатов полуэмпирических расчетов с экспериментом. В рамках полуэмпирических методов не удается воспроизвести с разумной точностью ни экспериментальные теплоты образования, ни равновесную геометрию соединений, имеющих НП на соседних атомах, а иногда и просто соединений с НП. Например, метод МЧПДП/2 дает для аммиака плоскую структуру; как МЧПДП/2, так и МЧПДП/3 на ~ 85 кДж/моль (~ 20 ккал/моль) завышают энергию образования гидразина и предсказывают для связи N-N длину $1,31 \text{ \AA}$ - на $0,14 \text{ \AA}$ меньше экспериментальной [13]. По мнению Дьюара [12, 13], предложившего и проверившего большинство из перечисленных выше методов расчета, эти ошибки связаны с тем, что в приближениях типа ППДП и ЧПДП пренебрегают двухцентровыми кулоновскими интегралами, включающими одноцентровое перекрывание. Это, в сущности, означает пренебрежение элект-

тростатическими эффектами, связанными с полярностью НП, занимающих гибридные АО, и для соединений с вицинальными НП, в частности, для производных гидразина, приводит к серьезным ошибкам.

Из всех полуэмпирических методов, основанных на приближении Попла, одноцентровое перекрывание учитывают только в приближении ПДДП [12]. Однако метод ПДДП гораздо более громоздок и трудоемок чем перечисленные выше, его параметры не подвергали тщательной оптимизации, число работ, выполненных с его помощью, невелико и поэтому говорить о надежности получаемых результатов пока трудно [14, 15].

Построение с помощью полуэмпирических методов потенциальных поверхностей не слишком надежно даже для простейших производных углеводородов. Особенно это заметно в конформационных расчетах, где результаты, полученные такими методами, зачастую даже качественно не согласуются с экспериментом [16, 17]. Причин несоответствия можно найти много, но по меньшей мере одна из них, общая для всех полуэмпирических методов, носит принципиальный характер. Дело в том, что почти всегда параметры полуэмпирических методов подбирают так, чтобы результаты расчетов наилучшим образом воспроизводили те или иные свойства (в частности, энергию образования) молекул, находящихся в равновесной конфигурации и, часто, саму равновесную конфигурацию (редким исключением является специальная параметризация метода ПДДП/2 для расчета барьеров инверсии [18]). Однако при построении потенциальной поверхности все расчеты, кроме одной точки, проводят для неравновесных конфигураций, и нет никакой гарантии того, что параметры, годные для основного состояния, позволят адекватно описать искаженную молекулу. Ошибки полуэмпирических методов должны еще более усугубляться в случае производных гидразина, где они неспособны правильно описать даже равновесную конфигурацию. Поэтому не приходится удивляться, что в применении к конформационному анализу этих соединений, в частности, при определении равновесной конформации и потенциала вращения по связи N—N в самом гидразине и его простейших производных, методы типа ПДДП и ЧПДП (не говоря уже об еще более грубом РМХ) дают на редкость пестрые и противоречивые результаты, сильно разнящиеся как между собой, так и с экспериментальными данными [14, 15]

[Palai, c. 1017 - 1095]. Иногда отмечавшееся "хорошее

совпадение" данных полуэмпирических расчетов с экспериментом для производных гидразина является не более чем случайностью — предсказательной силой эти результаты не обладают и принципиально не могут.

Поэтому сейчас в применении к производным гидразина на долю полуэмпирических методов остался лишь очень узкий круг задач, связанных с интерпретацией УФ- и фотоэлектронных (ФЭ) спектров. Но и здесь в результате полуэмпирических расчетов часто приходится вводить уже совсем эмпирические поправки, а в некоторых случаях даже после этого получить удовлетворительное согласие с экспериментом так и не удается.

Наиболее обосновано применение к решению перечисленных выше задач неэмпирических (*ab initio*) методов. Уже в приближении Хартри-Фока, несмотря на большую систематическую ошибку при вычислении абсолютных теплот образования, вызванную пренебрежением как релятивистскими эффектами, так и энергией корреляции, эти методы хорошо воспроизводят экспериментальную геометрию и величины барьеров вращения и инверсии, в том числе и для производных гидразина. Объясняется это тем, что, по-видимому, энергия корреляции и релятивистские эффекты практически постоянны для всех конформаций данной молекулы [19], а поскольку барьеры вращения и инверсии являются разностными величинами, то ошибки взаимно гасаются. Помимо этого методы *ab initio* дают надежную информацию об электронной структуре изучаемых соединений, обеспечивают уверенную интерпретацию ФЭ-спектров (Patai с. 1 — 22). Подробную и, вместе с тем, популярную характеристику основных методов неэмпирических расчетов, их "иерархии", а также методики применения можно найти в работах [17, 19, 20].

Расчеты *ab initio* для самого гидразина проводили уже неоднократно [21 — 26]. По критерию минимума полной энергии равновесной конформации (*gosh*-форма) лучшими являются данные Снайдера и Бэша [23] ($E = -111,1261$ а.е.*), полученные на гауссовом базисе, эквивалентном "двойному ζ ". Расчеты дают следующее распределение зарядов: на атомах азота — 0,57, "внутренние" атомы водорода +0,26, "внешние" +0,31. Как и следовало ожидать, верхними заня-

* 1 а.е. (Хартри) = 627,71 ккал/моль = 2626,3 кДж/моль.

тыми молекулярными орбиталями в гидразине являются орбитали, образованные симметричной и антисимметричной комбинациями $2p$ -орбиталей атомов азота. В первом приближении их можно также рассматривать как симметричную (n_+) и антисимметричную (n_-) комбинации гибридных АО неподеленных пар атомов азота.

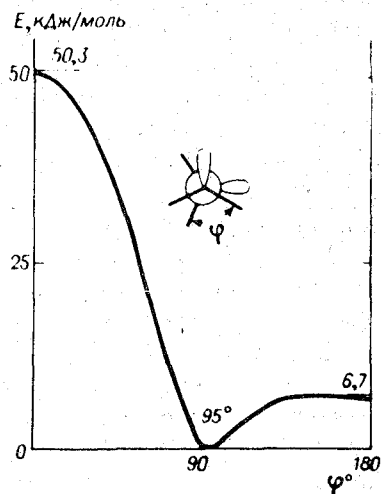


Рис. 1.1. Форма потенциала вращения в N_2H_4 [25].

Определение геометрии равновесной конфигурации молекулы N_2H_4 выполнили на базе STO-3G путем оптимизации полной энергии по всем геометрическим параметрам [24, 25]. Найденные в расчетах значения углов и длин связей практически совпадают с экспериментальными. Для барьера внутреннего вращения по связи N—N все расчеты качественно дают одну и ту же картину, хорошо согласующуюся с экспериментом: энергетическая кривая имеет минимум для торсионного угла $\varphi = 90^\circ + 100^\circ$ и два максимума — *цис*-барьер при 0° и *транс*- около 180° (рис. 1.1). Однако количественные оценки весьма различаются. Наиболее надежны здесь, по-видимому, последние данные Джарви и Раука [25]. Дело в том, что это пока единственные расчеты N_2H_4 с включением в базисный набор функций связи, что во многом эквивалентно введению в базис функций поляризации, существенно необходимых для удовлетворительного описания поляризованных связей N—H. Кроме того, здесь рассчитана потенциальная поверхность гидразина с учетом возможного изменения при вращении валентных углов, а не одно ее сече-

ние по φ , как в остальных работах, выполненных в приближении жесткого вращения, причем оказалось, что при оптимизации валентных углов в каждой рассчитываемой конформации *цис*-барьер сильно уменьшается. В итоге величина *транс*-барьера определена в 6,7 кДж/моль (1,6 ккал/моль), а *цис*-барьера - в 50,3 кДж/моль (12,0 ккал/моль). В этих же работах дана оценка барьера инверсии - согласно расчету инверсия одного атома азота в равновесной конформации N_2H_4 требует 25,5 кДж/моль (6,1 ккал/моль) [25]. Эта величина удовлетворительно согласуется со значением 31,4 кДж/моль (7,5 ккал/моль), найденным при анализе тонкой структуры полос в ИК-спектре гидразина [27].

К сожалению, действительно надежных экспериментальных величин барьеров вращения по связи $N-N$ в гидразинах нет, имеющиеся в литературе значения получены, большей частью, посредством довольно грубых и не всегда обоснованных допущений при численной обработке экспериментальных данных. Так что можно констатировать довольно парадоксальную и пока редкую ситуацию: при качественном согласии расчетных и экспериментальных данных по барьерам вращения вокруг связи $N-N$, первые скорее всего более точны и надежны.

Поэтому здесь имеет смысл привести некоторые выводы, сделанные Джарви и Рауком при анализе полученной ими из расчетов потенциальной поверхности гидразина [25]. Оказывается, что в равновесной конформации рассчитанный барьер инверсии атома азота в гидразине практически равен барьеру инверсии аммиака - рассчитано [25] 25,1 кДж/моль (6,0 ккал/моль), найдено экспериментально 24,1 кДж/моль (5,77 ккал/моль) [28] - и мало зависит от конфигурации второго атома азота. Однако при отклонении от равновесной конформации барьер инверсии существенно меняется и в *анти*-конформере ($\varphi = 180^\circ$) составляет 66,5 кДж/моль (15,9 ккал/моль). В свою очередь, вращение вокруг связи

$N-N$ чувствительно к величинам валентных углов и должно сопровождаться изменением конфигурации атомов азота: при переходе через *транс*-барьер валентные углы уменьшаются на $\sim 4^\circ$ по сравнению с равновесной конформацией - пирамида атомов азота существенно заостряется. Уплотнение пирамиды хотя бы одного атома азота приводит к сближению *цис*- и *транс*-барьеров, в основном, за счет резкого роста последнего. Найденная зависимость барьеров вращения и ин-

версии от геометрии гидразинного фрагмента весьма существенна, и в той мере, в какой результаты расчета N_2H_4 могут быть перенесены на замещенные гидразины, помогает объяснить многие непонятные ранее результаты, например аномально высокие барьеры инверсии в ряду циклических гидразинов.

Интересно также отметить, что по данным Джарви и Раука *транс*-барьер в гидразине в интервале $\varphi = 130 - 180^\circ$ практически плоский и даже имеет очень мелкий минимум при 180° [25]. В тетрафторгидразине согласно расчету [26] *транс*-форма должна быть на $\sim 6,3$ кДж/моль (1,5 ккал/моль) более стабильна чем *гош*-, для которой найдено $\varphi = 64^\circ$. В приближении жесткого вращения для *цис*-барьера рассчитана высота 68,1 кДж/моль (16,3 ккал/моль), а для перехода *транс*-гош - 30,5 кДж/моль (7,3 ккал/моль) [26]. Расчет N_2F_4 хорошо соответствует экспериментальным данным. Так методами спектроскопии ЯМР- ^{19}F , колебательной спектроскопии и дифракций электронов показано, что N_2F_4 во всех трех агрегатных состояниях представляет смесь примерно равных количеств *гош*- и *транс*-конформеров. В газовой фазе методом дифракции электронов найдено 47% *гош*-конформера с торсионным углом $67,1$ ($0,8$) и 53% *транс*-, что соответствует разности энергий *гош*- и *транс*-форм в $\sim 2,2$ кДж/моль ($0,5$ ккал/моль) [29].

Расчеты потенциала вращения по связи $N-N$ в метил- и фторгидразине [22] дают картину, качественно сходную с самим гидразином - минимум потенциальной энергии соответствует *гош*-конформациям (рис. 1.2). Однако в монозамещенных гидразинах две *гош*-формы уже неэквивалентны и устойчивость их вообще говоря различна. По данным расчетов для фторгидразина более выгодна так называемая "внутренняя" *гош*-форма ($\varphi = 280^\circ$), а для метилгидразина - "внешняя" ($\varphi = 95^\circ$), хотя в последнем случае разность энергий двух минимумов составляет всего $0,38$ кДж/моль ($0,09$ ккал/моль). Рассчитанный для метилгидразина барьер вращения качественно хорошо согласуется с кривой, найденной при анализе микроволнового спектра (рис. 1.3). Количественного же совпадения, особенно в величинах барьеров, здесь ждать трудно - грубыми являются как приближение жесткого вращения в расчетах [22], так и пренебрежение возможной инверсией при анализе спектров [30]. К тому же отметим, что другими авторами [31] на основании колеба-

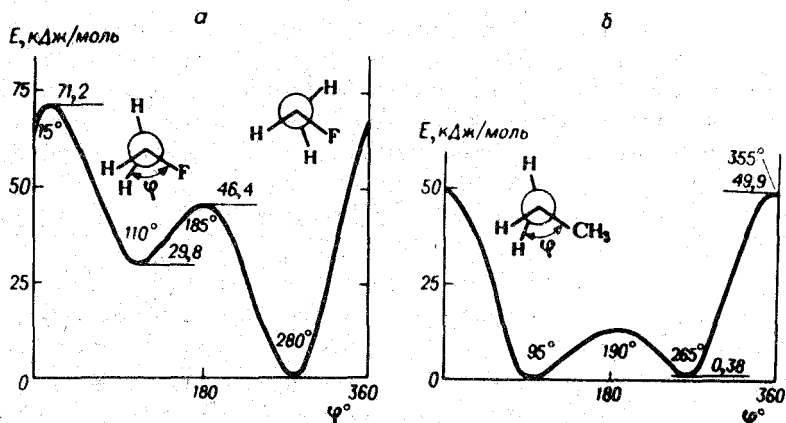


Рис. 1.2. Потенциалы внутреннего вращения в FNHNH_2 (а) и CH_3NHNH_2 (б), рассчитанные в приближении жесткого вращения [22].

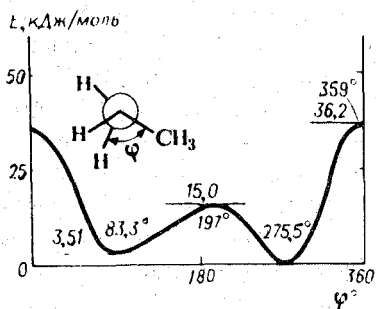
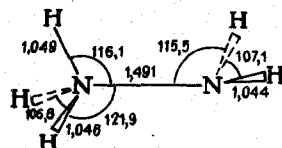


Рис. 1.3. Потенциал внутреннего вращения в CH_3NHNH_2 по данным микроволновой спектроскопии [30].

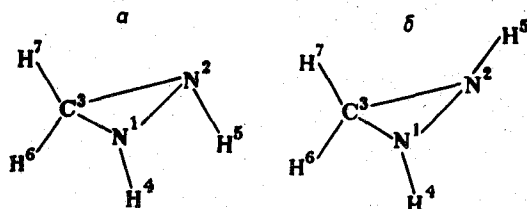
тельных спектров метилгидразина был сделан вывод о преимущественном содержании внешней формы. Правда, есть основания полагать, что из-за некорректной формы торсионного потенциала это утверждение тоже плохо обосновано. Выбор между внутренней и внешней конформациями не удастся также сделать с помощью ФЭ-спектроскопии [32]. Таким образом, хотя еще почти 30 лет тому назад при рассмотрении энтропийных факторов были получены указания на то, что метилгидразин в газовой фазе существует преимущественно во внешней форме, вопрос о наиболее устойчивой форме этого соединения, на наш взгляд, пока остается открытым.

Для гидразиниевого катиона N_2H_5^+ расчет [24] предсказывает заторможенную конфигурацию с пирамидальными

атомами азота и связью N—N несколько более длинной (1,491 Å), чем в самом гидразине:



При расчетах простейшего циклического гидразина — диазиридина — оптимизации геометрии не производили. Вместо этого задавали структуру с "разумными" углами и длинами связей [33, 34], величины которых оказались близки к полученным позже для диазиридинов экспериментальным значениям. В соответствии с ожидаемым и рядом экспериментальных данных [35] из расчетов следует, что *транс*-диазиридин более устойчив, чем его *цис*-изомер. Разность энергий составляет ~39,7 кДж/моль (7,1 ккал/моль) [34]. Найденные при этом заряды на атомах в обоих изомерах разнятся довольно мало (рис. 1.4). Однако стоит отметить, что рас-



	$N^{1,2}$	-0,243	$N^{1,2}$	-0,260
	C^3	-0,313	C^3	-0,314
	$H^{4,5}$	+0,224	$H^{4,5}$	+0,244
	H^6	+0,161	$H^{6,7}$	+0,172
	H^7	+0,189		

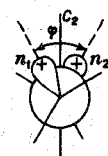
Рис. 1.4. Заряды на атомах в *цис*- (а) и *транс*- (б) диазиридинах [34].

чет *транс*-диазиридина на более полном базисе [33], дающий более низкую общую энергию, чем в [34], приводит к существенно иным величинам зарядов (N -0,492, C -0,098, $H^{4,5}$ +0,367, $H^{6,7}$ +0,176), хотя качественно картина не меняется.

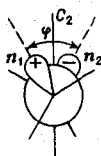
3. ПРИРОДА БАРЬЕРОВ ВРАЩЕНИЯ И ИНВЕРСИИ В ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРАЗИНА

Конформационное поведение гидразинного фрагмента не укладывается в рамки классических стереохимических представлений. В самом деле, исходя из рассмотрения диполь-дипольных взаимодействий вицинальных НП в рамках механической модели [17], можно было бы ожидать, что НП гидразина должны стремиться к трансoidalному расположению. Между тем, по экспериментальным данным гидразин существует в ортогональной конформации. С другой стороны, современные неэмпирические расчеты вполне удовлетворительно описывают конформационное поведение гидразина и его простейших производных, но не дают ясного ответа на вопрос о природе барьеров. Естественное стремление экспериментаторов к наглядному описанию вызвало ряд попыток выделить из множества элементарных взаимодействий те, которые играют главную роль, и построить качественную картину наблюдаемых процессов. Подробный критический анализ различных подходов к решению этой задачи дан в ряде обзоров [19, 28], [Шевченко С.М.]. Здесь мы ограничимся изложением лишь одного из них, представляющего на наш взгляд наиболее ясный и правильный способ описания динамической стереохимии гидразинного фрагмента.

Основным фактором, во многом определяющим конформационное поведение производных гидразина, является направленное взаимодействие НП соседних атомов азота [15, 36]. Оценка разности энергий взаимодействия НП в гидразине при их перпендикулярной и параллельной ориентации дает величину ~ 100 кДж/моль (~ 25 ккал/моль), если принять, что НП занимают чистые p -орбитали, причем перпендикулярная ориентация оказывается более выгодной [15]. Для sp^3 -гибридизации обоих атомов азота разность должна быть несколько меньшей, однако все же весьма значительной. Причину предпочтительности ортогонального расположения НП гидразина можно понять опираясь на общие правила взаимодействия орбиталей, сформулированные Гофманом [37]. Согласно этим правилам АО n_1 и n_2 соседних атомов азота, занятые НП, при взаимодействии образуют две гибридные орбитали с разной энергией — наблюдается так называемое расщепление несвязывающих уровней. Для симметрично замещенных гидразинов в пренебрежении взаимодействием с орбиталями заместителей гибридные орбитали имеют следующий вид:



$$n_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(n_1 + n_2)$$



$$n_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(n_1 - n_2)$$

Орбиталь n_+ симметрична, а n_- – антисимметрична относительно поворота вокруг оси C_2 – элемента симметрии, который сохраняется в любой конформации молекулы гидразина.

Разность их энергий ΔE – величина расщепления несвязывающих уровней – может рассматриваться как мера взаимодействия исходных АО n_1 и n_2 [37]. По теории возмущений первого порядка для вырожденных n_1 и n_2 $\Delta E = 2H_{12} \approx KS_{12}$, где H_{12} – матричный элемент, а S_{12} – интеграл перекрывания орбиталей n_1 и n_2 , т.е. степень взаимодействия орбиталей примерно пропорциональна их интегралу перекрывания. Последний, в свою очередь, является функцией двугранного угла φ – угла поворота молекулы гидразина вокруг связи азот – азот, причем минимальное значение интеграл перекрывания имеет при $\varphi \approx 90^\circ$. Поскольку взаимодействие двух заполненных орбиталей энергетически невыгодно [15, 37], естественно, что вицинальные НП стремятся к перпендикулярной ориентации, в которой интеграл перекрывания близок к нулю, а ΔE – минимальна.

Направленное взаимодействие соседних НП является главной силой, определяющей специфику потенциала вращения по связи азот–азот. Однако свой вклад вносят и другие эффекты, хорошо известные в классической стереохимии: стерические взаимодействия заместителей в гидразинном фрагменте, диполь–дипольные взаимодействия полярных связей и НП и т.д. Их действие мы можем рассматривать как возмущение, накладывающееся на потенциал вращения, определяемый взаимодействием НП. Оценка роли каждого фактора проведена Радомом, Поплом и Эром [22] путем разложения рассчитанной потенциальной функции внутреннего вращения в гидразине в трехчленный ряд Фурье:

$$V(\varphi) = \frac{1}{2} V_1 (1 - \cos \varphi) + \frac{1}{2} V_2 (1 - \cos 2\varphi) + \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3\varphi)$$

По мнению авторов [22], величина коэффициента V_1 характеризует диполь–дипольное отталкивание неподеленных пар и

лярных связей, их стремление к *транс*-ориентации. Коэффициент V_2 описывает предпочтительность ортогонального сплосжения НП, а также их стремление к копланарности с соседними полярными связями. Наконец, V_3 характеризует удобность заторможенного расположения вицинальных связей. В самом гидразине и его простейших производных V_3 в несколько раз меньше, чем V_1 и V_2 , т.е. стерические взаимодействия лишь в малой степени определяют конформацию гидразинов, а главную роль играют взаимодействия НП и полярные факторы. Вместе с тем, существенно, что потенциал вращения вокруг связи азот-азот все же является суммой многих величин. Это обстоятельство явно обуславливает гораздо меньшую величину *транс*-барьера вращения в гидразине по сравнению с *цис*-барьером, так как *цис*-конформация гораздо менее выгодна с точки зрения полярных и стерических взаимодействий. Особенно ярким примером является тетрафторгидразин, где стерические и полярные эффекты, по-видимому, практически уравнивают стремление НП к ортогональной ориентации — в результате устойчивость *гош*- и *транс*-конформеров N_2F_4 практически одинакова [29].

Барьер инверсии атома азота обычно связывают с энергией, необходимой для регибридизации орбитали НП из близкой к sp^3 в пирамидальной конфигурации до чистой p в плоском переходном состоянии. Известно, что при введении заместителей, обладающих положительным мезомерным или отрицательным индуктивным эффектом барьер инверсии, как правило, увеличивается [28, 38]. Поскольку второй атом азота в гидразине имеет большую электроотрицательность по сравнению с водородом, а также является донором p -электронов, можно было бы ожидать, что барьер инверсии в гидразине будет заметно выше, чем в аммиаке. Однако как расчетная, так и найденная экспериментально величина барьера инверсии гидразина ненамного превышает барьер инверсии аммиака [25, 28]. По-видимому, в равновесной поворотной конформации молекулы гидразина вследствие ортогональной ориентации НП изменение их взаимодействия в ходе инверсии невелико и мало сказывается на величине барьера, а различие в электроотрицательностях азота и водорода проявляется только в небольшом его увеличении.

Специфической именно для гидразина и его производных является сильная зависимость барьера инверсии от поворотной конформации гидразинного фрагмента (см. 2). Резкий рост барьера при отклонении от равновесной ориентации скорее

Всего связан с усилением взаимодействия НП, особенно в плоском переходном состоянии [25], однако наглядной интерпретации для отмеченной в предыдущем разделе взаимозависимости вращения и инверсии пока не предложено.

4. МЕТОДЫ КОНФОРМАЦИОННОГО АНАЛИЗА ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРАЗИНА

Наиболее ценные для конформационного анализа замещенных гидразинов данные получены к настоящему времени с помощью ЯМР. В основном использовался резонанс на протонах, но в последние годы широко стал применяться и резонанс на ядрах углерода ^{13}C . Достаточно полную сводку работ по использованию спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C в конформационном анализе гидразинов можно найти в статьях [39, 40]. Применение спектроскопии ЯМР ^{13}C имеет определенное преимущество перед спектроскопией на протонах в связи со значительно большим различием в химических сдвигах ядер углерода, принадлежащих разным конформерам. Это позволяет делать достаточно строгие выводы о термодинамической стабильности конформаций таких гидразинов, изучение которых с помощью спектроскопии ЯМР ^1H затруднительно или просто невозможно. Параметры активации конформационных переходов в гидразинах находятся обычными методами динамической спектроскопии ЯМР, основанными на измерении температуры коалесценции или на полном анализе температурной зависимости формы линий.

В последнее время для конформационного анализа производных гидразина часто используют метод фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) [41]. Как уже было сказано в разделе 3, взаимодействие вицинальных НП в гидразинах приводит к образованию двух гибридных орбиталей – симметричной (n_+) и несимметричной (n_-), разность энергий которых зависит от диэдрального угла между НП. Метод ФЭС позволяет измерить эту разность энергий, а по ней, в принципе, можно рассчитать и величину диэдрального угла, т.е. определить конформацию гидразинного фрагмента. Однако единого аналитического выражения, связывающего торсионный угол и величину расщепления в ФЭС-спектрах гидразинов, не имеется, поэтому разные исследователи используют для решения этой задачи те или иные приближения, основой которых служат данные квантово-химических расчетов. Так, Радемахером путем расчета различных конформаций гидразина методом

МЧПДП/2 было показано [42, 43], что для симметрично замещенных гидразинов связь разности энергий несвязывающих уровней (E_{n+} и E_{n-}) с диэдральным углом (φ) может быть с хорошей точностью описана довольно простым уравнением:

$$\Delta E = E_{n-} - E_{n+} = A \cos \varphi + B$$

Калибровкой этого уравнения по соединениям с известной или жестко фиксированной конформацией были определены коэффициенты A и B , по уточненным данным [43] $A = 2,20 \text{ эВ}^*$, $B = -0,15 \text{ эВ}$, а затем уравнение было использовано для определения конформации целого ряда симметрично замещенных гидразинов [43-45].

Близкий подход был использован Нелсеном и Бушеком [46], однако в этом случае просто провели масштабирование кривой, полученной при расчете методом ЧПДП тетраметилгидразина, по нескольким гидразинам известного строения без перевода ее в аналитическую форму. Однако обе кривые, по необходимости, практически совпадают и различие в величинах φ при одной и той же ΔE не превышает нескольких градусов. Величина расщепления несвязывающих уровней оказывается максимальна при цисоидном или трансоидном расположении НП (2 - 2,5 эВ), а в обычной для ациклических гидразинов конформации с $\varphi \sim 90^\circ$ сравнительно невелика и составляет 0,4 - 0,8 эВ.

Для несимметрично замещенных гидразинов наблюдаемое в ФЭС расщепление несвязывающих уровней определяется уже в основном не величиной диэдрального угла φ , а различием энергии НП при атомах азота с различными заместителями, и поэтому рассмотренные выше зависимости для определения φ уже применять нельзя. Альтернативой является полный квантово-химический расчет ФЭС всех возможных конформаций исследуемого соединения и сравнение полученных данных с экспериментальными спектрами [32]. Эта методика, уже не являющаяся специфичной именно для производных гидразина, была развита группой японских исследователей [32, 47, 48], однако необходимость проведения квантово-химических расчетов всего соединения ограничивает ее применимость сравнительно небольшими молекулами.

Несмотря на то, что метод ФЭС в принципе дает привлекательную возможность прямого определения конформации

* 1 эВ = 23,06 ккал/моль = 96,48 кДж/моль.

гидразинного фрагмента, на его применение налагается целый ряд ограничений. Прежде всего, для производных гидразина в ФЭС характерна большая ширина линий. Поэтому при наличии двух или более конформеров их спектры часто налагаются и суммарная картина становится весьма сложной для интерпретации. Это же обстоятельство, а также низкая чувствительность метода ФЭС в целом не позволяет изучать конформеры, доля которых невелика (менее 10 – 20%) и, зачастую, их даже не удается детектировать. При конформационной гомогенности исследуемого соединения встает вопрос об отнесении полос, т.е. об определении знака ΔE , который также не всегда может быть решен, что приводит к неоднозначности при определении φ .

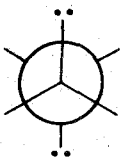
Наконец, недавно [49] было высказано мнение о малой чувствительности величины расщепления (ΔE) к изменению диэдрального угла в интервале $\rho = 70 \div 100^\circ$ вследствие конфигурационного взаимодействия.

Прочие методы конформационного анализа применительно к производным гидразина имеют меньшее значение, к тому же они подробно рассмотрены в монографии [50], поэтому мы на них останавливаться не будем.

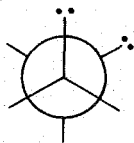
5. КОНФОРМАЦИИ НАСЫЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРАЗИНА

Одна из основных задач конформационного анализа заключается в оценке относительной устойчивости различных конформаций молекулы. В ряду производных гидразина заселенность различных конформаций обусловлена взаимодействием не только заместителей, но и вицинальных НП атомов азота. В связи с затруднительностью учета всех факторов, оказывающих влияние на относительную устойчивость того или иного конформера конформационный анализ производных гидразина – см. обзоры [Shvo в кн. Patai, с. 1017 – 1095]; [Шевченко] – ставит перед исследователями ряд сложных проблем, подход к решению которых начинает формироваться только сейчас.

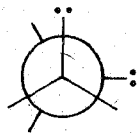
Учитывая, что тетраэдрическая конфигурация обоих атомов азота в молекуле гидразина практически не искажена, по аналогии с карбоцепными соединениями следовало ожидать, что для нее наиболее стабильной будет одна из двух заторможенных конформаций с НП в *транс*- или *гач*-положениях:



I



II



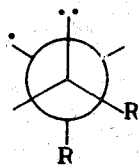
III

Однако *транс*-конформация не является наиболее устойчивой, как это видно из давно уже известных данных по дипольным моментам самого гидразина и его замещенных (1,5 – 1,9 D) [Patai, с. 1017 – 1095].

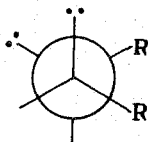
Как показано в предыдущих разделах этой главы, молекулы гидразина и простейших моноалкилгидразинов находятся преимущественно в конформации типа *гош* с приблизительно ртогональной ориентацией НП III.

Для *несимм*-дизамещенных гидразинов более или менее точная величина торсионного угла неизвестна. Показано лишь, что преимущественной для 1,1-диметилгидразина является *ош*-конформация. Это подтверждено данными как колебательной [57], так и фотоэлектронной спектроскопии [48].

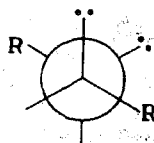
В ряду *симм*-дизамещенных гидразинов метод фотоэлектронной спектроскопии позволил дать количественную оценку торсионного угла между вицинальными НП. Величина этого угла практически не зависит от объема заместителей при томах азота и составляет 100–104° [43]. Возможно, постоянство торсионного угла – кажущееся и объясняется недостаточной высокой чувствительностью метода (см. 14). Однако эти данные не позволяют сделать однозначный выбор между двумя возможными для таких гидразинов конформациями*:



IV



V



VI

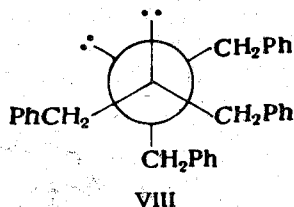
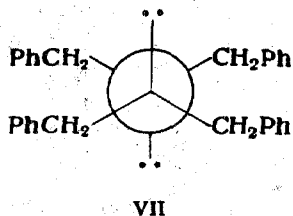
Анализ спектра комбинационного рассеяния 1,2-диметилгидразина привел к заключению, что конформация IV ($R = CH_3$)

* Хотя здесь и далее изображены "идеальные" *гош*-конформации, следует помнить, что в реальной молекуле они сильно искажены.

примерно вдвое менее заселена, чем конформации V или VI [52]. Однако, по мнению японских авторов, исследовавших фотоэлектронный спектр 1,2-диметилгидразина, [48] конформации IV и VI не реализуются вообще, и в жидкой фазе это соединение конформационно гомогенно – существует в единственной конформации V. С таким выводом согласуются и данные электронной дифракции, полученные для газовой фазы [53]. Возможно, что увеличение торсионного угла в 1,2-диалкилгидразинах примерно на 10° по сравнению с самим гидразином связано именно с тем, что преимущественной, если не единственной для этих соединений является конформация типа V. В конформациях типа IV и VI увеличение торсионного угла приведет либо к стерическому, либо к диполь-дипольному отталкиванию.

Данные фотоэлектронной спектроскопии указывают на конформационную гомогенность (в пределах чувствительности метода) тетраалкилгидразинов, причем торсионный угол составляет $96 - 99^\circ$ как для простейших, тетраметил- и тетраэтилзамещенных гидразинов, так и при введении стерически требовательного *трет*-бутильного заместителя (1,2-диметил-1,2-ди-*трет*-бутилгидразин) [54]. Преимущественность *тош*-конформации найдена также по колебательным спектрам тетраметилгидразина [55].

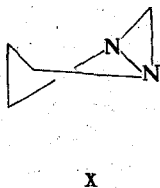
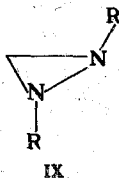
Качественный анализ заселенности отдельных конформаций замещенных гидразинов проводился в некоторых случаях и с помощью динамического ЯМР. Удобными объектами в этом отношении являются различные бензилгидразины [56 - 58]. Так, для тетрабензилгидразина в спектре ЯМР ^1H при комнатной температуре наблюдается синглетный сигнал протонов всех метиленовых групп. Анализ спектра, полученного при -120° и имеющего два набора квартетов типа АВ, приводит к выводу о неэквивалентности бензильных групп в целом и о неэквивалентности протонов внутри этих групп. Эти данные отвергают *транс*-конформацию VII и согласуются только с *тош*-конформацией типа VIII, хотя точная величина торсионного угла из спектра ЯМР не может быть получена:



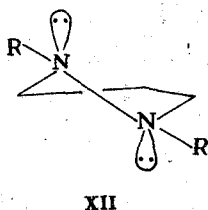
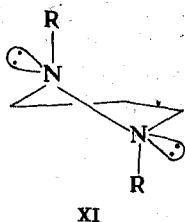
Закономерности, установленные для ациклических насыщенных гидразинов, полностью сохраняются и для таких систем, в которых связь азот – азот является экзоциклической. Правда, здесь нужно иметь в виду, что в отдельных случаях тетраэдрическая конфигурация атома азота, входящего в структуру цикла, может существенно искажаться, что приводит к конформационным аномалиям. Например, 1,1-биазиридинил, в котором оба атома азота находятся в напряженных трехчленных кольцах, нацело существует в *транс*-форме [45, 59]. Снятие угловых напряжений в циклах больших размеров сопровождается резким повышением стабильности обычной для алкилгидразинов *гаш*-формы, и для 1,1-бипирролидинила *транс* конформация еще может быть обнаружена, но доля ее мала [44], а для 1,1-биперидинила эта конформация, по данным фотоэлектронной спектроскопии, не реализуется вообще [44, 46]. Если из двух атомов азота гидразинного фрагмента только один включен в циклическую систему, никаких аномалий по сравнению с ациклическими гидразинами, судя по фотоэлектронным спектрам, не возникает [46].

Очень много данных (в большинстве случаев качественного характера) получено для разнообразных структур, в которых связь азот – азот является фрагментом циклической системы. Такие гетероциклы обладают иногда примечательными особенностями, вызванными прежде всего ограничением внутреннего вращения по связи N–N, вплоть до полного его прекращения, и тогда конформационные процессы оказываются связанными только с инверсией атомов азота. Для наиболее жестких – диазиридиновых – систем *a priori* можно предполагать большую устойчивость *транс*-расположения заместителей при атомах азота (IX). Многочисленные экспериментальные данные – фотоэлектронные спектры [35, 44], спектры ЯМР ^1H [60, 61], дифракция электронов [62] различных алкилдиазиридинов – это подтверждают и согласуются с расчетом *ab initio* самого диазиридина [34]. Примечательно, что торсионный угол между НП электронов в 1,2-диметилдиазиридине такой же, так и в тетраалкилгидразинах [44]. *цис*-Конфигурация диазиридинового кольца появляется только в жестко фиксированных бициклических системах, например в диазабициклогексанах X [35, 44, 63].

Большая устойчивость *транс*-конформации сохраняется и при переходе от трехчленного к четырехчленному циклическому гидразину – 1,2-диазетидину [44].

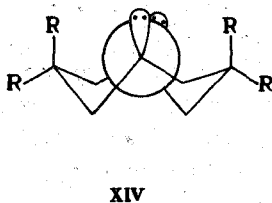
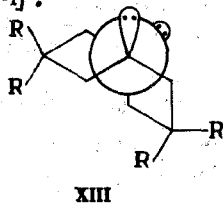
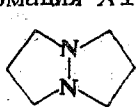


Пиразолидины, по данным фотоэлектронной спектроскопии, могут существовать в виде двух конформеров с различными торсионными углами. Однако одновременно оба конформера присутствуют, вероятно, лишь в простейших производных [44, 46, 64]. Предполагается, что преимущественной конформацией незамещенного пиразолидина является полукресло XI, наряду с которой присутствует конформация типа конверта [44] или полукресла XII [64]:

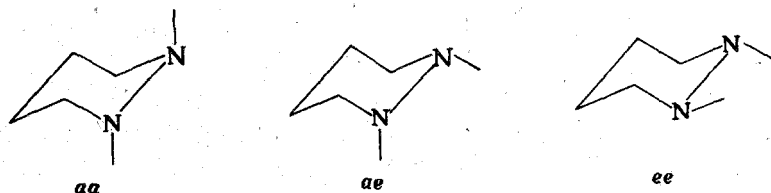


При введении заместителей к атомам азота молекулы пиразолидина положение осложняется, так как начинают проявляться различные несвязанные взаимодействия, степень которых зависит от объема заместителя. Однозначный выбор в пользу той или иной конформации 1,2-диалкилпиразолидинов сейчас еще сделать нельзя, несмотря на то, что величина торсионного угла в гидразинном фрагменте известна.

1,5-Диазацикло [3.3.0] октаны существуют в *цис*-форме с торсионным углом около 38° [63, 65]. Однако конформационная лабильность этой формы довольно высока и если для незамещенного соединения конформация XIII является единственной, то для 3,3,7,7-тетраметилдiazациклооктана из-за усиления несвязанных взаимодействий реализуется конформация XIV [64]:



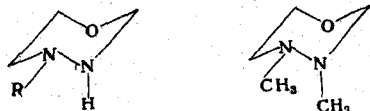
Стереохимия шестичленных циклических гидразинов – гексагидропиридазинов – изучалась разными методами, но имеющиеся в настоящее время данные не всегда согласуются друг с другом. Судя по фотоэлектронному спектру, родоначальник ряда существует в виде индивидуального конформера, однако выбор между *aa*- и *ae*-конформациями невозможен [44]. Напротив, для 1,2-диметилгексагидропиридазина первые результаты, полученные с помощью спектроскопии ЯМР ^1H , были интерпретированы в рамках существования только *ee*-конформера [66]. Несколько лет спустя на основании данных диэлькометрии и анализа низкотемпературного спектра ЯМР ^1H был сделан вывод, что это соединение существует в виде смеси всех трех (*aa*, *ae*- и *ee*-) конформеров [67] в соотношении по уточненным данным [58] 3:1:1. В то же время спектроскопия ЯМР ^{13}C [68] и фотоэлектронная спектроскопия [44, 46] указывают на присутствие только двух конформеров – *ee* и *ae* – в соотношении 2:1 (при -70°C). С преобладанием *ee*-конформера согласуются и данные низкотемпературной циклической вольтамметрии [69]:



Уже при переходе к 1-этил-2-метилгексагидропиридазину конформационное равновесие резко смещается в сторону *ae*-конформера [40]: отношению *ae:ee* составляет 91:9 (-90°C , данные ЯМР ^{13}C). Обусловлено это, по-видимому, усилением несвязанных взаимодействий в *ee*-конформации 1-этил-2-метилгексагидропиридазина и свидетельствует о необходимости учета всех факторов, иногда очень тонких, вызывающих противоположные эффекты, в конформационном анализе циклических гидразинов.

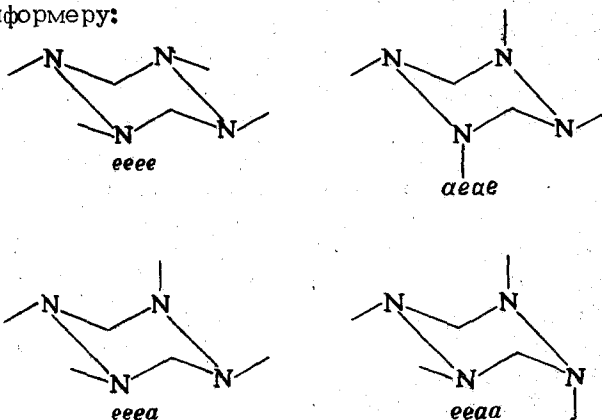
На стереохимию шестичленных циклических гидразинов, имеющих в кольце дополнительные гетероатомы, оказывают влияние, вероятно, и взаимодействия между этими атомами и атомами азота гидразинного фрагмента. Так, методом спектроскопии ЯМР ^1H показано, что 4-алкилтетрагидро-1,3,4-оксадиазины существуют в конформации кресла с преимущественно аксиально ориентированной связью $\text{N}-\text{H}$ [70]. В 3,4-

диметилзамещенных метильная группа в положении 3 также ориентирована аксиально [71]:



Очевидно, такая ориентация может быть вызвана как взаимодействием неподеленных электронных пар соседних атомов азота, так и 1,3-взаимодействием электронных пар атомов азота и кислорода.

Сходная ситуация возникает и при рассмотрении пространственной структуры гексагидро-1,2,4,5-тетразинов. По рентгенографическим данным, кристаллический 1,4-диметилгексагидро-1,2,4,5-тетразин существует в конформации с экваториальными метильными группами и аксиальными протонами при атомах азота [72]. Однако в растворе возможно присутствие и иных конформеров. Такие конформеры были обнаружены с помощью спектроскопии ЯМР для тетразамещенных гексагидротетразинов [73]. Соотношение между конформерами определяется как электронными (отталкивание 1,3-диаксиально ориентированных НП), так и стерическими эффектами (несвязанные взаимодействия заместителей). Кроме того, весьма существенную роль в случае гексагидротетразинов играет и энтропийный фактор, особенно благоприятствующий eeee-конформеру:



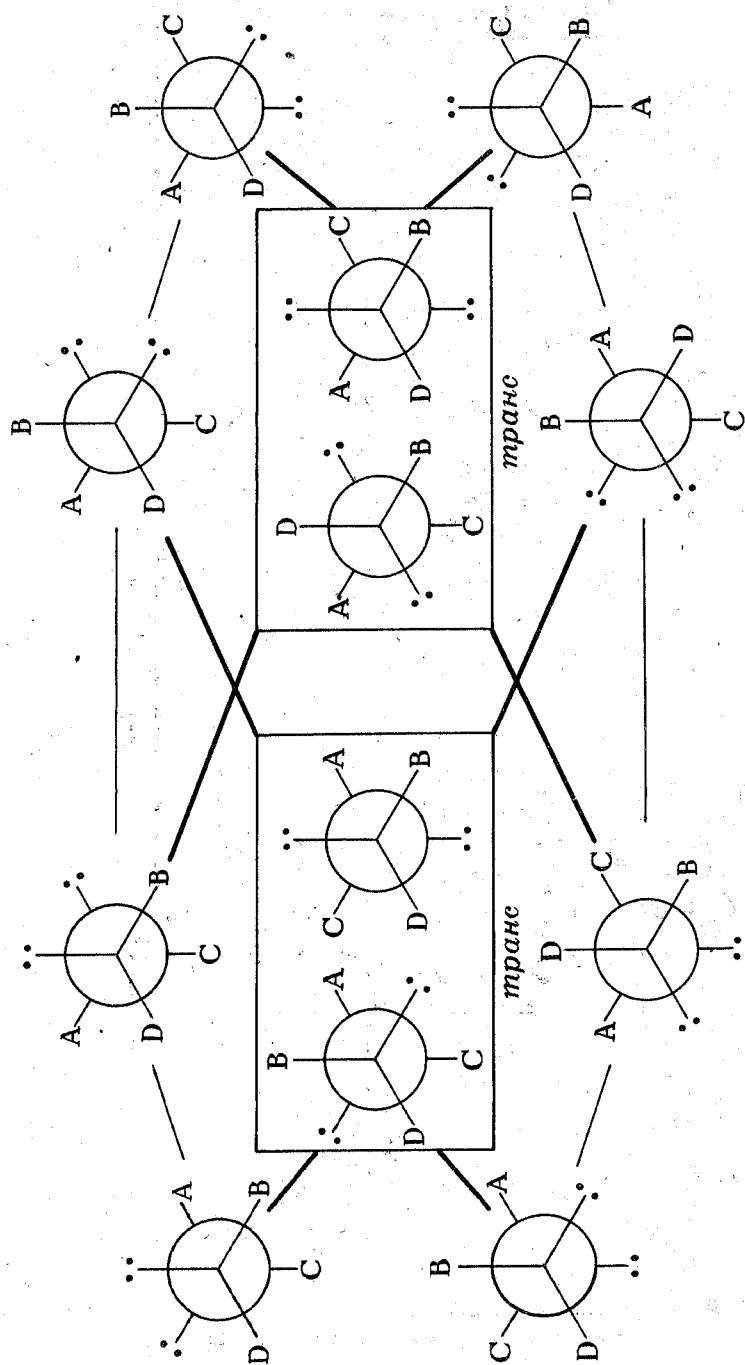
6. ДИНАМИЧЕСКАЯ СТЕРЕОХИМИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРАЗИНА

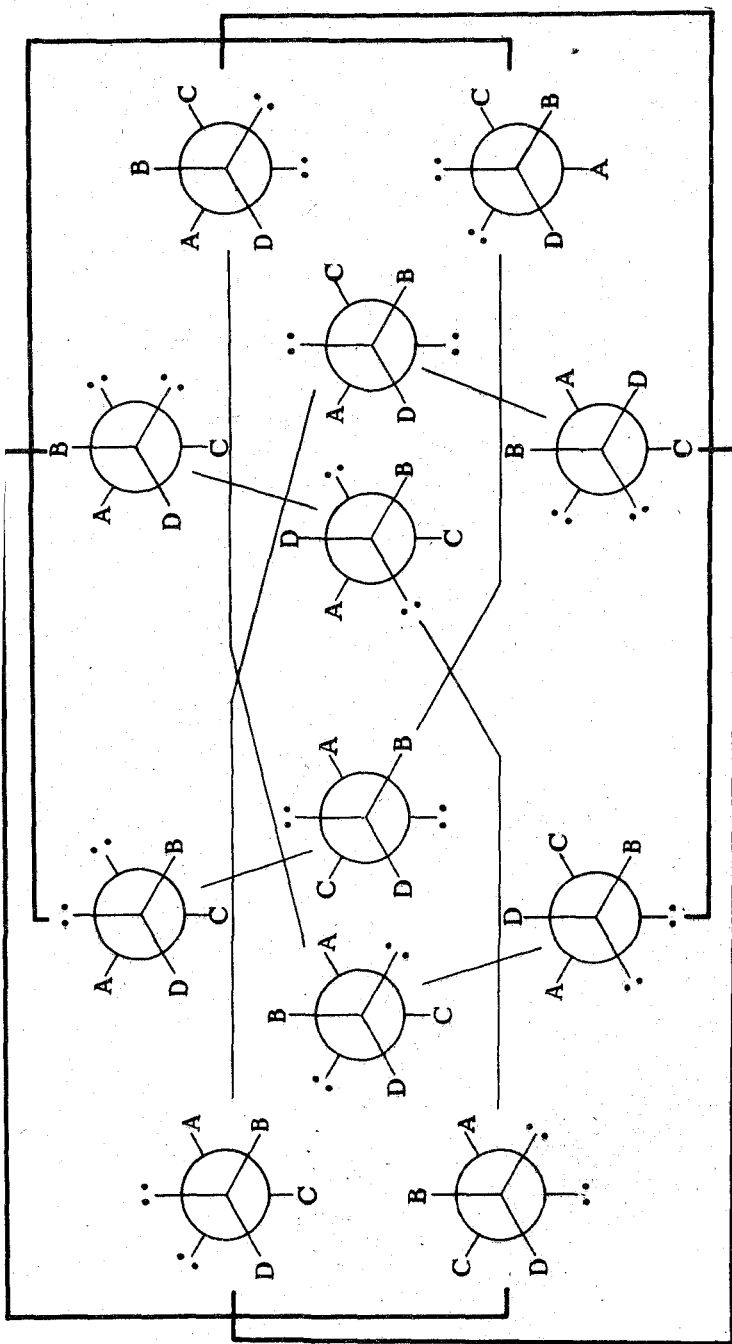
Переход одной конформации в другую для производных гидразина может происходить двумя путями – либо в резуль-

тате внутреннего вращения по связи азот-азот, либо в результате инверсии атома азота. Есть основания полагать, что оба пути независимы и не имеют общего переходного состояния [55]. Очевидно, что скорости вращения и инверсии будут зависеть от таких структурных факторов, как состояние гибридизации атомов азота и стерические, а также электронные особенности заместителей при этих атомах.

Самым эффективным методом изучения конформационных процессов в гидразинах является в настоящее время спектроскопия ЯМР, и большая часть результатов получена именно этим методом. Сводку барьеров конформационных переходов для производных гидразина можно найти в обзоре [Шевченко]. Следует, однако, учитывать, что не всегда удается однозначно связать наблюдаемые в спектрах динамического ЯМР изменения с внутренним вращением или инверсией. Это нетрудно сделать, лишь когда один из возможных процессов вследствие структурных особенностей молекулы протекает с настолько высокой или низкой скоростью, что не может быть обнаружен методом ЯМР. Но в простейших алкилзамещенных гидразинах и вращение, и инверсия протекают с соизмеримыми скоростями, так что лишь в отдельных случаях благодаря особенностям симметрии молекулы удается правильно классифицировать наблюдаемый переход.

В соответствии с подходом, предложенным несколько лет назад Катрицким и сотр. [58, 74], процессы инверсии и вращения можно разбить на два типа: "с заслонением" ("passing" [58, 74], "eclipsing" [Patai, с. 1040]) одной (инверсия) или обеих пар вицинальных заместителей в гидразине и "без заслонения" ("non-eclipsing", "non-passing") их в переходном состоянии. Процессы "с заслонением" относятся к высокоэнергетическим, "без заслонения" — к низкоэнергетическим. Величины барьеров конформационных переходов можно примерно оценить, положив в основу оценки экспериментальные данные для метилгидразина и гидразина, а также энергетику взаимодействия заместителей в переходном состоянии. Можно ожидать, что барьер вращения с заслонением составляет около 65 кДж/моль, инверсии с заслонением 45 — 50 кДж/моль или даже несколько больше. Низкоэнергетические процессы идут с меньшими барьерами, равными для вращения 45 — 48 кДж/моль, для инверсии — примерно 30 кДж/моль. Для насыщенных ациклических гидразинов с четырьмя различными заместителями пути взаимных превращений четырех возможных диастереомеров и их четырех энантиомеров показаны





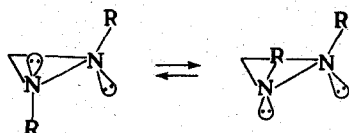
на схемах 1 и 2 [Patai, с. 1041, 1042]. - Низкоэнергетические (быстрые) переходы показаны тонкими, высокоэнергетические (медленные) - полужирными линиями.

Следует отметить, что переход *транс*→*гош* любого типа из-за дестабилизации основного состояния (*транс*-формы) идет с меньшим барьером, чем обратное превращение *гош*→*транс*. Рацемизация *гош*-формы может происходить только через *транс*-форму в результате двух инверсий с заслонением, и стадией, определяющей скорость рацемизации, оказывается таким образом превращение *гош*→*транс*.

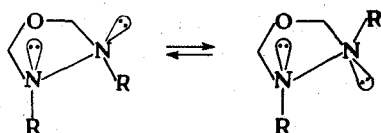
Для правильной интерпретации конформационных переходов алкилгидразинов обе схемы следует рассматривать совместно. Такой анализ, выполненный Шво [Patai, с. 1044 - 1055] для ряда бензилзамещенных гидразинов, показал, что экспериментально найденные барьеры инверсии соответствуют инверсии без заслонения (28 - 34 кДж/моль). Более высокие экспериментальные барьеры (42 - 47 кДж/моль), нельзя соотнести с инверсией или вращением, так как инверсия с заслонением и вращение без заслонения имеют близкие барьеры. Это обстоятельство не учитывалось во многих оригинальных работах даже самых последних лет. Наконец, ни в одном из до сих пор исследованных с помощью спектроскопии ЯМР случаев не был обнаружен конформационный переход типа вращение с заслонением.

Конформационные превращения циклических насыщенных гидразинов с экзоциклической связью азот - азот в общем аналогичны конформационным переходам в ациклических гидразинах. Исключение в этом отношении составляют соединения типа 1-аминоазиридина, имеющие настолько высокий барьер инверсии атома азота в цикле, что его не удается определить с помощью спектроскопии ЯМР (выше 110 кДж/моль). Однако уже для следующего члена ряда - 1-аминоазетидина - этот барьер имеет "нормальную" высоту ($\Delta G^\ddagger_{208} = 44$ кДж/моль) [75].

Включение связи азот - азот в циклическую систему иногда существенно упрощает интерпретацию конформационных переходов из-за жесткости остова молекулы. В случае диазиридинов единственно возможным процессом является инверсия атомов азота. Как показали результаты кинетических экспериментов, в диазиридинах барьер инверсии составляет 110 - 115 кДж/моль (при 203 К) [60], что позволяет выделять инвертомеры даже при комнатной температуре [76]:



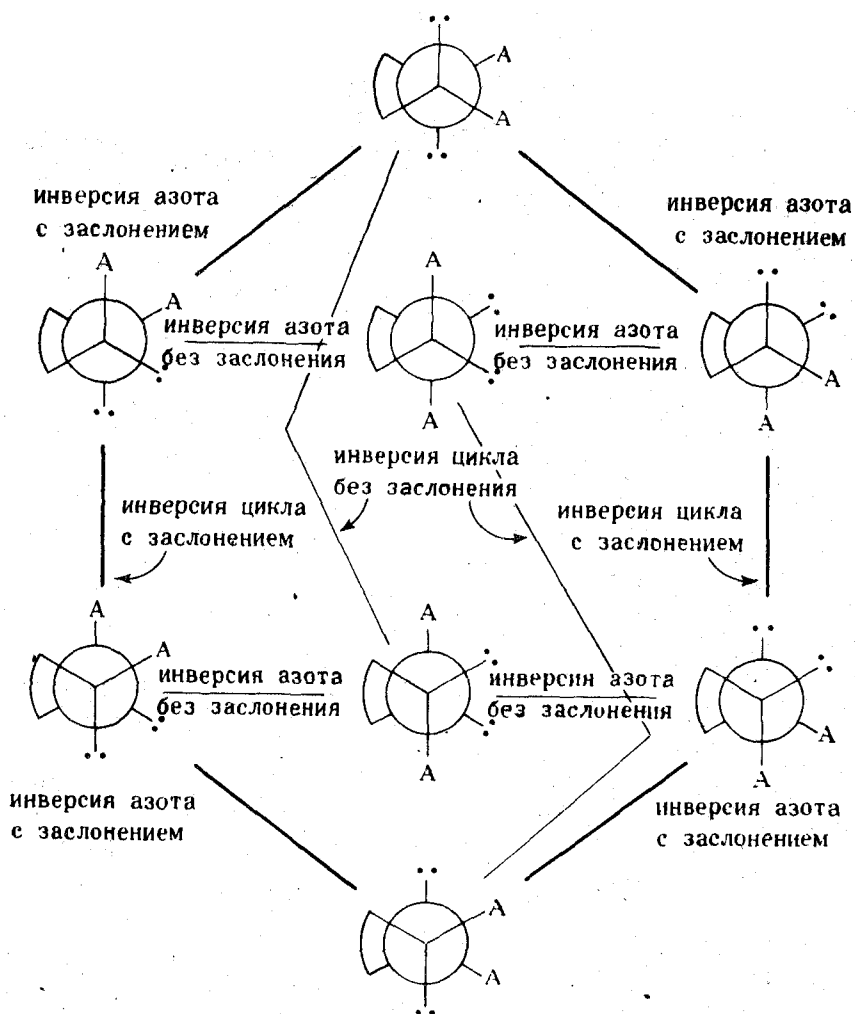
В насыщенных пятичленных циклических системах псевдовращение кольца происходит быстро в шкале времени ЯМР и поэтому не наблюдается. Исследование 1,3,4-оксадиазолидинов позволило установить барьер "чистой" инверсии с заслонением [77]. Оказалось, что высота барьера сильно зависит от объема заместителей при атомах азота, заслоняющих друг друга в переходном состоянии:



Если для диметилзамещенного оксадиазолидина барьер инверсии равен 44,5 кДж/моль, то для диизопропилзамещенного — уже 81,5 кДж/моль, а для ди-*трет*-бутилзамещенного, превышает 88 кДж/моль [78].

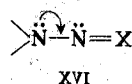
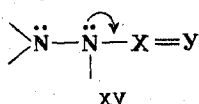
В циклических шестичленных гидразах конформационные переходы заключаются в конверсии кольца и инверсии атомов азота, протекающей с заслонением или без заслонения [58]. Для таких гидразинов возможны барьеры в общем случае трех типов: низкоэнергетический (около 35 кДж/моль), соответствующий инверсии атома азота без заслонения; высокоэнергетический (не менее 50 кДж/моль), соответствующий инверсии атома азота с заслонением или конверсии цикла типа $ae \rightleftharpoons ea$; промежуточный (40 – 45 кДж/моль), отвечающий конверсии цикла типа $ee \rightleftharpoons aa$. Все эти переходы изображены на схеме 3. Попытки детального анализа конформационных переходов в случае гексагидропиридазинов показали, что здесь, как и в ациклическом ряду, не всегда возможна точная идентификация конформационного перехода по величине барьера [Patai, с. 1055 – 1075].

В последнее время появились указания, что на высоту барьера может влиять заслонение в переходном состоянии не только заместителей, но и неподеленных пар, которое приводит к заметному повышению барьера [39, 79].



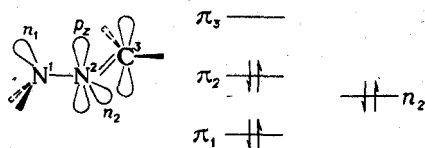
7 р-π-сопряжение

В ненасыщенных производных гидразина рядом с гидразинным фрагментом (XV) или в нем самом (XVI) появляется двойная связь:



(енгидразины, арилгидразины, гидразиды) (гидразоны, нитро-
замины)

Ее соседство с НП одного из атомов азота может приводить и зачастую приводит к перекрытию p - и π -орбиталей, возникновению в молекуле сопряженной системы. В этом случае говорят о существовании в соединениях типа (XV) или (VI) так называемого p - π -сопряжения. Дать точную количественную оценку эффекта p - π -сопряжения трудно из-за отсутствия доступных надежных термохимических данных. Вместе с тем, о его наличии можно судить по спектральным проявлениям — прежде всего, по УФ- и ФЭ-спектрам, также по ИК-спектрам, молекулярной рефракции, дисперсии, полным моментам. Наиболее полно и систематически условия существования и формы проявления p - π -сопряжения изучены на примере гидразонов [Китаев, Бузыкин, с. 34-38; Китаев, гл. 1], для остальных производных по этому вопросу имеются лишь отрывочные сведения. Надежных структурных данных до сих пор нет даже для гидразонов. Все имеющиеся квантово-химические расчеты гидразонов выполнены полуэмпирическими методами (или только в π -электронном приближении), которые принципиально непригодны для описания производных гидразина (см. 2). Поэтому ценность полученных результатов крайне сомнительна. Экспериментального определения геометрического строения простейших гидразонов также не проводили. Между тем, в связи с проблемой p - π -сопряжения в гидразонах представляют интерес по меньшей мере два аспекта их структуры: конфигурация аминного атома азота и конформация гидразонного фрагмента (угол поворота вокруг формально простой связи азот — азот)

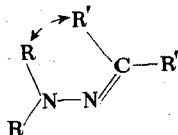


Этими структурными факторами определяется величина перекрытия орбиталей НП и π -связи. Она должна быть максимальна при копланарности орбитали n_1 и p_z -орбитали аминного атома азота N^2 , а также при тригональной конфигурации N^1 , в которой НП занимает чистую p -орбиталь. Таким образом, следствием p - π -сопряжения является стремление всего гидразонного фрагмента к плоской конфигурации. Нужно однако учесть, что для изменения гибридизации N^1 от

sp^3 до sp^2 необходимо затратить энергию того же порядка, что и для инверсии аммиака, т.е. ~ 25 кДж/моль (~ 6 ккал/моль). Вместе с тем, увеличение перекрывания при этом весьма незначительно — интеграл перекрывания p -орбитали с sp^3 -гибридизованной АО уже составляет 0,81 интеграла перекрывания двух p -орбиталей, и даже при самой оптимистической оценке энергии p - π -сопряжения вряд ли можно ожидать, что небольшое увеличение перекрывания полностью компенсирует энергию регибридизации. Поэтому атом N^1 в гидразонах, скорее всего, имеет пирамидальную конфигурацию, хотя вследствие p - π -сопряжения его пирамида может быть несколько уплощена, а барьер инверсии понижен по сравнению с барьером инверсии в гидразинах.

В то время как конфигурация атома N^1 сравнительно мало сказывается на величине p - π -сопряжения, поворотная конформация гидразонного фрагмента по связи $N-N$ имеет для его существования решающее значение. Это хорошо иллюстрируют УФ-спектры алкилгидразонов [80]. В моно- и диалкилгидразонах альдегидов, а также в моноалкилгидразонах кетонов нет сильных стерических взаимодействий, поэтому перекрывание орбиталей НП и π -связи максимально. В результате образуется p - π -сопряженная система, изoeлектронная π -системе аллильного аниона, качественная картина энергетических уровней которой показана на схеме. В УФ-спектрах этих гидразонов присутствует полоса поглощения в районе 230–250 нм с $\epsilon = 4 \cdot 10^3 + 5 \cdot 10^3$, обусловленная

$\pi_2-\pi_3$ переходом, типичная и для других p - π -сопряженных систем (например, в алифатических нитрозаминах эта полоса наблюдается при 230–235 нм и имеет $\epsilon = 6 \cdot 10^3 + 7 \cdot 10^3$, в енаминах $\lambda_{\max} = 228 + 235$ нм, $\epsilon = 4 \cdot 10^3 + 10 \cdot 10^3$ и т.д.). Однако вид УФ-спектров диалкилгидразонов кетонов существенно иной: поглощение в районе 230 нм ослабевает, его максимум претерпевает гипсохромный сдвиг, а около 275 нм появляется новая полоса с небольшим коэффициентом экстинкции. Наблюдающиеся изменения указывают на нарушение p - π -сопряжения в диалкилгидразонах кетонов, вызванное разворотом гидразонного фрагмента вокруг связи $N-N$ вследствие сильных стерических взаимодействий алкильных заместителей [80]:

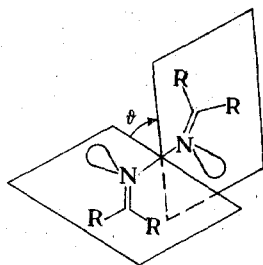


Этот вывод убедительно подтверждается и данными ФЭ-эктроскопии [Китаев, гл. 1]. Угол поворота по связи азот — азот определяется балансом стерического отталкивания заместителей в гидразонном фрагменте и $p-\pi$ -сопряжения; кроме того, при нарушении копланарности орбиталей p_z и n_1 увеличивается взаимодействие между НП N^1 и N^2 , поэтому, подобно винциальным НП в гидразине, также стремятся остаться взаимно ортогональными. Поэтому величина торсионного угла между орбиталями p_z и n_1 в диалкилгидразонах кетонов, скорее всего, не превышает нескольких десятков градусов, однако даже такое изменение приводит к заметному нарушению $p-\pi$ -сопряжения.

В колебательных спектрах гидразонов $p-\pi$ -сопряжение приводит к снижению частоты валентных колебаний связи $=N$ до $1605-1635\text{ см}^{-1}$ и даже до 1585 см^{-1} в случае диметилгидразона формальдегида. Вследствие $p-\pi$ -сопряжения алкилгидразоны алифатических карбонильных соединений диалкилгидразоны алифатических альдегидов имеют заметную экзальтацию молекулярной рефракции ($EM_D = 0,4 + 0,9$), величина относительной дисперсии в них заметно больше, чем в соединениях с несопряженной кратной связью.

8. $\pi-\pi$ - СОПРЯЖЕНИЕ. СТРОЕНИЕ АЗИНОВ

Азины $R^1R^2C=\ddot{N}=\ddot{N}=CR^3R^4$ представляют весьма любопытный пример соединений, в которых можно было бы ожидать конкуренции двух эффектов — $\pi-\pi$ -сопряжения и $p-\pi$ -сопряжения. С одной стороны, в плоских (*цис*- или *транс*-) конформациях фрагмента $C=N=N=C$ двойные связи в *транс*-изомерах образуют $\pi-\pi$ -сопряженную систему, изоэлектронную бутadiену. С другой стороны, в плоской конформации максимальное взаимодействие НП, невыгодное энергетически; поэтому же, развороту вокруг связи $N-N$ благоприятствует



Качественно ту же картину потенциала вращения дает пока единственный неэмпирический расчет формальдазина (выполненный на гауссовом базисе, эквивалентном "двойной ξ ") [84]. Согласно расчету *гош*-конформация имеет торсионный угол 100° и на $\sim 14,6$ кДж/моль ($3,5$ ккал/моль) менее устойчива чем *транс*. Барьер перехода *транс* - *гош* определен в 18 кДж/моль ($4,3$ ккал/моль), что также несколько больше экспериментального. По данным расчета атомы в молекуле формальдазина несут следующие заряды:

N $-0,36$, C $-0,04$, H $\sim +0,2$.

~~7~~ Заселенность связи азот - азот составляет $0,35$ [84], т.е. ее кратность несколько повышена. Интересно отметить, что укорочение связи N-N при переходе от гидразинов к азидам составляет всего $\sim 0,015 - 0,03$ Å, в то время как в бутadiене центральная $=C-C=$ связь на $\sim 0,07$ Å короче обычной. По-видимому, это вызвано тем, что в основной - *транс*-конформации азинов - НП соседних атомов азота находятся в одной плоскости и отталкиваются гораздо сильнее, чем в гидразине, где они ортогональны (см. 3), что препятствует укорочению связи азот - азот. Сильным отталкиванием НП, вероятно, объясняется также и то обстоятельство, что несмотря на явные признаки существования в азидах сопряжения (экзальтация молекулярной рефракции, высокая дисперсия, данные ФЭ-спектроскопии [85]) барьер вращения вокруг связи азот - азот мало отличается от барьеров вращения в насыщенных соединениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yamaguchi A., Ichishima I., Shimanouchi T. *J.Chem.Phys.*, 1959, v. 31, p. 843.
2. Marino Y., Iijima I., Murata Y. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1960, v. 33, p. 46-48.
3. Kasuya T. *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo*, 1962, v. 56, p. 1-39; *C.A.*, 1963, v. 58, p. 6206b; Kasuya T., Kojima T. *J.Phys. Soc.Japan*, 1963, v. 18, p. 364-368.
4. Tsuboi M., Overend J. *J.Mol.Spectr.*, 1974, v. 52, p. 256-268.
5. Baglin F.G., Bush S.F., Durig J.R. *J.Chem.Phys.*, 1967, v. 47, p. 2104-2109.
6. Beamer W.H. *J.Am.Chem.Soc.*, 1948, v.70, p. 2979-2982.

7. Bartell L.S., Higginbotham H.K. *Inorg.Chem.*, 1965, v.4, p. 1346.
8. Golič L., Lazarini F. *Monatsh.Chem.*, 1974, Bd.105, S.735-741; Chiglien G., Etienne J., Jaulmes S. e.a. *Acta Cryst.*, 1974, v.B30, p. 2229-2233; Hurlow R.L., Simonsen S.H. *Acta Cryst.*, 1974, v.B30, p.2505-2507.
9. Hady S.A., Nahringsbauer I., Olovsson I. *Acta Chem.Scand.*, 1969, v.23, p. 2764-2772; Schettino V., Salomon R.E. *Spectr.Acta*, 1974, v.30A, p. 1445-1450.
10. Jönsson P.-G., Hamilton W.C. *Acta Cryst.*, 1970, v. B26, p. 536-546.
11. Mastryukov V.S., Dorofeeva O.V., Vilkov L.V. *Chem.Comm.*, 1974, p. 397-398.
12. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. Пер. с англ. М., "Мир", 1972. 590 с.
13. Dewar M.J.S., Haselbach E. *J.Am.Chem.Soc.*, 1970, v.92, p. 590-598; Bodor N., Dewar M.J.S., Harget A. e.a. *J.Am.Chem.Soc.*, 1970, v.92, p. 3854-3859; Bingham R.C., Dewar M.J.S., Lo D.H. *J.Am.Chem.Soc.*, 1975, v.97, p.1285-1293, 1302-1306.
14. Köhler H.-J. *Z.Chemie*, 1973, Bd.13, S. 157-159; Gregory A.R., Paddon-Row M.N. *J.Am. Chem. Soc.*, 1976, v.98, p. 7521-7523.
15. Jesaitis R.G. *Theor.Chim.Acta*, 1973, v. 32, p. 71-75.
16. Combs L.L., Holloman M. *J.Phys.Chem.*, 1975, v.79, p. 512-521.
17. Дашевский В.Г. Конформации органических молекул. М., "Химия", 1974. 432 с.
18. Rauk A., Andose J.D., Frick W.G. e.a. *J.Am. Chem.Soc.*, 1971, v.93, p.6507-6515.
19. Вейяр А. Неэмпирические (ab initio) расчеты высоты барьеров. В кн.: Внутреннее вращение молекул. Пер. с англ. Под ред. В.Дж.Орвилл-Томас. М., "Мир", 1977. с.317-351.
20. Hehre W.J. *Acc.Chem.Res.*, 1976, v.9, p. 399-406.
21. Veillard A. *Theor.Chim.Acta*, 1966, v. 5, p. 413-421; Pedersen L., Morokuma K. *J.Chem. Phys.*, 1967, v.46, p. 3941-3947; Fink W.H., Pan D.C., Allen L.C. *J.Chem.Phys.*, 1967, v.47, p.895-905; Lom-

- ardi E., Tarantini G., Pirola L. e.a. J.Chem. Phys., 1976, v.64, p.5229-5235.
22. Radom L., Hehre W.J., Pople J.A. J.Am. Chem. Soc., 1971, v.93, p. 289-300; 1972, v.94, p. 2371-382.
23. Snyder L.C., Basch H. Molecular Wave Functions and Properties: Tabulated from SCF Calculations in a Gaussian Basis Set. N.Y., J.Wiley, 1972.
24. Lathan W.A., Curtiss L.A., Hehre W.J. e.a. Molecular Orbital Structures for Small Organic Molecules and Cations. In: Progress in Physical Organic Chemistry. V.2. Ed. by A.Streitwieser, Jr., R.W. Taft. N.Y., J.Wiley, 1974, p. 175-261.
25. Jarvie J.O., Rauk A., Edmiston C. Can.J.Chem., 1974, v.52, p.2778-2784; Jarvie J.O., Rauk A. Can.J. Chem., 1974, v.52, p.115-126.
26. Wagner E.L. Theor.Chim.Acta, 1971, v. 23, p. 115-126.
27. Hamada Y., Hirakawa A.Y., Tamagake K. e.a. Mol.Spectr., 1970, v.35, p. 420-435.
28. Lehn J.M. Nitrogen Inversion. Experiment and Theory. In: Fortschritte der Chemischen Forschung. Springer-Verlag, Heidelberg, 1970, Bd.15, Hft 3, S. 11-377.
29. Cadrillo M.J., Bauer S.H. Inorg.Chem., 1969, v.8, p. 2086-2092.
30. Lattimer R.P., Harmony M.D. J.Chem. Phys., 1970, v.53, p.4575-4583; J.Am.Chem.Soc., 1972, v.94, p.351-356.
31. Durig J.R., Harris W.C., Wertz W. J.Chem.Phys., 1969, v.50, p.1449-1461.
32. Kimura K., Katsumata S., Osafune K. Bull. Chem.Soc.Japan, 1975, v.48, p.2736-2738.
33. Basch H., Robin M.B., Kuebler N.A. e.a. J. Chem.Phys., 1969, v.51, p.52-66.
34. Bonaccorsi R., Scrocco E., Tomasi J. Theor. Chim.Acta, 1971, v.21, p. 17-21.
35. Haselbach E., Mannschreck A., Seitz W. Helv. Chim.Acta, 1973, v.56, p. 1614-1620.
36. Van-Catledge F.A. J.Am.Chem.Soc., 1974, v.96, p. 5693-5701.
37. Hoffmann R. Acc.Chem.Res., 1971, v.4, p.1-9.

38. Levin C.C. J.Am.Chem.Soc., 1975, v.97, p. 5649-5655.
39. Nelsen S.F., Weisman G.R. J.Amer.Chem.Soc., 1976, v.98, p. 1842-1850.
40. Weisman G.R., Nelsen S.F. J.Amer.Chem.Soc., 1976, v.98, p. 7007-7013.
41. Бейкер А., Беттеридж Д. Фотоэлектронная спектроскопия, Пер. с англ. М., "Мир", 1975. 200 с.
42. Rademacher P. Angew. Chem.Int.Ed., 1973, v.12, p. 408-409; "Tetrahedron Letters", 1974, p. 83-86.
43. Rademacher P. Chem. Ber., 1975, Bd. 108, S. 1548-1556.
44. Rademacher P., Koopmann H.-P. Chem. Ber., 1975, Bd. 108, S.1557-1569.
45. Koopmann H.-P., Rademacher P. "Spectrochimica Acta", 1976, v.32A, p.157-161.
46. Nelsen S.F., Bushek J.M. J.Am.Chem. Soc., 1974, v.96, p. 6982-6987.
47. Osafune K., Katsumata S., Kimura K. Chem. Phys. Letters, 1973, v.19, p.369-372.
48. Kimura K., Osafune K. Bull. Chem.Soc. Japan, 1975, v.48, p. 2421-2427.
49. Nelsen S.F., Peacock V., Weisman G.R. J. Am.Chem.Soc., 1976, v.98, p.5269-5277.
50. Внутреннее вращение молекул. Пер. с англ. Под ред. В.Дж. Орвилл-Томас, М., "Мир", 1977. 510 с.
51. Durig J.R., Harris W.C. J.Chem.Phys., 1969, v.51, p. 4457-4468.
52. Durig J.R., Harris W.C. J.Chem.Phys., 1971, v.55, p.1548-1556.
53. Kohata K., Fukuyama T., Kuchitsu K. In: Abstr. Ann. Meeting of Chem. Soc. Japan, Tokyo, 1975, v. 1, p.111-112.
54. Bock H., Ramsey B.G. Angew. Chem.Int. Ed., 1973, v. 12, p. 734-752.
55. Durig J.R., MacNamee R.W., Knight C.B., Harris W.C. Inorg. Chem., 1973, v.12, p.804-807.
56. Anderson J.E., Griffith D.L., Roberts J.B., J. Am.Chem.Soc., 1969, v.91, p. 6371-6373; Fletcher J.R., Sutherland J.O. Chem. Commun., 1969, p. 706-708; 1970, 687-688.

57. Dewar M.J.S., Jennings W.B. J.Am.Chem.Soc., 1973, v.95, p. 1562.
- 58 Jones R.A.Y., Katritzky A.R., Record R.A.F. e.a. JCS, Perkin II, 1974, p. 406-415.
59. Rademacher P. Acta Chem.Scand., 1972., v.26 1981-1986.
60. Mannschreck A., Seitz W. Angew.Chem., 1969 Bd.81, S.224.
61. Mannschreck A., Seitz W. In: IUPAC XXIII International Congress of Pure and Applied Chemistry. Butterworth, London, 1971, v. 2, p. 309-310; Mannschreck A., Radeglia R., Grundemann E. e.a. Chem. Ber., 1967, Bd.100, S. 1778-1785.
62. Mastryukov V.S., Dorofeeva O.V., Vilkov L.V. e.a. J.Mbl. Struct., 1976, v.32, p. 161-172.
63. Koopmann H.P., Rademacher P. Spectrochim. Acta, 1976, v.32A, p. 157-161.
64. Nelsen S.F., Bushek J.M. J.Am.Chem.Soc., 1974, v.96, p. 6987-6993.
65. Rademacher P.J. J.Mol.Struct., 1975, v. 28, p. 97-109.
66. Anderson J.E. J.Am.Chem.Soc., 1969, v. 91, p. 6374-6380.
67. Jones R.A.Y., Katritzky A.R., Ostercamp D.L. e.a. JCS, Perkin II, 1972, p. 34-40.
68. Nelsen S.F., Weisman G.R. J.Am.Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 3281-3287.
69. Nelsen S.F., Echegoyen L., Clennan E.L. e.a. J.Am.Chem.Soc., 1977, v. 99, p. 1130-1134.
70. Потехин А.А. В кн.: Вопросы стереохимии. Вып. 4, Киев, "Вища школа", 1974, с. 12-18.
71. Ferguson I.J., Katritzky A.R., Read D.M. JCS, Perkin II, 1976, p. 1861-1864; Потехин А.А., Шевченко С.М. ХГС, 1978, с. 1208-1211.
72. Ansell G.B., Erickson J.L. JCS, Perkin II, 1975, p. 270-271.
73. Baker V.J., Katritzky A.R., Majoral J.P. e.a. J.Am.Chem.Soc., 1976, v.98, p. 5748-5759.
74. Jones R.A.Y., Katritzky A.R., Scattergood R. Chem.Comm., 1971, p. 644-646.
75. Lambert J.B. In: Topics in Stereochemistry, Allinger N.L., Eliel E.L., Ed., Acad. Press N.Y., 1971, v.6, p. 19-105.

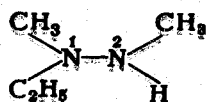
76. Костяновский Р.Г., Поляков А.Е., Марков В.И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 198.
77. Baker V.J., Katritzky A.R., Majoral J.-P. e.a. Chem.Comm., 1974, p.823-824.
78. Baker V.J., Katritzky A.R., Majoral J.-P. JCS, Perkin II, 1975, p. 1191-1193.
79. Ferguson I.J., Katritzky A.R., Read D.M. Chem. Commun., 1975, p. 255-256.
80. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. Л., "Химия", 1973, с. 142-146.
81. Ogilvie J.F., Cyvin S.J., Cyvin B.N. J.Mol. Str., 1973, v.18, p. 285-293.
82. Hagen K., Bondybey V., Hedberg K. J.Am. Chem.Soc., 1977, v. 99, p. 1365-1368.
83. Харгиттаи И., Шульц Д., Наумов В.А. и др. ДАН СССР, 1976, т. 224, с. 1131-1134.
84. Skanske A. J.Mol.Str., 1976, v.34, p.291-297.
85. Cole K.C., Ogilvie J.F. Can.J.Spectr., 1975, v.20, p. 162-166; Dargelos A., Pottier R., Sandorfy C. J.Chem.Phys., 1977, v.66, p. 2860-2866.

ГЛАВА ВТОРАЯ

АЛИФАТИЧЕСКИЕ ГИДРАЗИНЫ

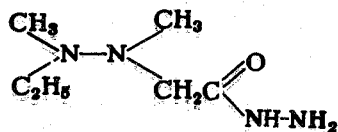
1. НОМЕНКЛАТУРА И ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Согласно правилам номенклатуры IUPAC органические соединения с простой связью N—N в электронейтральных частицах с полностью завершенными электронными оболочками, рассматриваются как замещенные производные гидразинов, если нет групп, имеющих приоритет в обозначении в качестве главной группы. Такой приоритет перед гидразинной группировкой имеют все группы (в том числе и группы N—N-катионов, производных кислот и карбонильных соединений), кроме простых эфиров, перекисей и их сернистых и селеновых аналогов. При наличии старших групп гидразинный фрагмент рассматривается как заместитель и обозначается приставкой гидразино-. В случае необходимости атомы азота различаются указателями N- и N'- или цифрами 1 и 2. Порядок обозначений выбирается так, чтобы индексы были возможно более простыми, но в приставке ...гидразино- атом азота в месте присоединения всегда должен иметь простейший индекс:



N,N'-диметил-N-этилгидразин или

1,2-диметил-1-этилгидразин



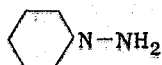
гидразид N,N'-диметил-N'-этилгидразиноксусной кислоты или

гидразид 1,2-диметил-2-этилгидразиноксусной кислоты

Для дизамещенных с углеводородными радикалами у разных атомов азота допускается старое наименование гидразосоединений, названия которых при одинаковых радикалах составляются по аналогии с названиями азосоединений:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH=NH-C}_2\text{H}_5$ гидразоэтан (1,2-диэтилгидразин)

Если один из атомов азота гидразиновой группы находится в цикле, то соединение называют как аминопроизводное гетероцикла:

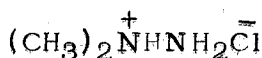


N-аминопиперидин

или

1-аминопиперидин

Соли гидразинов рассматривают как производные гидразиния, причем атому азота, на котором локализован заряд, приписывают индекс *N* (без штриха) или номер 1. В случае необходимости, число зарядов катиона может быть указано после его наименования:

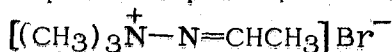


N,N-диметилгидразиний хлорид или

1,1-диметилгидразиний хлорид, точнее

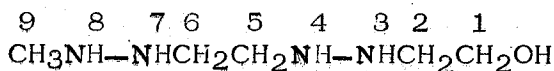
1,1-диметилгидразиний (1+) хлорид

Раньше соли гидразинов именовали солями "гидразония", но теперь этот термин применяется только к солям гидразонов:



1,1,1-триметил-2-этилиденгидразоний бромид

Сложные производные, например полигидразины, можно называть по заместительной номенклатуре:



3,4,7,8-тетраазанонан-1-ол

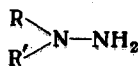
Известны и изучены гидразины всех пяти типов замещения: монозамещенные гидразины (I), два типа дизамещенных — симметричные (II) и несимметричные (III)*, тризамещенные (IV) и тетразамещенные (V).



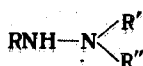
I



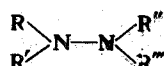
II



III



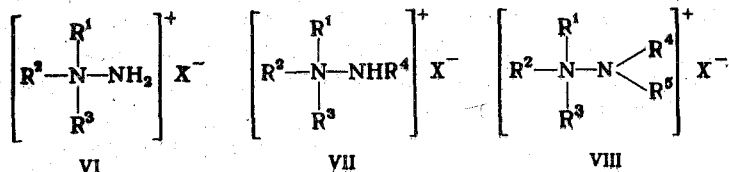
IV



V

* Термины "симметричный" и "несимметричный" в данном случае имеют чисто номенклатурное значение и применяются соответственно для 1,1- и 1,2-дизамещенных как с одинаковыми, так и с различными радикалами R и R'.

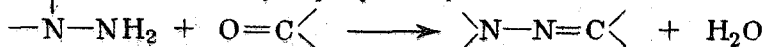
Каждый из этих пяти типов гидразинов образует с кислотами гидразиниевые соли, кроме того, известно еще три типа четвертичных гидразиниевых солей (VI – VIII) и соответствующих им оснований:



Из четвертичных гидразиниевых соединений наиболее хорошо изучены 1,1,1-тризамещенные (VI).

К четвертичным производным гидразина относятся также так называемые "аминимиды" или имины $R_3\overset{+}{N} - \bar{N}R'$ – азотные аналоги илидов и окисей третичных азотистых оснований.

Свойства гидразинов, их реакции и способы получения зависят от типа замещения. Гидразины с группировкой $-NH_2$ – монозамещенные (I) и несимметричные дизамещенные (III) – характеризуются рядом сходных свойств, в частности – специфической для них способностью взаимодействовать с карбонильными соединениями, образуя гидразоны:



Группировка NH в гидразинах (I, II и IV) также обладает некоторыми особенностями, например возможностью образования нитрозопроизводных $>N-NO$.

Тетразамещенные гидразины, вообще не содержащие связей $-N$, существенно отличаются по многим свойствам от гидразинов других типов. Ярко выраженная зависимость свойств гидразинов от числа, положения и природы заместителей приводит к весьма большому разнообразию реакций соединений этого класса. В сущности, общими для всех гидразинов, вне зависимости от типа замещения, являются лишь свойства, связанные с наличием свободных электронных пар у соседних атомов азота: способность функционировать как основания, способность к образованию комплексов с катионами переходных металлов и способность реагировать как сильные восстановители. Последняя особенность гидразинов, впрочем, не исключает возможности участия их в некоторых реакциях в качестве окислителей.

Все гидразины считаются токсичными соединениями, а некоторые из них обладают канцерогенными и мутагенными свойствами.

2. ПРЕДЕЛЬНЫЕ ГИДРАЗИНЫ

2.1. Физико-химические константы спектры и основность

Предельные гидразины $C_nH_{2n+4}N_2$ представляют собой бесцветные, подвижные жидкости с довольно сильным своеобразным запахом. В табл. 1 дается сводка основных физико-химических констант препаратов алкилгидразинов, синтезированных и исследованных в Ленинградском университете.

Температуры кипения, плотности и показатели преломления гидразинов значительно выше, чем у аминов соответствующей молекулярной массы, и свидетельствуют о сильной ассоциации. Особенно сильно ассоциированы простейшие моноалкилгидразины, последовательное замещение второго, третьего и четвертого атома водорода гидразинной группировки приводит к прогрессирующему ослаблению ассоциации. Вследствие этого возникают весьма своеобразные и характерные соотношения между свойствами алкилгидразинов разной степени замещения: введение в гидразинную группу простейших алкильных радикалов (метила и этила) приводит к снижению (а не повышению) температур кипения, плотностей и показателей преломления.

Основным фактором ассоциации гидразинов является межмолекулярная водородная связь, которая находит отчетливое отражение в колебательных спектрах [1-4]. При этом спектры гидразинов существенно отличаются от спектров аминов. В области валентных колебаний N—H несимметричные диалкилгидразины (в виде чистых жидкостей или концентрированных растворов) имеют три полосы близкой интенсивности, а не две, как первичные амины. В спектре жидкого 1,1-диметилгидразина частоты этих полос 3320, 3210 и 3150 cm^{-1} . Первая из них принадлежит ассоциированным группам NH_2 , так как ее относительная интенсивность падает при повышении температуры и растворении, причем в разбавленных растворах и парах вместо нее появляется узкая полоса при более высоких частотах (3382 cm^{-1} в парах, 3355 cm^{-1} в CCl_4). Полоса при 3210 cm^{-1} не зависит от межмолекулярных взаимодействий и практически не изменяется при растворении, разбавлении или нагревании. Третья полоса (3150 cm^{-1}) несколько увеличивается по интенсивности при повышении концентрации растворов и охлаждении. Все эти факторы рассматривались [4] как свидетельство неравноценности связей N—H групп NH_2 в гидразинах и проявление эффекта неподеленной электронной пары соседнего атома азота. Один из атомов водорода группы NH_2

Физико-химические константы гидразинов предельного ряда $C_nH_{2n+4}N_2$

Название	Т. кип., °C (мм рт.ст.)	ρ_4^{20}	n_D^{20}	n_C^{20}	ΔF_C	ω_{FCD}
Моноалкилгидразины						
Метилгидразин	87,7-87,9 (756)	0,8733	1,4328	-	-	-
Этилгидразин	99-101 (763)	0,8471	1,4308	1,4282	87,4	20,3
Пропилгидразин	121,9-122,2 (769)	0,8406	1,4344	1,4319	85,5	19,8
Изопропилгидразин	108,6-109,0 (767)	0,8317	1,4292	1,4267	85,0	19,8
Бутилгидразин	62,7-63,0 (36)	0,8375	1,4374	1,4351	84,5	19,3
Изобутилгидразин	54,7-55,0 (39)	0,8294	1,4335	1,4311	83,7	19,3
амор-Бутилгидразин	58,3-58,5 (50)	0,8433	1,4370	1,4347	83,8	19,2
треп-Бутилгидразин	117,4-117,7 (766)	0,8260	1,4281	1,4258	81,5	19,0
Гептилгидразин	104-104,5 (21)	0,8382	1,4358	1,4347	80,8	18,5
несимм-Диалкилгидразины						
1,1-Диметилгидразин	62,8-63,8 (755)	0,7911	1,4084	1,4057	92,3	22,6
1,1-Диэтилгидразин	99,0-99,2 (760)	0,8004	1,4213	1,4188	88,1	20,9
1,1-Дипропилгидразин	141,0-142,2 (764)	0,8008	1,4270	1,4243	85,1	19,9
1,1-Диизопропилгидразин	133,7-133,8 (767)	0,8174	1,4314	1,4290	83,4	19,3

1,1-Дибутилгидразин	79,5-81,0 (20)	0,8089	1,4344	1,4319	84,7	19,5
1,1-Динизобутилгидразин	55,0-55,4 (14)	0,7873	1,4234	1,4211	83,0	19,6
1,1-Дигетилгидразин	135,0-136,0 (5)	0,8211	1,4479	1,4448	84,4	18,9
1-Метил-1-пропилгидразин	103,2-103,7(753)	0,7986	1,4208			
1-Метил-1-изопропилгидразин	101,3-101,7 (769)	0,8096	1,4233	1,4208	85,6	20,2
1-Метил-1-бутилгидразин	128,0-128,2 (736)	0,8028	1,4263	1,4238	86,8	20,4
1-Метил-1-изобутилгидразин	115,4-115,9 (758)	0,7930	1,4205	1,4180	86,0	20,5

сумм-Диалкилгидразины

1,2-Диэтилгидразин	108,1 (767)	0,8091	1,4201	1,4179	81,9	19,5
1,2-Дипропилгидразин	55,5-55,7 (19)	0,8077	1,4286	1,4264	82,3	19,2
1,2-Дизопропилгидразин	50,0 (51)	0,7929	1,4178	1,4132	81,7	19,5
1,2-Дибутилгидразин	86,0-86,1 (17)	0,8198	1,4390	1,4328	81,2	18,7
1-Этил-2-бутилгидразин	73,1 (40)	0,8151	1,4334	1,4308	88,9	20,5
1-Пропил-2-изопропилгидразин	45,5-46,0 (25)	0,7981	1,4235	1,4211	85,2	20,1

Триалкилгидразины

Триметилгидразин	59,3-59,5 (760)	0,7721	1,4031	1,4006	86,6	21,5
1,1-Диметил-2-этилгидразин	74,9-75,0 (747)	0,7647	1,4027	1,4004	84,0	20,9
1,1-Диметил-2-пропилгидразин	101,5-101,8 (748)	0,7715	1,4097	1,4073	83,6	20,4

Название	Т. кип., °C (мм рт.ст.)	ρ_4^{20}	n_D^{20}	n_C^{20}	ΔF_C	ω_{FCD}
1,1-Диметил-2-бутилгидразин	127,0-128,0 (748)	0,7800	1,4162	1,4138	83,5	20,1
1,1-Диметил-2-этор-бутилгидразин	112,0-112,4 (757)	0,7693	1,4092	1,4068	81,7	20,00
1,1-Диметил-2-амилгидразин	151,5-152,2 (765)	0,7870	1,4221	1,4197	83,7	19,8
1,1-Диметил-2-этор-амилгидразин	134,7-135,0 (755)	0,7760	1,4155	1,4132	81,8	19,7
1,1-Диметил-2-изоамилгидразин	130,5-131,3 (758)	0,7806	1,4167	1,4144	82,8	19,9
1,1-Диэтил-2-пропилгидразин	141,6 (758)	0,7858	1,4196	1,4172	82,9	19,8
1,1-Диэтил-2-этор-бутилгидразин	151,5-151,6 (748)	0,7878	1,4218	-	-	-
1,1-Диэтил-2-изопропилгидразин	128,7 (768)	0,7739	1,4133	-	-	-

1,1-Диэтил-2-амилгидразин	77,7-78,2 (18)	0,7999	1,4290	-	-	-
1,1-Диэтил-2-изоамилгидразин	168,6 (751)	0,7963	1,4267	-	-	-
1,1-Диэтил-2-этор-гексилгидразин	121,5 (90)	0,7963	1,4297	-	-	-
Трипропилгидразин	176,1-177,8 (756)	0,7937	1,4269	-	-	-
Тетраалкилгидразины						
Тетраметилгидразин	73,2-74,2	0,7723	1,4038	1,4014	82,3	20,4

о мнению авторов [4] практически не участвует в межмолекулярных взаимодействиях. Стабильная полоса 3210 см^{-1} относится к валентным колебаниям именно этих водородных мостиков. Второй атом Н группы NH_2 доступен для образования межмолекулярных водородных связей. Соответствующая валентным колебаниям этих атомов полоса в области 300 см^{-1} имеет обычные для аминогрупп спектральные характеристики. Третья (низкочастотная) полоса возникает вследствие Ферми-резонанса валентного колебания участвующих в межмолекулярной ассоциации водородных атомов с обертоном ножничных деформационных колебаний групп NH_2 (1590 см^{-1}), чем и объясняется ее чувствительность к концентрации и температуре.

Трехзамещенные гидразины имеют всего одну группу $\text{N}-\text{H}$, взаимодействующую с неподеленной электронной парой соседнего атома, и, соответственно, одну весьма стабильную по положению полосу $\nu_{\text{N}-\text{H}} 3200\text{ см}^{-1}$, свидетельствующую об отсутствии сильных специфических межмолекулярных взаимодействий.

В спектрах ПМР ассоциация гидразинов проявляется в концентрационной зависимости химических сдвигов протонов NH , от которой в циклогексановых растворах диметилгидразинов объясняется образованием циклических тримеров [5]. Оценка энергии межмолекулярных водородных связей в метилгидразинах по данным ПМР дает величины порядка $8,4\text{--}10\text{ кДж/моль}$ ($2\text{--}2,4\text{ ккал/моль}$), т.е. несколько больше, чем в самом гидразине: 6 кДж/моль ($1,45\text{ ккал/моль}$ по данным колебательных спектров [6]). В обычных препаратах гидразинов (содержащих следы влаги и углекислого газа воздуха) имеет место быстрый обмен водорода между гидразинными группировками, который и приводит к появлению в спектрах ПМР моно-, ди- и тризамещенных одного сигнала NNH ($\delta = 2,1\text{--}3,8\text{ м.д.}$), характеризующегося большой шириной и отсутствием тонкой структуры [7]. Путем особо тщательной очистки [8] и снижения концентрации гидразиниевых ионов до 10^{-8} моль/л можно настолько замедлить скорость обмена, что в монометилгидразине удастся наблюдать спектр ПМР типа AB_2X_3 [8]. Квадрупольная релаксация ядер ^{14}N в гидразинах более эффективна, чем в аммиаке, и спин-спиновое взаимодействие $\text{H}-^{14}\text{N}$ начинает проявляться только при повышении температуры до $0\text{--}100^\circ\text{C}$.

Температурная зависимость спектров ПМР тетразамещенных гидразинов [9] свидетельствует о существовании значительных

барьеров вращения по связи N—N [или инверсии (Patai, с. 1046)]. В 1,2-диалкил-1,2-дибензилгидразинах величина этого барьера при $-52 \pm -56^\circ\text{C}$ (температура коалесценции сигналов бензильных протонов) составляет 46 кДж/моль (11 ккал/моль).

Массо-спектры алифатических гидразинов, большинство которых получено и интерпретировано лишь в последние годы [10, 11], характеризуются рядом особенностей, обусловленных наличием смежных атомов с неподеленными электронными парами. Все алкилгидразины дают при электронном ударе надежно регистрируемые молекулярные ионы $[\text{C}_n\text{H}_{2n+4}\text{N}_2]^+$, интенсивность которых значительно выше, чем у изомерных диаминов или кислородных соединений с такой же молекулярной массой. Главная причина высокой устойчивости молекулярных ионов гидразинов заключается в делокализации положительного заряда между обоими атомами азота со смещением соседней свободной электронной пары, повышением кратности связи азот — азот и соответствующим ее упрочнением. В результате группировка $[\text{C}^\beta\text{—C}^\alpha\text{—N}\text{---}\text{N}]^+$ при дальнейшей фрагментации распадается не по связи N—N (которая в исходных молекулах гидразинов является самой слабой), а по α -связи C—N или β -связям C—C. Главным направлением фрагментации является β -распад и только в случае простейших триалкилгидразинов — α -распад, сопровождающийся образованием особо устойчивых диазениевых ионов $[\text{R}_2\text{NNH}]^+$ (ср. гл. IV). Пики катионов диметил- и диэтилдиазения — самые интенсивные в масс-спектрах всех 1,1-диметил (и 1,1-диэтил)-2-алкилгидразинов. Максимальные пики в масс-спектрах других алкилгидразинов также отвечают массам $31 + m \cdot 14$ и образуются в результате отщепления радикалов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ при β -распаде и (в меньшей степени) — α -распаде.

Простейшие алкилгидразины с метильными или одним-двумя этильными радикалами смешиваются с водой во всех отношениях и со значительным выделением тепла*. Гидразины с более

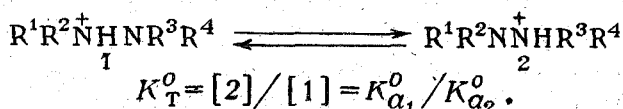
* Теплоты растворения в воде метил- и этилзамещенных гидразинов составляют 26–44 кДж/моль (6,2–10,6 ккал/моль при 25°C), т.е. значительно больше, чем теплота растворения самого гидразина (16,3 кДж/моль или 3,9 ккал/моль). При этом наблюдается возрастание ее при переходе от моно- к диалкилгидразинам, а затем — к три и тетразамещенным: от ~25 до ~33 и ~42 кДж/моль соответственно [12]. По-видимому, такое увеличение теплот растворения является следствием снижения энергии ассоциации гидразинов.

ажелыми радикалами ограниченно растворимы в воде, а высшие алкилгидразины в ней почти нерастворимы, но смешиваются с обычными органическими растворителями.

Образование гидратов в водных растворах гидразинов — малоизученный, сложный и весьма интересный вопрос, имеющий непосредственное отношение к проблеме аномалий основных свойств гидразинов.

Гидразин в несколько раз более слабое основание, чем аммиак, и замещение в нем водорода алкильными радикалами приводит к дальнейшему уменьшению констант основности, так что основность тетраметилгидразина оказывается в 60 раз меньше основности самого гидразина. Это аномальное поведение гидразинов, несмотря на ряд специальных исследований [12-15], до сих пор не получило вполне удовлетворительного объяснения.

Предлагалось постулировать дегидратацию, сопровождающую протонирование и снижающую основность на 1,48 единиц pK_a [14], однако впоследствии [12] соответствие с экспериментом было достигнуто увеличением индуктивных констант σ^* аминогрупп $(CH_3)_2N$, $CH_3C_2H_5N$ и $(C_2H_5)_2N$ до 1,14, 0,02 и 0,99 соответственно и учетом константы таутомерного равновесия K_T^0 между двумя возможными (при неодинаковых радикалах) гидразиниевыми катионами (1) и (2):



Приведенные в табл. 2 данные по основности гидразинов описываются (со стандартным отклонением 0,15-0,18) нижеследующим корреляционным уравнением [12]:

$$pK_a^0 = C + (A + Bn) \lg n + (F + Gm) \lg(m+1) + 0,08(m+1) \sum_{j=1}^2 \sigma_j^* - [\rho^* - 0,08n - 0,03(m+1)] \sum_{i=1}^3 \sigma_i^* - \lg n + \lg(1 + K_T^0).$$

где n — число водородных атомов, связанных с протонированным азотом гидразиниевого иона; m — число водородных атомов у соседнего азота; $\sum \sigma_i^*$ — сумма констант заместителей (алкильных групп и водорода) у протонированного атома азота; $\sum \sigma_j^*$ — то же для соседнего азота, но исключая константу аминогруппы, превратившейся в аммониевую в гидразиниевом ионе; ρ^* — реакционная константа; A, B, C, F и G — эмпирические корреляционные константы, имеющие нижеследующие значения:

	10°C	25°C	40°C
C	9,95	9,61	9,30
A	6,14	5,95	5,84
B	0,95	0,78	0,60
F	1,41	1,36	1,31
G	0,45	0,37	0,29
ρ^*	3,56	3,38	3,22

Таблица 2

Основность гидразина, метил- и этилзамещенных гидразинов*

Гидразин	pK_a		
	10°C	25°C	40°C
H_2NNH_2	8,33	7,95	7,61
CH_3NHNH_2	8,17	7,85	7,56
$C_2H_5NHNH_2$	8,25	7,91	7,61
$CH_3NHNHCH_3$	7,76	7,49	7,24
$C_2H_5NHNHCH_3$	7,78	7,50	7,25
$C_2H_5NHNHC_2H_5$	7,82	7,55	7,31
$(CH_3)_2NNH_2$	7,34	7,12	6,92
$CH_3C_2H_5NNH_2$	7,53	7,30	7,09
$(C_2H_5)_2NNH_2$	7,81	7,56	7,33
$(CH_3)_2NNHCH_3$	6,75	6,58	6,42
$C_2H_5NHN(CH_3)_2$	6,75	6,58	6,43
$CH_3C_2H_5NNHCH_3$	7,01	6,85	6,70
$CH_3C_2H_5NNHC_2H_5$	6,97	6,81	6,67
$(C_2H_5)_2NNHCH_3$	7,32	7,14	6,98
$(C_2H_5)_2NNHC_2H_5$	7,27	7,08	6,91
$(CH_3)_2NN(CH_3)_2$	6,20	6,10	6,02
$CH_3C_2H_5NN(CH_3)_2$	6,50	6,38	6,28
$CH_3C_2H_5NNC_2H_5CH_3$	6,86	6,74	6,63
$(C_2H_5)_2NN(CH_3)_2$	7,02	6,88	6,76
$(C_2H_5)_2NNC_2H_5CH_3$	7,47	7,30	7,15
$(C_2H_5)_2NN(C_2H_5)_2$	7,54	7,31	7,10

* При ионной силе I равной нулю. Величина $\partial = pK_a / \partial I^{1/2}$ этих гидразинов колеблется в пределах 0,3–0,4, составляя в среднем 0,35.

1.2. Методы синтеза

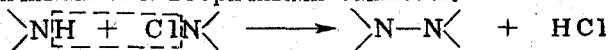
Реакции, которые могут быть использованы для получения гидразинов, чрезвычайно многочисленны. В этом разделе кратко характеризуются лишь наиболее общие и удобные способы, ведущие широкое применение в промышленности и лабораторной практике.

Библиография ограничивается основными и типичными источниками, так что за более полной информацией следует обращаться к приведенным в конце книги обзорам и справочным изданиям.

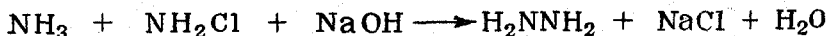
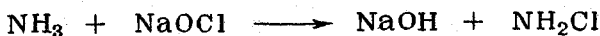
Работая с алкилгидразинами, надо иметь в виду, что некоторые из них (в частности, диметилгидразины) оказались канцерогенными (при инъекции) [16] и мутагенными (генетически опасными) [17] веществами. Токсическое действие, однако, сильно зависит от природы алкильного радикала.

2.2.1. Синтез гидразинов из хлораминов и аминов

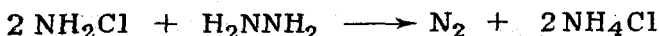
Наиболее общим методом синтеза гидразинов является образование связи азот - азот при реакции хлораминов с аммиаком, первичными или вторичными аминами:



Простейший пример такого рода реакций - синтез Рашига - омышенный способ производства гидразина, осуществляемый две стадии:



Реакция идет в мягких условиях (оптимальные температуры для разных аминов лежат в пределах от 0 до 100°C), но очень чувствительна к присутствию следов ионов меди и других тяжелых металлов, катализирующих окисление гидразина хлорамином и приводящих к резкому падению выходов:

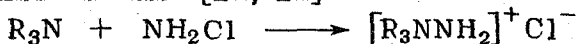


Для достижения удовлетворительных результатов необходимо изменять ингибиторы, связывающие ионы металлов в неактивные комплексы. Чаще всего используют добавки желатины, пектина, аминокислот. Кроме этих добавок, в реакциях аминов с хлораминами существенным является поддержание оптимальных мольных соотношений реагентов, значений pH и температур.

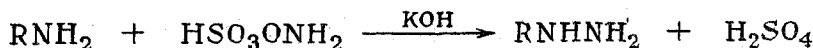
Выходы моноалкилгидразинов составляют 50-75%, а несимметричных алкилгидразинов 30-50% [18]. Способ используется в промышленности и его модификации и усовершенствования были

предметом многих патентов, регламентирующих условия проведения процесса и применение различных добавок (см. например [19, 20]).

Метод может быть использован не только для синтеза гидразинов разных степеней замещения, но и для получения четвертичных гидразиниевых солей – при реакции хлорамина с третичными аминами [21, 22]:

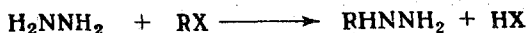


Возможно проведение реакции в безводной среде – пропуская смесь аммиака и хлора в жидкие первичные [23] и вторичные [24] амины или из хлорамина и алкиламинов в жидком аммиаке (изучена кинетика этой реакции [25]). Неудобства применения хлораминов в лаборатории связаны с их нестабильностью и трудностью точной дозировки. Вместо хлораминов для образования связи N—N в реакциях с аминами может использоваться гидроксилламин–O–сульфо кислота [26, 27]:



2.2.2. Алкилирование гидразина и его производных

Гидразин и его гомологи легко алкилируются при нагревании с галогенпроизводными*, но для использования этих реакций в синтетических целях необходимо учитывать, что продукты алкилирования так же легко могут подвергаться дальнейшему алкилированию и притом преимущественно по тому же самому атому азота вплоть до образования четвертичных гидразиниевых солей:



Вследствие этих особенностей прямое алкилирование гидразина и его гомологов, как правило, непригодно для препаративного получения 1,2-дизамещенных, тризамещенных и тетразамещенных гидразинов, но может с успехом применяться для синтеза монозамещенных и (реже) 1,1-дизамещенных гидразинов, а также – 1,1,1-тризамещенных гидразиниевых солей.

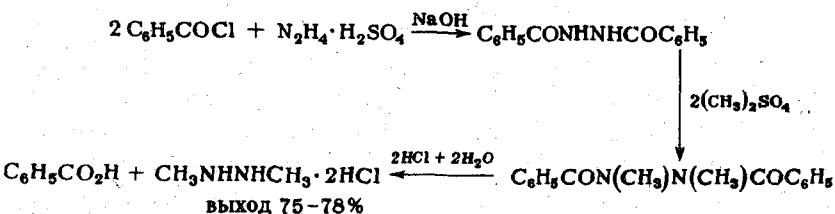
* Исследование скорости реакции метилиодида с гидразином в водных растворах – см [28].

Необходимым условием обеспечения хороших выходов моноалкилгидразинов является применение достаточно большого избытка гидразина, чтобы предотвратить более глубокое алкилирование.

С увеличением алкильных радикалов и переходом от первичных к вторичным галогенидам этот избыток может быть снижен (например, от 10:1 при синтезе этилгидразина до 4:1 — изопропилгидразина). При получении этим путем простейших моноалкилгидразинов возникает дополнительное осложнение, связанное с необходимостью отделения их от избытка гидразина. В разработанных сравнительно недавно лабораторных рецептурах разделение достигается экстракцией реакционных смесей эфиром в перколяторах [29, 30]. Выходы этилгидразина и пропилогидразинов из соответствующих бромидов и гидразинидрата по несколько усовершенствованной методике [31] оставляют 65–70%. При синтезе высших моноалкилгидразинов необходимо применение спирта как растворителя (без него получаются только 1,1-диалкилгидразины [29]) или же безодного гидразина [32].

Алкилирование монозамещенных гидразинов для получения 1,1-дизамещенных с различными радикалами возможно, но спользуется редко ввиду необходимости применения избытка ненных моноалкилгидразинов и наличия более удобных путей синтеза несимметричных гидразинов.

Симметричные диалкилзамещенные можно синтезировать осредством алкилирования 1,2-диацилгидразинов. Ацильные радикалы, которые выполняют функции защитных групп, препятствующих кватернизации, удаляются затем путем гидролиза. В качестве примера можно привести детально разработанную методику синтеза 1,2-диметилгидразина [33]:



Применение диэтилсульфата как алкилирующего агента дает худшие результаты [34]. Аналогичные реакции с дигалогенпроизводными являются важным методом синтеза циклических 1,2-гидразинов, в частности пиразолидина [35].

Три- и тетраалкилзамещенные гидразины образуются в некоторых количествах лишь при алкилировании галогенпроизводными с объемными и разветвленными радикалами [36], когда стерические факторы препятствуют образованию 1,1,1-триалкилгидразиниевых солей – обычных конечных продуктов алкилирования гидразина, моноалкилгидразинов и *несимм*-диалкилгидразинов. Как правило, после кватернизации одного атома азота, второй атом не алкилируется. Улучшению выходов три- и тетраалкилгидразинов способствует повышение температуры.

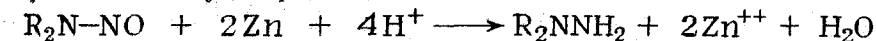
Алкилирование триалкилгидразинов применялось для приготовления тетразамещенных гидразинов лишь в единичных случаях [37, 38].

Алкилирование 1,1- и 1,2-дизамещенных гидразинов 1,3-, 1,4- и 1,5-дибромидами может использоваться для получения циклических гидразинов с одним [39] или двумя [40] атомами азота в кольце.

2.2.3. Восстановление соединений со связью азот – азот

Методы синтеза гидразинов, основанные на реакциях восстановления, характеризуются большим разнообразием применяемых реагентов. В качестве восстановителей используются водород, гидриды, комплексные гидриды, металлы, металлоорганические соединения и соединения элементов низших степеней окисления. Возможно также электрохимическое восстановление. Восстановлению подвергаются различные соединения со связями N=N или фрагментами C=N-N, N-N=O, N-N-C=O. Возможности получения гидразинов путем восстановления целесообразно рассмотреть отдельно по основным классам исходных азотистых соединений.

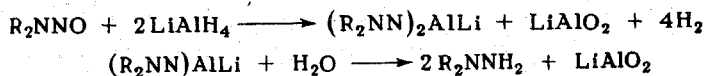
Нитрозамины были подвергнуты восстановлению цинковой пылью в водной уксусной кислоте уже в первых работах Э. Фишера по синтезу гидразинов:



Детально разработанная методика имеется для *несимм*-диметилгидразина [40]. Более удобный и экономичный вариант – восстановление амальгамированным цинком в соляной кислоте [41] – широко применяется в лабораторных условиях для получения *несимм*-диалкилгидразинов, содержащих до восьми углеродных атомов. Ароматические нитрозамины в этих условиях гидролизуются, так что восстановление их цинковой пылью следует проводить в водно-спиртовых растворах аммиака с карбонатом

аммония [42]. При восстановлении диарилнитрозаминов связь N-N разрывается настолько легко, что синтез 1,1-диарилгидразинов лучше осуществлять другими методами [43].

Плохо растворимые в воде высшие диалкилнитрозамины целесообразно восстанавливать алюмогидридом лития в эфирном растворе [44, 45]:

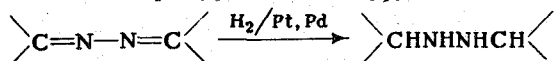


Предлагалось также восстановление натрия в спирте или жидком аммиаке [45].

Каталитическое гидрирование нитрозаминов в лабораторной практике почти не применяется, но было предметом всесторонних исследований в связи с задачей промышленного производства *несимм*-диметилгидразина. Основная трудность здесь состоит в легкости расщепления по связи N-N при гидрировании над платиновыми металлами, для подавления которого рекомендовались добавки солей [46].

Электрохимическое восстановление нитрозамина на ртутном катоде [47] также может применяться в качестве достаточно простого метода получения неароматических 1,1-дизамещенных гидразинов.

Азины легко и быстро гидрируются над платиновыми катализаторами в уксуснокислых или кислых спиртовых растворах при комнатной температуре и атмосферном давлении [44, 48]:

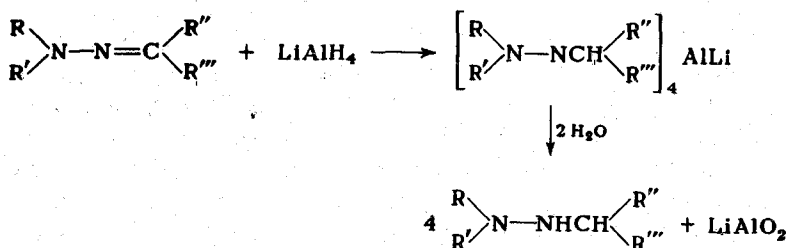


Особенно гладко идет гидрирование кетазинов, с альдазинами выходы хуже и образуется большое количество продуктов побочных реакций. Как и при восстановлении других производных гидразина, нежелательной побочной реакцией является гидрогенолиз связи азот - азот, приводящий к аминам. В соответствующих условиях (например, при работе под давлением или с никелем Ренея) это направление становится главным и может применяться для синтеза первичных аминов.

Препаративному гидрированию подвергались алифатические, алициклические и ароматические азины и оно служит одним из основных путей приготовления 1,2-дизамещенных гидразинов. Однако из-за малой доступности смешанных азинов, применимость метода ограничивается гидразосоединениями с одинаковыми (преимущественно вторичными) радикалами. Альдазины лучше восстанавливать с помощью алюмогидрида лития [49], который берется в некотором избытке против эквимолекулярно-

го количества, во избежание загрязнения гидразина трудноотделимой примесью продукта неполного гидрирования – гидразона. Выходы 1,2-диэтил- и 1,2-дипропилгидразинов достигали при этом 80%.

Гидразоны также могут подвергаться каталитическому гидрированию до соответствующих гидразинов, причем здесь тоже предпочтительно использовать в качестве исходных веществ производные кетонов [50]. Простейшие рецептуры рекомендуют непосредственное гидрирование смесей кетона с гидразином. Гидразоны альдегидов (как и альдазины) целесообразнее восстанавливать комплексными гидридами лития [51] или натрия [52]. Этот способ особенно перспективен в применении к синтезу трехзамещенных гидразинов из легкодоступных диалкилгидразинов [44, 51]:



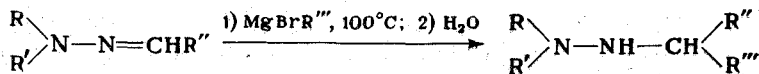
Боргидрид натрия (в отличие от алюмогидрида) может применяться в спирте, и в случае ацилгидразинов селективно восстанавливают гидразонную группу, не затрагивая ацильную.

Хорошим восстановителем моноалкилгидразинов оказался диборан [53].

Восстановлению могут подвергаться не только чистые гидразоны, а просто смеси монозамещенных гидразинов с альдегидами или кетонами в диглиме, через которые пропускается при комнатной температуре ток азота с дибораном (2 моль на моль карбонильного соединения), а затем – хлористый водород (для выделения гидразинов в виде смеси моно- и дигидрохлоридов):

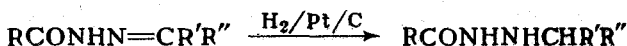


Диалкилгидразоны альдегидов (но не кетонов) могут также подвергаться восстановительному алкилированию смешанными магниорганическими соединениями в условиях, несколько более жестких, чем обычные для реакций Гриньяра, – при нагревании до 100°C в среде диизоамилового эфира [54]:

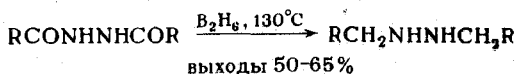


Этим способом было получено большое число триалкилгидразинов, константы которых приведены в табл. 1. В данной реакции также имеет место частичное расщепление по связи азот - азот с образованием вторичных аминов, которое становится особенно значительным у диэтил- и дипропилгидразинов формальдегида.

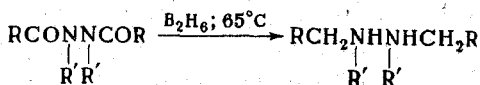
Гидразиды карбоновых кислот восстанавливаются несколько труднее производных со связью $\text{C}=\text{N}$ и это открывает возможность селективного гидрирования ацилгидразонов с сохранением ацильной группы:



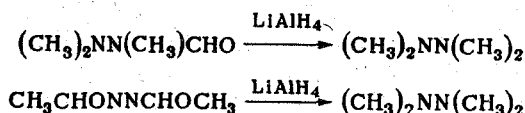
Различные варианты такого селективного восстановления ацилгидразонов представляют интерес для синтеза фармацевтических препаратов и патентовались многими фирмами. Оставшиеся ацильные (или карбалкокисильные) группировки могут быть в случае необходимости сняты путем гидролиза, так что иногда оказывается целесообразным перед каталитическим гидрированием алкилгидразонов ввести в них ацильную группу в качестве защиты от нежелательных побочных реакций. Восстановление ацильных групп может быть осуществлено с помощью алюмогидрида лития или диборана, причем гидразиды с незамещенными группами NH восстанавливаются гораздо хуже и в более жестких условиях, чем триалкилгидразиды или 1,2-диацил-1,2-диалкилгидразины [55]. Так, для получения 1,2-диалкилгидразинов из 1,2-диацилгидразинов восстановлением дибораном, необходимо 24-часовое нагревание до $130-135^\circ\text{C}$ в диглимовом растворе с десятикратным избытком восстановителя [56]:



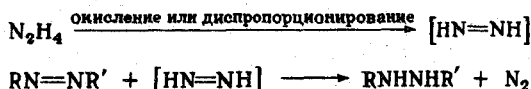
В то же время сполна замещенные 1,2-диацил-1,2-диалкилгидразины восстанавливаются уже пятикратным мольным количеством диборана при кипячении в тетрагидрофуране:



Восстановление гидразидов алюмогидридом лития, обычно проводимое в более мягких условиях, дает посредственные или плохие выходы диалкилгидразинов, но с успехом применяется для синтеза тетраалкилгидразинов [51, 55]:



Азосоединения как исходные вещества для восстановления в гидразины использовались исключительно в ароматическом ряду, поскольку алифатические азосоединения раньше получали окислением гидразосоединений. Однако, в связи с установлением возможности получения азосоединений изомеризацией моноалкилгидразонов [57] становится целесообразным препаративное гидрирование их в мягких условиях, когда гидразоны и гидразиды восстанавливаются плохо, или когда необходимо предотвратить восстановление других содержащихся в молекуле группировок. Удобным способом селективного превращения азогрупп в гидразо- может служить восстановление диимидом $\text{HN}=\text{NH}$, генерируемым из гидразингидрата [58]:



В применении к алифатическим азосоединениям этот способ восстановления позволяет получать хорошие выходы простейших симметричных диалкилгидразинов (53–87% для $\text{R}=\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$, C_3H_7 и $\text{n.C}_4\text{H}_9$) [59]. Оптимальные условия: температура 60°C , мольные соотношения азоалкан/гидразингидрат = 1/2, 2–3 в спиртовом растворе с 5–6% никеля Ренея при продолжительности реакции 1,5–2,5 ч.

Циклические азосоединения – 1-пиразолины – также восстанавливаются гидразингидратом в присутствии никеля Ренея, образуя соответствующие пиразолидины, но параллельно идет изомеризация в 2-пиразолины, что затрудняет выделение продуктов гидрирования.

2.3. Химические свойства предельных гидразинов

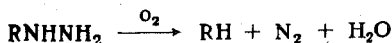
Гидразины – весьма реакционноспособные соединения, легко вступающие во взаимодействие с множеством реагентов различной природы. Многообразие их химических превращений вызывается, в частности, тем обстоятельством, что оба

атома азота гидразинной функции доступны для атаки реагентов. Благодаря этой особенности, гидразины ведут себя подобно бифункциональным соединениям и притом — с одинаковыми или разными функциями в зависимости от типа замещения. Каждый из двух образующих гидразинную группировку азотсодержащих фрагментов может реагировать отдельно или совместно, последовательно или синхронно.

Продукты первичных реакций часто сохраняют способность к взаимодействию с теми же реагентами по тому же или по другому атому азота. При наличии у реагента двух реакционных центров, это создает благоприятные условия для замыкания колец с образованием различных гетероциклических соединений или для поликонденсаций в гетероцепные полимеры. В этом разделе излагаются некоторые данные о химических свойствах предельных гидразинов, представляющих особый интерес в связи с их практическим использованием и современными теоретическими представлениями. Реакции присоединения по кратным связям, приводящие к функционально замещенным гидразинам, рассматриваются в пятой главе.

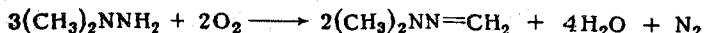
2.3.1. Окисление

Все гидразины — сильные восстановители, но окисление их носит весьма различный характер и находит столь же различные применения в зависимости от условий осуществления процесса, природы, числа и расположения заместителей, и, конечно, — используемых окислителей. Полное сжигание гидразинов и его простейших метилзамещенных до азота, двуокиси углерода и воды используется для создания реактивной тяги в некоторых моделях современных жидкостных ракетных двигателей, расходующих до нескольких тысяч килограмм топлива в секунду. В качестве окислителей используются азотная кислота, двуокись азота и жидкий кислород. Атмосферный кислород медленно окисляет гидразины уже при низких температурах. Вследствие этого при стоянии на воздухе препаратов моноалкилгидразинов наблюдается выделение пузырьков газа:

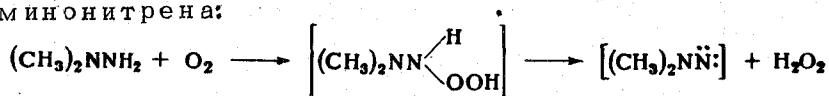


При попадании гидразинов на материалы с развитой поверхностью окисление ускоряется и может привести к воспламенению. Окисление *несимм*-диметилгидразина кислородом воздуха было предметом подробных исследований в связи с проблемой хранения запасов ракетного топлива [60]. Главными продуктами в данном случае оказались диметилгидразон

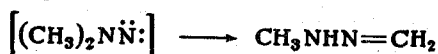
формальдегида, вода и азот согласно общей приблизительной схеме:



В небольших количествах образуются также диметилнитрозамин, диметиламин, аммиак, диазометан, закись азота и формальдегид. Реакция ускоряется на свету и катализируется металлами и их солями. Предполагается, что подобно автоокислению углеводородов, на начальной стадии получается крайне нестабильная гидроперекись, разлагающаяся с образованием реакционноспособного промежуточного диметиламинонитрена:

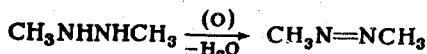


Образующийся диметиламинонитрен, как и другие аминокнитрены (или 1,1-диазены), строение и свойства которых обсуждаются в следующей главе, подвергается диазен-гидразонной перегруппировке:



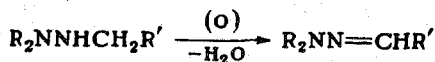
Последующими превращениями метилгидразона формальдегида в реакционной среде можно объяснить всю пеструю гамму продуктов, наблюдаемых при окислении несимм-диметилгидразина.

Пары симметричного диметилгидразина при контакте с воздухом довольно быстро и гладко превращаются в азоэтан:



По аналогичной схеме реагируют в мягких условиях с окисью ртути все 1,2-диалкилгидразины, что давно уже используется для синтеза алифатических азосоединений.

Триалкилгидразины при стоянии на воздухе образуют диалкилгидразоны [54]:

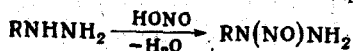


Тетраметилгидразин значительно устойчивее к окислению газообразным кислородом, чем другие метилгидразины [60].

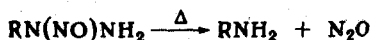
Окисление гидразинов солями меди (реактив Фелинга) и серебра при нагревании в водных растворах используется для их качественного определения. Количественный анализ простейших гидразинов также основан на окислении (сульфатом ртути, анодном и др.) [61].

2.3.2. Нитрозирование

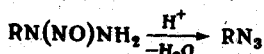
Уже в классических работах Курциуса и Тиле было описано несколько нитрозопроизводных, получающихся при действии азотистой кислоты на монозамещенные гидразины:



Недавно были синтезированы нитрозопроизводные гидразино-пиртов [62]. Алкил- и арилнитрозогидразины разлагаются при нагревании с выделением закиси азота:



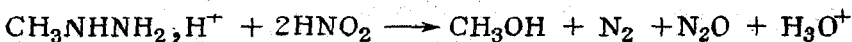
а при действии кислот отщепляют воду, превращаясь в азиды



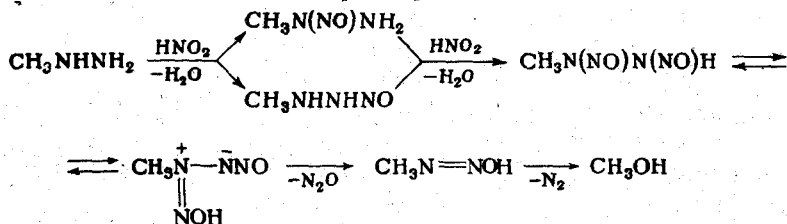
По современным данным [63] именно 1,1-нитрозофенилгидразин является промежуточным веществом при синтезе фенилазида путем диазотирования фенилгидразина. О механизме реакции моноалкилгидразинов с азотистой кислотой до самого последнего времени не было никаких сведений и лишь недавно появилось сообщение о кинетике нитрозирования метилгидразина в водных растворах [64]. По этим данным ход реакции зависит от концентрации, и в очень разбавленных растворах (до 10^{-4} моль/л) идет нитрозирование по обоим атомам азота с образованием изомерных нитрозосоединений $\text{CH}_3\text{N(NO)NH}_2$ и CH_3NHNHNO , причем первое медленно изомеризуется во второе, тотчас разлагающееся на амин и закись азота:



В более концентрированных растворах стехиометрия иная: метилгидразин реагирует с двумя молекулами HNO_2 , образуя метиловый спирт, азот и закись азота:



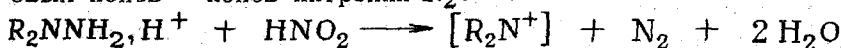
Кинетические данные интерпретируются в пользу того, что метиловый спирт получается не как результат диазотирования промежуточного метиламина, а вследствие образования и разложения нестойкого динитрозопроизводного:



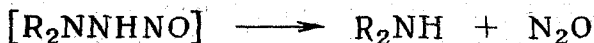
Аналогичные предполагаемому промежуточному симметричные динитрозопроизводные $RN(NO)N(NO)R$ значительно устойчивее: они были получены еще Тиле из 1,2-дизамещенных гидразинов и при нагревании разлагались на окись азота и азосоединения.

Взаимодействие 1,1-дизамещенных гидразинов с азотистой кислотой и окислами азота представляет значительный интерес во многих отношениях, но имеющиеся в доступной современной литературе сведения очень ограничены и относятся к таким совершенно различным проблемам, как загрязнение атмосферы Луны продуктами неполного сгорания диметилгидразина в двигателях лунного отсека космического корабля "Аполлон" [65] и существование катионов нитрения R_2N^+ [66]. Первая из этих проблем выходит за рамки данной книги, а вторая имеет непосредственное отношение к механизмам реакций азотистых соединений и нуждается в комментариях.

По аналогии с образованием карбениевых ионов R_3C^+ при дезаминировании первичных алифатических аминов R_3CNH_2 азотистой кислотой, можно ожидать возникновения в подобных реакциях с гидразинами R_2NNH_2 азотистых аналогов карбениевых ионов — ионов нитрения R_2N^+ :



Дальнейшая стабилизация короткоживущих нитрениевых ионов могла бы происходить путем перегруппировок с миграцией водорода или алкильных радикалов, подобных хорошо известным перегруппировкам карбениевых ионов и образованием в конечном итоге аминов иной структуры, или же (для ионов в триплетном состоянии) — путем отрыва водорода от растворителя и превращением во вторичный амин с теми же радикалами, как в исходном гидразине. Такой же амин может получиться и при разложении первоначально образующегося нитрозогидразина, но в этом случае его образование сопровождалось бы выделением закиси азота:

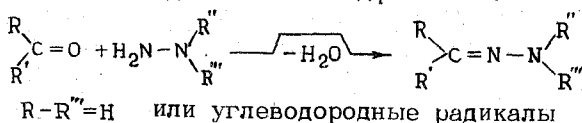


Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что при действии азотистой кислоты на 1,1-дизамещенные гидразины действительно образуются в основном вторичные амины, но количество закиси азота отнюдь не соответствует стехиометрическому, причем обнаруживаются продукты перегруппировок предполагаемых нитрениевых ионов и их непосредственных предшественников — *N*-дiazениевых ионов $R_2NN_2^+$ [66]. Эти

факты рассматриваются как указание на то, что в сложном комплексе параллельных и последовательных реакций, происходящих при дезаминировании 1,1-дизамещенных гидразинов, принимают участие и катионы нитрения R_2N^+ . Исследовано пока только небольшое число циклических гидразинов [66], так что вопрос остается дискуссионным и необходимы дальнейшие исследования.

2.3.3. Реакции с карбонильными соединениями *

С карбонильными соединениями могут взаимодействовать все моно-, ди- и тризамещенные гидразины, т.е. гидразины, содержащие группы NNH_2 или NNH . Продукты реакций этих групп с карбонильной различны. Гидразин, монозамещенные гидразины и несимметричные дизамещенные образуют с карбонильными соединениями гидразоны:

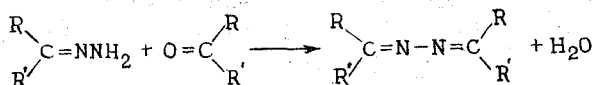


Это давно и широко известная реакция гидразинов, упоминаемая во всех учебниках органической химии. Длительное время она использовалась главным образом в аналитических целях — для получения кристаллических фенил- и нитрофенилгидразонов и идентификации с их помощью альдегидов и кетонов. Сами гидразоны рассматривались лишь как "производные карбонильных соединений", хотя они представляют не меньший, чем исходные реагенты интерес и в теоретическом и в прикладном аспектах.

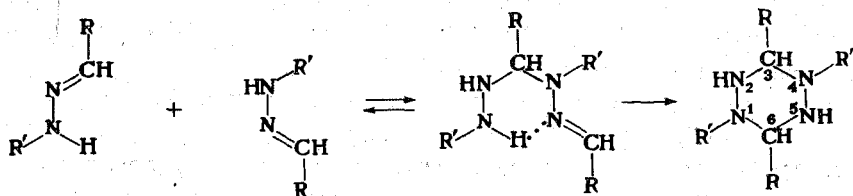
Теперь становится очевидным, что гидразоны образуют самостоятельный и равноправный класс органических соединений, обладающих ценными свойствами и способных к многообразным превращениям [см. специальную монографию Ю.П. Китаева и Б.И. Бузыкина]. Однако существовавший ранее односторонний подход к реакциям гидразинов с карбонильными соединениями не способствовал их углубленному исследованию и многие интересные особенности оставались до последнего времени малоизученными или вообще неизвестными. Гидразоны, образующиеся из самого гидразина или его монозамещенных, сохраняют способность к дальнейшим конденсациям

* Взаимодействие 1,2-ди- и тризамещенных гидразинов с карбонильными соединениями, представляющее особый интерес в связи с проблемой синтеза енгидразинов, см. 3.2.1.

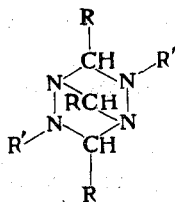
с карбонильными соединениями по группам $=N-NH_2$ или $=N-NH-B$ в первом случае получаются азины:



а во втором – происходят разнообразные реакции, которые особенно характерны для гидразонов альдегидов и могут существенно осложнить их получение*. Гидразоны альдегидов весьма склонны к образованию димеров, сначала цепных, а затем циклических – гексагидро-1,2,4,5-тетразинов [67]:



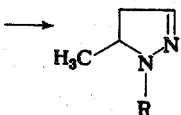
Группировки NH циклического димера могут участвовать в конденсации с карбонильной группой исходного альдегида, образуя бициклические продукты типа



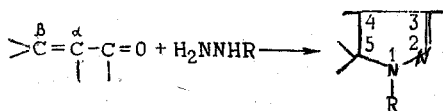
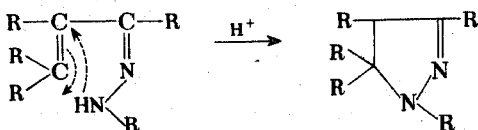
и более сложные структуры. Склонность к димеризации и дальнейшей конденсации у гидразонов простейших альдегидов столь велика, что некоторые из них удалось получить лишь недавно [68].

Вступать в конденсацию с альдегидами могут не только димеры, но и сами монозамещенные гидразоны, например:

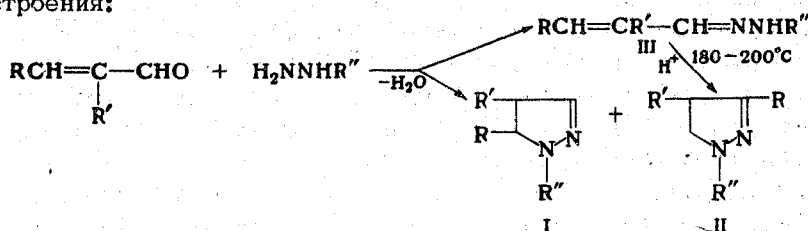
* Отметим здесь, что простейшие альдегиды столь энергично реагируют с гидразинами, что необходимо применение растворителей и охлаждение. Для подавления нежелательных вторичных реакций следует добавлять альдегид к гидразину, а не наоборот. Кетоны не нуждаются в разбавлении и охлаждении при проведении реакции с моноалкилгидразинами, а с диалкилгидразинами требуется применение каталитических добавок кислот или солей ($CaCl_2$) и нагревание.



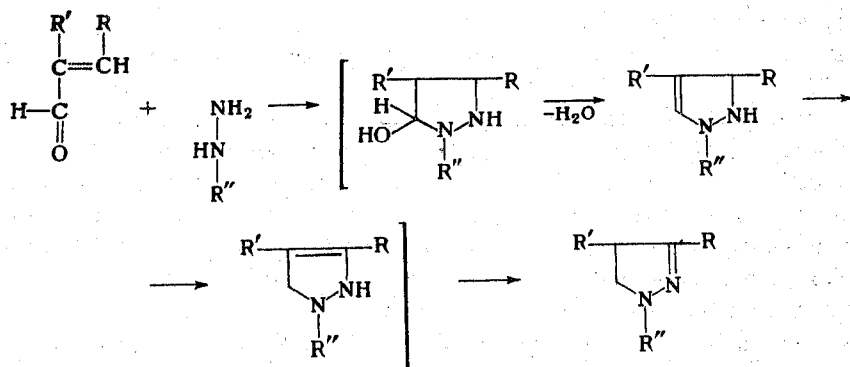
Впрочем, применимость такого способа получения пиразолинов из предельных альдегидов ограничивается в основном ацетальдегидом из-за перегруппировок и нестереоселективности процесса, приводящих к образованию смесей структурных и пространственных изомеров. Гораздо более универсальным является способ получения пиразолинов конденсацией монозамещенных гидразинов (и гидразина) с α, β -непредельными карбонильными соединениями:


$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{R} \\ | \quad | \\ \text{R} \quad \text{N} \\ | \quad | \\ \text{R} \quad \text{HN}-\text{R} \end{array} & \xrightarrow{\text{H}^+} & \begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{R} \\ | \quad | \\ \text{R} \quad \text{N} \\ | \quad | \\ \text{R} \quad \text{N}-\text{R} \end{array}
 \end{array}$$


им по структуре пиразолинов, присутствуют большие или меньшие количества изомерных пиразолинов аномального строения:

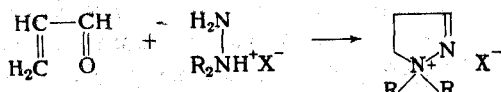


Доля пиразолинов аномальной структуры (II) возрастает с увеличением радикалов R и R'' (но не R'!) и в реакции α -метил- β -этилакролеина с изопропилгидразином кроме гидразона (III) получается только аномальный пиразолин (II). Гидразон (III) циклизуется с большим трудом, лишь при кипячении, каталитических добавках солянокислой соли гидразина или HCl, и при этом образуется не пиразолин (I), а опять таки аномальный продукт (II). Возникновение пиразолинов аномальной структуры из неопределенных альдегидов нельзя объяснить перегруппировками гидразонов или пиразолинов "нормального" строения. Наиболее вероятная причина заключается в стерической затрудненности присоединения группы NHR'' алкилгидразинов по связи C=C, замещенной в β -положении. Фрагмент NHR'' атакует пространственно более доступную карбонильную группу, а NH₂ присоединяется по двойной связи. Последующие превращения получающегося гидроксипиразолидина могут быть представлены схемой:

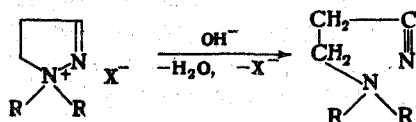


Образование неопределенных гидразонов и их циклизация таким образом не должны считаться обязательными последовательными стадиями синтеза пиразолинов из гидразинов и

карбонильных соединений. Пиразолины и непредельные гидразоны могут, по-видимому, получаться параллельными реакциями, соотношение между которыми явно зависит от таких факторов, как число и структура радикалов-заместителей при двойной связи непредельного карбонильного соединения и в исходном гидразине [71]. Для гладкого замыкания пиразолинового кольца в мягких условиях необходимо, чтобы общее число алкильных радикалов у двойной связи непредельного карбонильного соединения и в гидразине не превышало двух. Весьма интересно, что простейший непредельный альдегид — акролеин — легко реагирует в кислой среде с несимметричными диалкилгидразинами, образуя четвертичные пиразолиниевые соли:



которые при подщелачивании реакционных смесей тотчас превращаются в β -диалкиламинопропионитрилы [72]:



По мере усложнения и разветвления радикалов диалкилгидразинов тенденция к образованию пиразолиниевых колец снижается, так что с 1,1-дипропил- и 1,1-диизобутилгидразинами получают только гидразоны, но низшие диалкилгидразоны акролеина в обычных условиях конденсации вообще не могут быть получены. Их удалось выделить лишь резко сократив время контакта реагентов — применением техники смешения струй и сбрасывая реакционную смесь в раствор щелочи [73].

Атака гидразином двойной углерод-углеродной связи непредельных карбонильных соединений как процесс, параллельный реакции по карбонильной группе, по-видимому, всегда имеет место в той или иной степени. У непредельных кетонов, карбонильная группа которых медленнее реагирует с гидразинами, присоединение по связи $\text{C}=\text{C}$ может стать основным направлением взаимодействия, приводящим к образованию бифункциональных гидразиногидразонов и даже гидразинокетонов [74].

Реакции алкилгидразинов с ацетиленовыми карбонильными соединениями изучены мало. С метилгидразином образуются

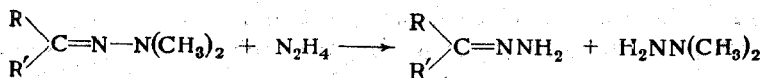
N-метилпиразолы, а из 1,1-диметилгидразина и пропаргилового альдегида был получен только соответствующий гидразон [75], циклизация которого, очевидно, затруднена по стерическим причинам. Диметилгидразон пропаргилового альдегида – единственный известный пока гидразон с тройной связью – примечателен сильно выраженными проявлениями *p*–*π*–*π*–сопряжения: исключительно высокими значениями экзальтаций рефракции и относительной дисперсии.

2.3.4. Реакции гидразинов с гидразонами

Полярная двойная связь углерод – азот в гидразонах во многом аналогична двойной связи углерод – кислород карбонильной группы. Аналогия эта проявляется, в частности, при взаимодействии гидразонов с гидразинами, подобном реакции образования самих гидразонов из карбонильных соединений [76]:



Вытеснение одного гидразинового остатка другим осуществляется при умеренном нагревании или на холоду с каталитическими добавками кислот или солей азотистых оснований. Реакция обратима, равновесие может быть достигнуто с обеих сторон, а при отгонке или кристаллизации одного из продуктов – проходит полностью в одну сторону. Время достижения равновесия зависит от строения реагентов и в ряду альдогидразонов меньше, чем для изомерных кетогидразонов при тех же условиях. Простейшие гидразоны реагируют быстрее, чем их гомологи. Практическое значение реакции "перегидразинирования" состоит в возможности использования ее для синтетических и аналитических целей. Этим путем предлагалось, например, получать некоторые труднодоступные незамещенные гидразоны из соответствующих *N,N*-диметилгидразонов и безводного гидразина (прямой синтез гидразонов из карбонильных соединений часто осложняется образованием азинов, затрудняющих выделение целевого продукта):

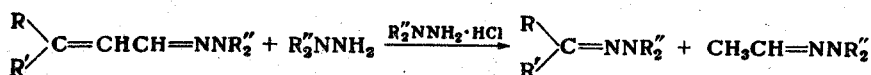


При добавлении нескольких капель алкилгидразонов к подкисленному спиртовому раствору 2,4-динитрофенилгидразина

выпадают осадки 2,4-динитрофенилгидразонов, которые можно использовать для идентификации и количественных определений.

"Перегидазинирование" гидразонов гидразинами - частный случай характерных для гидразонной и карбонильной групп обменных реакций, которые могут происходить также между разными гидразонами или между гидразонами и карбонильными соединениями.

Сходные реакции обменного расщепления могут идти и по поляризованным двойным углерод-углеродным связям α, β - непредельных гидразонов. При нагревании диалкилгидразонов кротонового альдегида и β, β -диметилакролеина с солями соответствующих диалкилгидразинов наблюдалось расщепление по связи C=C на диалкилгидразоны предельных карбонильных соединений [77]:



Это еще одна разновидность реакций расщепления олефиновой связи под действием нуклеофильных реагентов, которую можно сравнить с гидролизом продуктов кротонизации на исходные карбонильные соединения. Гидразинолиз двойных углерод-углеродных связей отмечался как побочная реакция при образовании непредельных гидразонов [77, 78].

3. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ГИДРАЗИНЫ

3.1. Аллил- и кротилгидразины

Непредельные гидразины все еще изучены сравнительно мало. Чистые препараты гидразинов ряда этилена были описаны около десяти лет тому назад и сводка их физико-химических констант дается в табл. 3. Удобным лабораторным способом получения может служить реакция бромидов аллильного типа с избытком гидразингидрата в условиях, аналогичных применяемым для синтеза предельных гидразинов [79]. Существенно, что аллильные перегруппировки в реакциях гидразина с кротил- и 1-метилаллилбромидами не происходят и структура скелета получающихся гидразинов соответствует строению исходных непредельных бромидов. При этом 1,1,2-тризамещенные гидразины или практически не образуются, или получаются как побочные продукты с небольшим выходом.

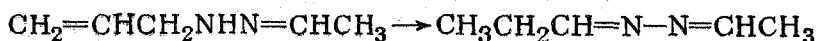
Физико-химические константы непредельных гидразинов

Название	Т.кип., °C (мм.рт.ст.)	ρ_4^{20}	n_D^{20}	n_C^{20}	ΔF_C	ω_{FCD}
Аллилгидразины						
Аллилгидразин	125,5-125,7 (764)	0,8846	1,4632	1,4594	113,6	24,5
1,1-Диаллилгидразин	60,1-61,0 (35)	0,8556	1,4623	1,4589	119,3	25,8
1,2-Диаллилгидразин	145-146 (746)	0,8640	1,4625	-	-	-
1-Метил-1-аллилгидразин	46,3-47,5 (84)	0,9152	1,4416	1,4386	106,3	24,1
Триаллилгидразин	60,2-60,8 (10)	0,8526	1,4634	1,4600	120,7	26,1
Кротилгидразины						
Кротилгидразин	61,8-62,8 (25,5)	0,8773	1,4676	1,4644	113,4	24,3
Изокротилгидразин	51,2-52,7 (36,5)	0,8616	1,4534	1,4503	106,6	23,4
1,1-Дикротилгидразин	66,0-66,5 (6)	0,8569	1,4716	1,4682	118,3	25,0
Пропаргилгидразины						
Пропаргилгидразин	45,0-46,0 (7)	0,9807	1,4896	1,4863	116,1	23,7
1,1-Дипропаргилгидразин	55,0-56,0 (3)	0,9702	1,4940	1,4906	117,4	23,8
1-Метил-1-пропаргилгидразин	127,5-128,0 (760)	0,9036	1,4623	1,4593	106,4	23,0

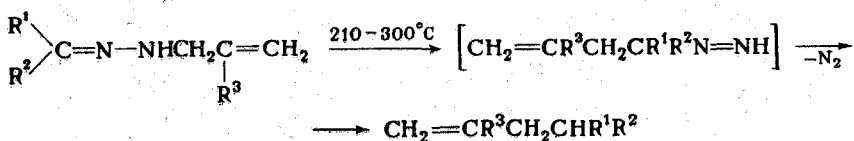
Первый симметричный непредельный гидразин — 1,2-диаллилгидразин получен кипячением 1,2-диформилгидразина с бромистым аллилом в метанольном растворе над содой и последующим снятием формильных групп гидролизом [80].

Аллил- и кротилгидразины — бесцветные дымящие на воздухе жидкости с очень неприятным запахом. Весьма гигроскопичны (особенно моноаллилгидразин) и легко окисляются. Смоченные аллилгидразином вата и фильтровальная бумага воспламеняются. Гидрохлориды чрезвычайно гигроскопичны, расплываются и не затвердевают даже при многодневной сушке над фосфорным ангидридом. Оксалаты состава 1:1 кристаллизуются из спирта.

Монозамещенные непредельные гидразины образуют (как и их предельные аналоги) гидразоны, причем интересная особенность аллил- и кротилгидразонов карбонильных соединений $C_2H_4O-C_4H_8O$ заключается в способности их при нагревании с гликолятом натрия в этиленгликоле гладко и необратимо изомеризоваться в азины:

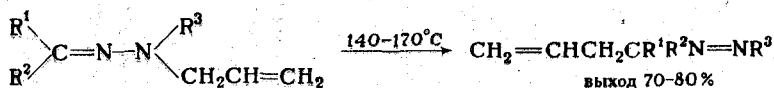


Таким путем удалось впервые получить несимметричные азины алифатического ряда [81]. (1-Метилаллил)гидразоны, однако, в этих условиях не изомеризуются. При нагревании до 210–300°C происходит их разложение на азот и углеводороды, структура которых свидетельствует о промежуточной перегруппировке в нестойкие гомоаллилдиимиды [82]:



$R^1=CH_3$ или C_6H_5 , $R^2=H$, CH_3 или C_6H_5 , $R^3=H$, CH_3

Гидразоны несимметричных аллилалкилгидразинов перегруппировываются при нагревании в сравнительно устойчивые гомоаллильные азосоединения [83]:

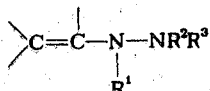


Эта [3,3]-сигматропная перегруппировка идет медленно (десятки часов), но при указанных температурах не сопровождается побочными реакциями и представляет препаратив-

ный интерес для синтеза труднодоступных непредельных азосоединений.

3.2. Енгидразины

В широком понимании к енгидразинам следует относить такие производные гидразина, которые характеризуются наличием в молекуле гидразинной функции и двойной связи $C=C$. Однако обычно, подобно названию "енамины", термин "енгидразины" используется лишь для структур, в которых оба фрагмента непосредственно связаны друг с другом:



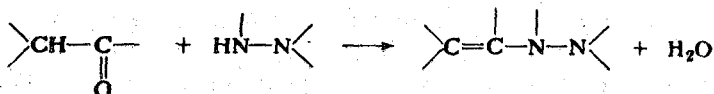
Хотя енгидразины можно рассматривать как азааналоги относительно хорошо исследованных енаминов, сходство в химическом поведении енаминов и енгидразинов удается проследить далеко не всегда как из-за специфики енгидразинов, так и из-за их малой изученности.

Несмотря на то, что первые представители таких производных гидразина известны уже давно, химия енгидразинов стала интенсивно развиваться лишь в последнее десятилетие. Основные направления этого развития связаны, во-первых, со способностью енгидразинов к легкому превращению в разнообразные азотистые гетероциклы. Здесь, прежде всего, нужно отметить синтез индолов по Фишеру. Известная схема реакции Фишера [84], предложенная Робинсонами еще в начале века, предусматривала в качестве ключевой стадии промежуточное образование енгидразинов. Второе важнейшее направление развития химии енгидразинов обусловлено тем, что при $R^1=H$ становится потенциально возможной таутомерия енгидразин-гидразон, формально аналогичная кетонольной или имин-енаминной таутомерии, но во многих отношениях отличающаяся от них благодаря особенностям гидразинной (и гидразонной) группы. Поскольку таутомерия енгидразин-гидразон характерна для функционально замещенных енгидразинов, она будет рассмотрена в главе пятой.

Нужно ожидать, что наличие sp^3 -гибридизованного атома азота у двойной связи углерод-углерод приведет к образованию p, π -сопряженной системы и отразится на физико-химических свойствах енгидразинов. Однако имеющиеся в настоящее время в литературе данные по этому поводу носят чрезвычайный фрагментарный характер.

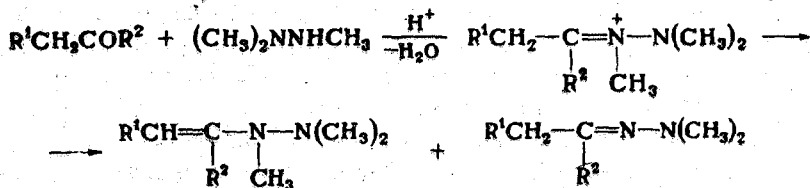
3.2.1. Синтез энгидразинов

Основные методы получения энгидразинов сходны с методами синтеза енаминов. Наиболее часто с этой целью использовалась конденсация карбонильных соединений с 1,2-дизамещенными или тризамещенными гидразинами:



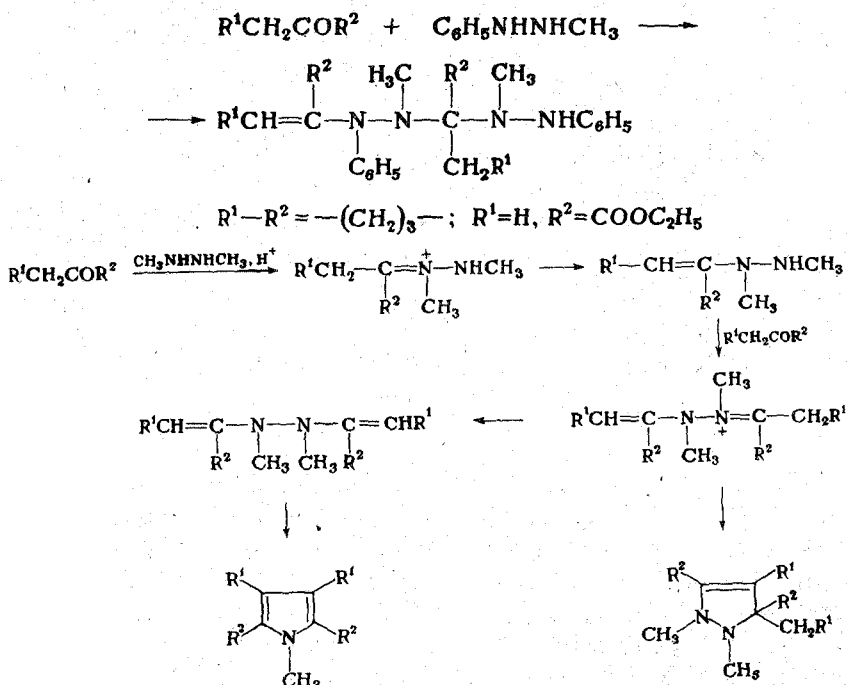
Однако направление реакции очень сильно зависит от структуры реагентов и сравнительно простые энгидразины доступны только в немногих случаях.

Одна из методик основана на взаимодействии тризамещенных гидразинов с альдегидами или кетонами, способными к енолизации. Впервые эта реакция была осуществлена на примере 1,2-диметил-1-(2,5-диметилфенил)гидразина и дибензилкетона [85]. Позже было показано, что энгидразины получают с хорошими выходами также из 1,2-диметил-1-фенилгидразина и карбонильных соединений [86]. Простейший алифатический тризамещенный гидразин — триметилгидразин — тоже дает энгидразины, но с худшими выходами, при взаимодействии с пропионовым и масляным альдегидами, ацетоном или циклогексаном [87]. Как было установлено спустя несколько лет, в случае триметилгидразина реакция сопровождается образованием соответствующего гидразона в результате деметилирования промежуточного гидразониевого производного, причем это побочное направление оказывается единственным при использовании ациклических кетонов [88]:

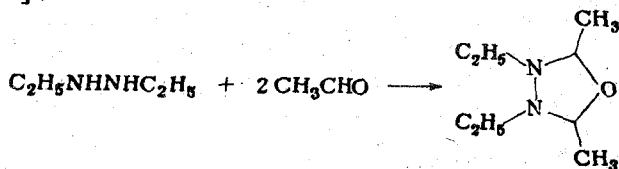


Следовало ожидать, что энгидразины могут быть получены и из 1,2-дизамещенных гидразинов и карбонильных соединений, но образующиеся в этом случае энгидразины чрезвычайно реакционноспособны и уже в условиях синтеза претерпевают дальнейшие превращения. Так, 1-метил-2-фенилгидразин с цикlopentanом или этиловым эфиром пировиноградной кислоты дает (гидразиноалкил)энгидразины и (или) пирролы [89], тогда как использование 1,2-диметилгидразина приводит обычно к пирролам и (или) 3-пиразолинам [90]. Не

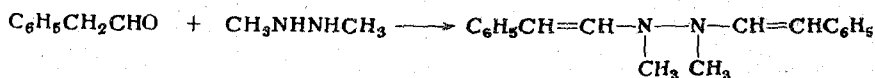
были выделены энгидразины и при взаимодействии 1-метил-2-фенилгидразина с рядом других кетонов и альдегидов [91]:



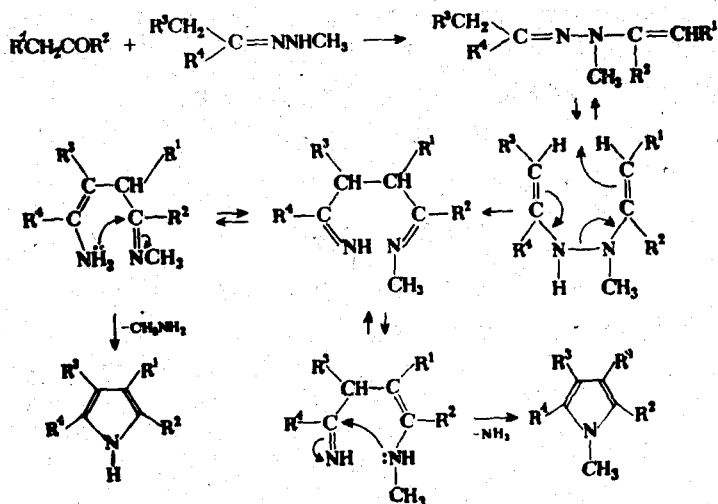
Точно так же при обработке уксусного альдегида 1,2-диэтилгидразином и выдерживании реакционной смеси в течение нескольких часов был получен лишь соответствующий 3-пирозолин. Однако, если обработку реакционной смеси проводить быстро, то продуктом реакции оказывается 1,3,4-оксадиазолидин [91]:



Описаны лишь бис(енгидразины), образующиеся из фенил-уксусного альдегида или 2-тетралона в результате их атаки по обеим группам NH 1,2-диметилгидразина [90]:

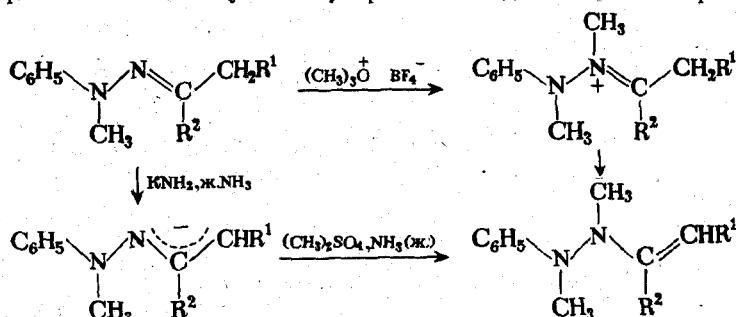


Попытка синтеза энгидразонов аналогичным путем - взаимодействием енолизирующихся кетонов с их метилгидразонами - привела к образованию пирролов [92]:



Помимо конденсации замещенных гидразинов с карбонильными соединениями, для получения энгидразинов были апробированы и другие реакции, аналогичные используемым в синтезе енаминов. Одна из таких реакций заключается в алкилировании метилфенилгидразонов тетрафторборатом триметиллоксония в жидком сернистом ангидриде [86]. Возникающая при этом гидразониевая соль депротонируется в присутствии основания (обработка водным раствором карбоната натрия или, лучше, триэтиламина в эфире). Такая методика оказалась пригодной для получения энгидразинов только из гидразонов кетонов (выход 50 – 80%), поскольку гидразоны альдегидов алкилируются по другому атому азота.

Еще одна реакция, которая могла бы служить методом синтеза энгидразинов, основана на алкилировании анионов метилфенилгидразонов диметилсульфатом. Однако, кроме метилирования по атому азота, при этом идет метилирование



амбидентного аниона и по атому углерода [86]. В результате реакции образуются смеси энгидразина и метилфенилгидразона α -алкилированного карбонильного соединения, разделение которых затруднительно, так что такая методика в настоящее время не имеет препаративного значения:

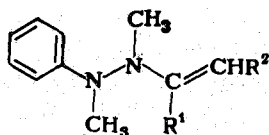
Описано также [91] получение энгидразина по аналогичной схеме путем метилирования метилфенилгидразона 4-*трет*-бутилциклогексанона иодистым метилом с последующей обработкой реакционной смеси поташом:

3.2.2. Физические и химические свойства энгидразинов

Энгидразины представляют собой бесцветные жидкие или кристаллические вещества, неустойчивые по отношению к кислотам и не выдерживающие даже кратковременного нагревания при высоких температурах. Однако они могут быть перегнаны в вакууме без разложения, если перегонку проводить быстро при максимально низкой температуре*.

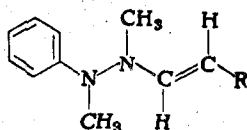
В ИК-спектрах энгидразинов, как и в спектрах енаминов, полоса валентных колебаний связи $C=C$ находится в области $1615 - 1650 \text{ см}^{-1}$ [85, 87, 88, 90]. В УФ-спектрах 1,2-диметил-1-фенил-2-алкенилгидразинов [85]

* Синтез 1,2-диметил-1-фенил-2-(1-циклогексенил)гидразина одним и тем же способом был одновременно описан двумя группами исследователей [86] [см. также Грандберг, Пржевальский ХГС, 1969, с. 943-945]. Однако все спектральные характеристики препарата, выделенного Грандбергом и Пржевальским, сильно отличаются от приводимых в [86] и согласующихся с данными для других энгидразинов. Вероятно, высокая температура (выше 150°C), при которой проводилась перегонка энгидразина, привела к его загрязнению продуктами разложения.

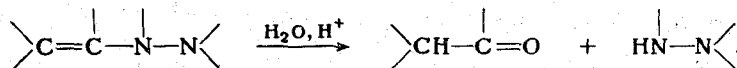


наблюдаются две полосы в областях 230 - 250 нм ($\epsilon = 5000 + 20000$) и 290 - 300 нм. Интенсивность второй полосы сильно меняется в зависимости от структуры заместителя при двойной связи (R^2 - алкил, $\epsilon = 2600 + 2800$; R^2 - арил, $\epsilon = 25000 - 28000$).

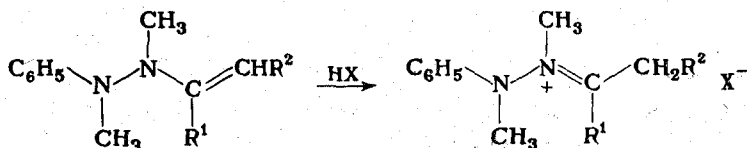
С помощью спектроскопии ПМР установлена *E*-конфигурация энгидразинов с симметрично дизамещенной двойной связью [85]:



Для энгидразинов характерно легкое расщепление водой в присутствии кислот (даже при хроматографировании на силикагеле) [85] с образованием замещенного гидразина и карбонильного соединения:



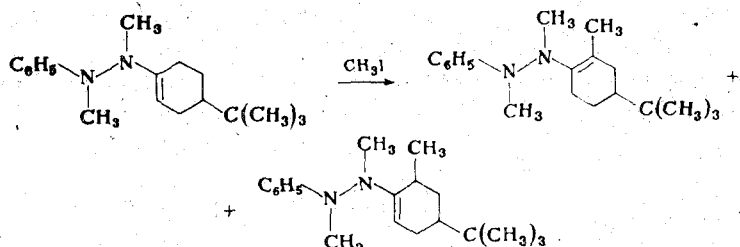
Энгидразины имеют несколько основных центров. Показано, что протонирование (при температуре около -70°C) идет исключительно по атому углерода (как и в енаминах) с образованием гидразониевых солей [86]. Такие соли с хлорной кислотой в некоторых случаях были выделены в кристаллическом состоянии:



Формы, протонированные по атомам азота, с помощью спектроскопии ПМР обнаружены не были, хотя химические превращения энгидразинов в присутствии кислот ясно указывают на существование таких форм. Очевидно, основность атомов азота значительно ниже и равновесная концентрация *N*-протонированных структур очень мала.

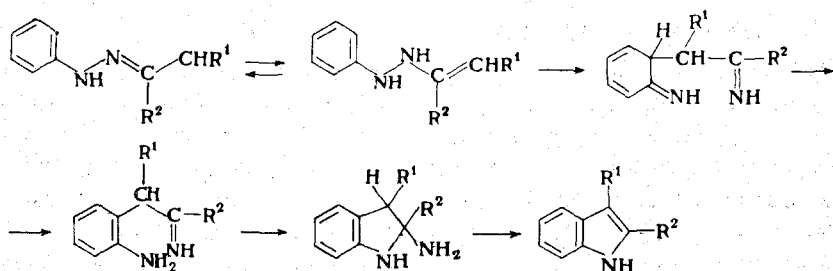
Вероятно, энгидразины алкилируются тоже по атому углерода. Однако единственным указанием на такую возможность служит метилирование метилфенилгидразона 4-трет-бутилдик-

логексанона избытком иодистого метила [91]. При этом была получена смесь С-алкилированных енгидразинов — продуктов дальнейшего метилирования енгидразина, образующегося первоначально:

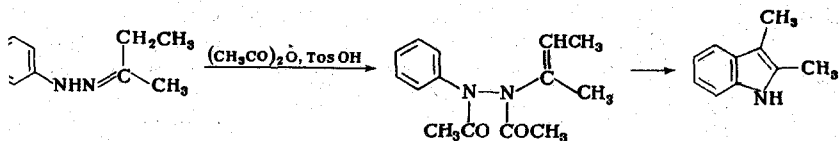


Реакции, затрагивающие исключительно гидразиногруппу, описаны только для функционально замещенных енгидразинов (см. гл. 5).

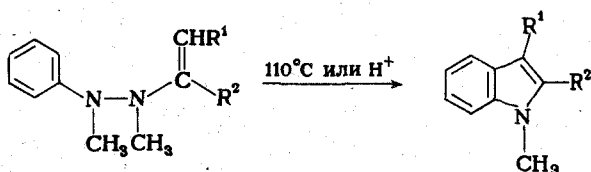
Наиболее характерным превращением енгидразинов является циклизация в пирролы или их конденсированные аналоги, протекающая с потерей одного из атомов азота. К этой группе реакций относится и классический синтез индолов по Фишеру из арилгидразонов. Согласно схеме Робинсонов арилгидразоны изомеризуются в таутомерную енгидразинную форму, которая претерпевает, в современной интерпретации, [3,3]-сигматронную перегруппировку в диимин, аналогичную клайзеновской перегруппировке алиловых эфиров фенолов. Диимин далее через ряд последовательных стадий циклизуется в индол:



Соединения, структурно близкие всем изображенным на схеме интермедиатам, были выделены в различных работах и легко циклизовались в индолы при нагревании или в присутствии кислот даже на холоду. В частности, при ацетилировании различных гидразонов алифатических карбонильных соединений [93] были получены ацильные производные енгидразинов, которые превращались в индолы при обработке разбавленными кислотами или щелочами:



Аналогичные (*N*-метил)енгидразины циклизуются в *N*-етилиндолы при нагревании или (со значительно большей скоростью) в условиях кислотного катализа [86, 91]:

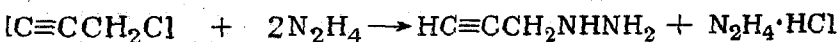


Скорость внутримолекулярной термической циклизации [86] мало зависит от структуры заместителей при двойной связи, тогда как каталитическая циклизация диалкилзамещенных енгидразинов идет значительно медленнее циклизации арил- или оноалкилзамещенных. Это связано с различной скоростью ротонирования енгидразинов разных типов по α -атому азота, которое катализирует стадию [3,3]-сигматропной перегруппировки.

Енгидразины или енгидразоны [90], не имеющие ароматических заместителей в енгидразинном фрагменте, превращаются в пирролы по схеме, сходной с механизмом реакции Шизера.

3.3. Ацетиленовые гидразины

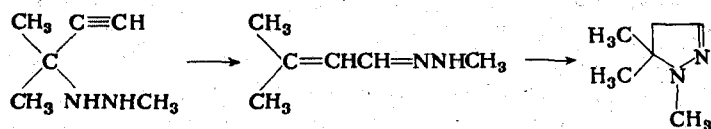
И гидразин и ацетилен – соединения эндотермические, так что от производных, совмещающих обе эти группировки следует ожидать особенно высоких теплот сгорания. Неудивительно поэтому, что в патентной и справочной литературе ропаргилгидразин фигурирует в качестве возможного ракетного горючего. Опубликованные сведения о гидразинах ряда ацетилена отличаются, однако, крайней скудостью и фрагментарностью. Простейший ацетиленовый гидразин – пропаргилгидразин $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NHNH}_2$ – получается при реакции хлористого ропаргила с безводным гидразином [94]:



Одновременно образуется (как и обычно при реакциях гидразина с галогенпроизводными) большое количество 1,1-ди-ропаргилгидразина, 1,1,1-трипропаргилгидразиниевая соль

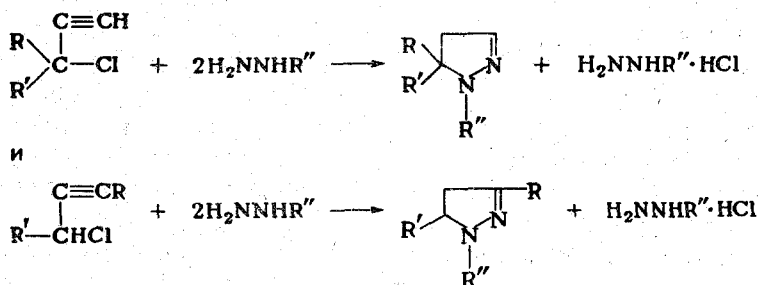
и немного 1,1,2-трипропаргилгидразина. Аналогичным образом был синтезирован из метилгидразина 1-метил-1-пропаргилгидразин, а из 1,2-диизопропилгидразина - 1-пропаргил-1,2-диизопропилгидразин (см. табл. 2).

Пропаргилгидразины дают характерные для ацетиленовых соединений осадки с реактивом Илосвая, восстанавливают аммиачный раствор азотнокислого серебра на холоду, а Фелингову жидкость - при слабом нагревании. По сравнению с предельными и этиленовыми аналогами гидразины ряда ацетилена имеют значительно большую плотность, повышенную вязкость и пониженную основность. Представляет значительный интерес выяснение связи между этими особенностями пропаргилгидразинов и присутствием в них ацетиленового водорода. Однако попытки синтезировать ацетиленовые гидразины с неконцевой тройной связью и более сложными радикалами оказались пока безуспешными. Систематическое исследование взаимодействия ацетиленовых хлоридов различной структуры с гидразином и алкилгидразинами показало, что в этих реакциях имеют место неизвестные ранее перегруппировки, и вместо ожидаемых ацетиленовых гидразинов получаются 2-пиразолины, непредельные и предельные гидразоны, углеводороды и другие соединения. Первичными продуктами этих реакций, по-видимому, являются весьма неустойчивые ацетиленовые гидразины, подвергающиеся изомерным превращениям уже при комнатных температурах. Так спектры ПМР реакционной смеси диметилацетиленилхлорметана и метилгидразина, полученной в условиях, исключающих саморазогревание выше 70-80°C, свидетельствовали о присутствии в ней 1-метил-2-(α,α -диметилпропаргил)гидразина, 1,5,5-триметил-2-пиразолина и метилгидразона β,β -диметилакролеина. Соотношение этих изомерных компонентов изменялось при стоянии смеси в соответствии с последовательностью превращений



а при перегонке выделялся только конечный продукт - пирозолин [95]. Первая стадия этого процесса - изомеризация ацетиленового гидразина с третичным радикалом в непредельный гидразон - представляет собой перегруппировку с 1,3-миграцией гидразинного остатка, аналогичную известному превращению третичных ацетиленовых спиртов в непредельные карбонильные соединения (перегруппировка Мейера-Шустера).

При реакции ацетиленовых хлоридов с 1,1-диалкилгидрази-
нами образующиеся неопределенные диалкилгидразоны неспо-
собны к циклизации в пиразолины и могут быть выделены как
конечные продукты [77]. Однако в реакциях с гидразином и
моноалкилгидразинами промежуточно образующиеся непре-
деленные гидразоны легко циклизуются, особенно при ката-
литическом действии отщепляющегося (в виде солей) хлорис-
того водорода. При нагревании реакционных смесей до 140-
150°C все эти промежуточные процессы быстро завершают-
ся, так что из третичных ацетиленовых и вторичных алкил-
ацетиленовых хлоридов можно получать 2-пиразолины соглас-
но общим схемам [96]:



$\text{R}'' = \text{H}$ или Alk

Препаративные выходы составляют 40-60%, причем пира-
золины подобной структуры трудно доступны иными путями и
были впервые получены именно в этих реакциях. Такой спо-
соб, однако, мало пригоден для получения 3,5,5-триалкилпи-
разолинов: третичные алкилацетиленовые хлориды в условиях
реакции с гидразином быстро изомеризуются в алленовые и
диеновые хлориды, а также отщепляют хлористый водород,
превращаясь в ениновые углеводороды [97]. Выходы пиразо-
линов получаются вследствие этих нежелательных процессов
плохими, и они сильно загрязнены трудно отделимыми приме-
сями гидразонов и гидразинов.

Неустойчивость и склонность к изомерным превращениям,
по-видимому, составляют характерную особенность всех
ацетиленовых гидразинов, в том числе и пропаргилгидразинов,
которые удается выделить в чистом виде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Axford D.W.E., Janz G.J., Russel K.E. J. Chem. Phys., 1951, v. 19, p. 704-708.
2. Durig J.R., Harris W.C. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 1449-1461; v. 51, p. 4457-4468.

3. Hadzi D., Jan J., Ocvirik A. *Spectrochim. Acta*, 1969, v. 25 A, p. 97-102.
4. Свердлов О.В., Блинова О.В., Мазуренко Л.М. и др. В кн.: *Спектрохимия внутри- и межмолекулярных взаимодействий*. Вып. 1. Под. ред. Н.Г.Бахшиева. Л., Изд. ЛГУ, 1975, с. 142-161.
5. Юнда Н.Г., Лагодзинская Г.В., Манелис Г.Б. Изв. АН СССР: Сер.хим., 1972, № 6, с. 1284-1286.
6. Durig J.R., Bush S.F., Mercer E.E. *J.Chem.Phys.*, 1966, v. 44, p. 4238-4247.
7. Стопский В.С., Лебедев В.Б., Иоффе Б.В. и др. ДАН СССР, 1966, т. 166, с. 399-402.
8. Юнда Н.Г., Лагодзинская Г.В., Манелис Г.Б. Изв. АН СССР. Сер.хим., 1975, № 11, с. 2443-2447.
9. Fletcher J.R., Sutherland I.O. *Chem.Comm.*, 1969, p. 706-708.
10. Иоффе Б.В., Исидоров В.А., Зенкевич И.Г. В кн.: *Атлас масс-спектров органических соединений*. Вып. 1. Под ред. В.А.Коптюга. Новосибирск, 1977, с. 1-5.
11. Зенкевич И.Г., Иоффе Б.В. *Ж. орг. хим.* 1978, т. 14, с. 1121-1132.
12. Condon F.E., Reece R.T., Shapiro D.G. e.a. *J.Chem.Soc., Perkin II*, 1974, p. 1112-1121.
13. Evans R.F., Kynaston W. *J.Chem.Soc.*, 1963, p. 3151-3153.
14. Condon F.E. *J.Am.Chem.Soc.*, 1965, v. 87, p. 4491-4494.
15. Pollet R., van den Eynde H. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1968, t. 77, p. 341-348.
16. Gruckrey H., Preusmann R., Matzikies F. e.a. *Naturwiss.*, 1967, Bd.54, S. 285.
17. Zimmermann F.K., Schwaier R. *Naturwiss.*, 1967, Bd.54, S.251.
18. Teilacker W., Wegner E. *Angew.Chem.*, 1960, Bd.72, S.127-131.
19. Clark Ch.C., Morningstar R.E. *Англ. пат.* 800248; C.A., 1959, v. 53, p. 5130.
20. Hurley F.R. Пат. США 2901511; C.A., 1960, v. 54, p. 5464.
21. Rowe R.A., Audrieth L.F. *J.Am.Chem. Soc.*, 1956, v. 78, p. 563.
22. Omietanski G.M., Sisler H.H. *J.Am.Chem.Soc.*, 1956, v. 78, p. 1211-1213.

23. Hoegerle K., Erlenmeyer H. *Helv.Chim. Acta*, 1956, v. 39, p.1203-1207.
24. Omietanski G.M., Kelmers A.D., Shellman R.W. *J.Am.Chem.Soc.*, 1956, v. 78, p.3874-3877.
25. Collier F.N., Horner W.W., Dickens P.M. *J.Am.Chem.Soc.*, 1961, v.83, p. 2235-2238.
26. Gever G., Hayes K. *J.Org.Chem.*, 1949, v. 14, p. 813-818.
27. Gösl R., Meuwesen A. *Chem.Ber.*, 1959, Bd.92, p. 2521-2531.
28. Hasty R.A. *J.Phys.Chem.*, 1969, v.73, p. 317-321.
29. Кост А.Н., Сагитуллин Р.С. *Ж.орг.хим.*, 1963, т. 33, p. 867-874.
30. Кост А.Н., Сагитуллин Р.С. Авт.свид.126117; *Бюлл. изобр.*, 1960, № 4.
31. Стопский В.С., Сергеева З.И., Иоффе Б.В. *Методы получения химических реактивов и препаратов*. Вып. 26. М., ИРЕА, 1974, с. 198-200.
32. Barber H.J., Wragg W.R. *J.Chem.Soc.*, 1948, p.1458.
33. Хатт Х. *Синтезы органических препаратов*. Сб. 2. М., Издательство, 1949, с. 202-204.
34. Hurd C.D., Cesark F.F. *J.Am.Chem.Soc.*, 1967, v. 88, p. 1417-1422.
35. Steller H., Spargenberger H. *Chem.Ber.*, 1958, Bd. 91, S. 1982-1988.
36. Westphal O. *Chem.Ber.*, 1941, Bd. 74, S. 759-776.
37. Klages F. *J.LiebAnn.*, 1941, Bd. 547, S. 1-38.
38. Horvitz D. Пат. США 3013076, 1956; *C.A.*, 1962, v.56, p. 8562.
39. Rink M., Mehta M., Lux R. *Arch.Pharm.*, 1961, Bd.294, S.640.
40. Хатт Х. *Синтезы органических препаратов*. Сб. 2. М., Издательство, 1949, с. 199-200.
41. Иоффе Б.В. *ЖОХ*, 1958, т. 28, с. 1296-1302.
42. Hayes B.T., Stevens T.S. *J.Chem.Soc. (C)*, 1970, p. 1088-1089.
43. Koga N., Anselme J-P. *J.Org.Chem.*, 1968, v.33, p.3963-3964.

44. Мандельштам Т.В., Иоффе Б.В., Ардыбашева Ю.П. и др. Современные методы органического синтеза. Л., Изд. ЛГУ, 1974, с. 151.
45. Zimmer H., Audrieth L.F., Zimmer N. e.a. J. Am.Chem.Soc., 1955, v.77, p. 790-792.
46. Smith G.W., Thatcher D.N. Ind.Eng.Chem.Product Res. a.Development, 1962, v.1, p. 117-120; Klager K., Wilson E.M., Helenkamp G.K. Ind. Eng. Chem., 1960, v. 52, p.119.
47. Iversen P.E. Acta Chem.Scand., 1971, v. 25, p.2337; Chem.Ber., 1971, Bd.104, S.2195; 1972, Bd.105, S.358-361.
48. Тайпале К.А. ЖРХО, 1922, т.54, с.638-642; Тайпале К.А., Усачев П.В. ЖРХО, 1930, т.62, с. 1648-1651; Егорова В.И. ЖОХ, 1936, т. 6, с. 1404-1417; 1939, т. 9, с. 1648-1651, Угрюмов П.Г. ЖОХ, 1940, т.10, с.1985-1994
49. Renaud R., Reitch L.C. Can.J.Chem., 1954, v.32, p.545-549.
50. Dorn H., Walter K. Lieb.Ann., 1968, Bd. 720, S.98-110.
51. Class J.B., Aston J.G., Oakwood T.S. J. Am. Chem.Soc., 1953, v.75, p. 2937-2939.
52. Walker G.N., Moore M.A., Weaver B.N. J. Org.Chem., 1961, v.26, p.2740.
53. Blair J.A., Gardner R.J. J.Chem.Soc., C, 1970, p. 1714-1717.
54. Иоффе Б.В., Порошин Л.Е. ЖОХ, 1959, т.29, с.3154-3156.
55. Hinman R.L. J.Am.Chem.Soc., 1956, v.78, p. 1645-1649, 2463-2467.
56. Feuer H., Brown F. J.Org.Chem., 1970, v. 35, p. 1468-1471.
57. Стопский В.С., Сергеева З.И., Иоффе Б.В. Методы получения химических реактивов и препаратов. Вып. 26. М., ИРЕА, 1974, с. 9-11; Авт.свид. 174188; Бюлл. изобр., 1965, № 17; ДАН СССР, 1966, т.167, с.831-834.
58. Hünig S., Müller H.R., Thier W. Angew.Chem. Int.Ed., 1965, v.4, p.271-282.
59. Иоффе Б.В., Сергеева З.И., Думпис Ю.Я. ЖОрХ, 1969, т. 5, с. 1735-1739.
60. Urry W.H., Olsen A.L., Bens E.M. e.a. Auto-oxydation of 1,1-Dimethylhydrazine. U.S. Naval Ord-

nance Test Station TP 3903. China Lake, California, 1965. 38 p.

61. Preussmann R., Hergy H., Hodenberg A. Anal. Chim. Acta, 1968, v.42, p. 95-99; Krivis A.F., Supp G.R. Microchem. J., 1969, v.14, p. 603-607; Neumann E.W., Nadlau H.G. Anal. Chem., 1964, v. 46, p. 640-641.

62. Данилов С.Н., Лановая Г.А., Береснева В.И. ЖОХ, 1974, т. 44, с. 2307-2310; 1977, т.47, с. 207-211.

63. Clusius K., Schwarzenbach K. Helv. Chim. Acta, 1959, v.42, p.739-748.

64. Perrott J.R., Stedman G., Uysal N. JCS, Perkin II, 1977, p. 274-278.

65. Simoneit B.R., Burlingame H.L., Flory D.A. e.a. "Science", 1969, v.166, p.733.

66. Gassman P.G., Shudo K. J.Am.Chem. Soc., 1971, v.93, p. 5899-5901; De Rosa M. The Nitrous Acid Deamination of 1,1-Disubstituted Hydrazines. The City University of New York, Ph.D.-N.Y., 1974, 99 p.

67. Иоффе Б.В., Стопский В.С., Сергеева З.И. ЖОрХ, 1968, т. 4, с. 986-992; Hammerun S. Acta Chim. Scand., 1973, v.27, p.779; Skorianetz W., Kovats E. Helv. Chim. Acta, 1970, v.53, p.251.

68. Иоффе Б.В., Стопский В.С. ДАН СССР, 1967, т. 175, с. 1064-1067; Chem. Ber., 1971, Bd.104, S.343; Бокий Н.Г., Бабушкина Т.А., Васильев А.М. и др. ЖОрХ, 1975, т.11, с. 996-1000.

69. Rabjohn N., Havens H.K., Rutter J.L. J. Heterocycl. Chem., 1966, v.3, p.413; Иоффе Б.В., Стопский В.С., Бурманова Н.Б. ХГС, 1969, с. 1066-1099.

70. Иоффе Б.В., Цибульский В.В., Стопский В.С. и др. ХГС, 1966, с. 932-937; Иоффе Б.В., Цибульский В.В. ЖОрХ, 1967, т.3, с.1903; 1968, т.4, с. 1679; 1969, т. 5, с.1183-1187; ХГС, 1969, с. 1061-1065; 1970, с.1249-1254; Цибульский В.В. Автореф. канд. дисс. Л., ЛГУ, 1969. 14 с.

71. Иоффе Б.В., Зеленин К.Н. ЖОХ, 1963, т. 33, с.3589-3596.

72. Иоффе Б.В., Зеленин К.Н. ДАН СССР, 1960, т. 134, с. 1094-1097; 1962, т. 144, с. 1303-1306; ЖОХ, 1963, т. 33, с. 3231-3238.

73. Гольдин Г.С., Балабина Г.А., Ушакова А.Н. и др. ЖОрХ, 1969, т. 5, с. 1321-1325.
74. Иоффе Б.В., Зеленин К.Н. ЖОрХ, 1969, т.5, с. 183-184.
75. Иоффе Б.В., Цитович Д.Д. Изв. вузов. Химия и технол., 1967, т. 10, с. 301-303.
76. Newkome G.R., Fishel D.L. J.Org.Chem., 1966, v.31, p.677; Иоффе Б.В., Витенберг А.Г., Борисов В.Н. ЖОрХ, 1969, т.5, с. 1706; Гольдин Г.С., Циомо С.Н., Шор Г.С. ЖОрХ, 1970, т. 6, с. 744-757.
77. Иоффе Б.В., Сергеева З.И., Цитович Д.Д. ЖОХ, 1963, т.33, с. 3448.
78. Гольдин Г.С., Балабина Г.А., Ушакова А.Н. и др. ЖОрХ, 1970, т. 6, с. 1129-1131.
79. Иоффе Б.В., Сергеева З.И., Кочетов А.П. ЖОрХ, 1967, т. 3, с. 983-988; Иоффе Б.В., Кочетов А.П. ЖОрХ, 1972, т. 8, с. 683-687.
80. Hrabák F. Coll. Czechosl. Chem.Comm., 1969, v.34, p. 4010-4012.
81. Иоффе Б.В., Кочетов А.П. ЖОрХ, 1970, т. 6, с. 36-39; Tetrahedron Letters, 1968, № 11, p.1329-1332
82. Stevens R.V., McEntire E.E., Barrett W.E. e.a. Chem.Comm., 1973, p. 662-663.
83. Исидоров В.А., Иоффе Б.В., Зенкевич И.Г. ДАН СССР, 1976, т. 230, с. 605-608.
84. Robinson B. Chem.Rev., 1969, v. 69, p. 227.
85. Neber P.W., Knöller G., Herbst K. e.a. Lieb. Ann., 1929, Bd. 471, S. 113-145.
86. Schiess P., Arieder A. Tetrah.Letters, 1969, p. 2097-2100; Helv.Chim.Acta, 1974, v.57, p. 2643-2657.
87. Zinner G., Kliegel W., Ritter W. e.a. Chem. Ber., 1966, Bd.99, S. 1678-1688.
88. Chapelle J.-P., Elguero J., Jacquier R. e.a. Bull.soc.chim.France, 1970, p. 3145-3146.
89. Chapelle J.-P., Elguero J., Jacquier R. e.a. Bull.soc.chim.France, 1970, p.240-246.
90. Chapelle J.-P., Elguero J., Jacquier R. e.a. Bull. soc.chim. France, 1970, p.3147-3155; Suckrow W., Chondromatidis G. Chem.Ber., 1970, Bd.103, S. 1759-1766; Fritz H., Unrhan P. Lieb.Ann., 1971, Bd.744, S.81-87.

91. Erbson L., Persson K. Acta Chem.Scand., 1964, v.18, p.721-726; Posvic H., Domro R., Ito H. e.a. J.Org.Chem., 1974, v.39, p.2575-2580.

92. Chapelle J.-P., Elguero J., Jacquier R. e.a. Bull.soc.chim. France, 1969, p. 4464-4466; 1971, p. 280-283; Baumes R., Jacquier R., Tarrago G. Bull.soc.chim.France, 1974, p. 1147-1150.

93. Суворов Н.Н., Сорокин Н.П., Шейнкер Ю.Н. ЖОХ, 1958, т. 28, с. 1090-1097; ДАН СССР, 1961, т. 136, с. 840-842.

94. Цитович Д.Д. Автореф. канд. дисс. Л., ЛГУ, 1969, 16 с.

95. Иоффе Б.В., Стопский В.С., Сергеева З.И. ЖОрХ, 1967, т.3, с. 1171-1175.

96. Иоффе Б.В., Цитович Д.Д. ДАН СССР, 1964, т. 155, с. 1348-1351; ЖОХ, 1963, т.33, с. 3449; Иоффе Б.В., Арцыбашева Ю.П., Левина Л.М. ЖОрХ, 1970, т.6, с. 908-911; Арцыбашева Ю.П., Иоффе Б.В. ЖОрХ, 1972, т. 8, с. 926-931; Арцыбашева Ю.П., Милькина Т.Н., Иоффе Б.В. ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 2298-2300.

97. Иоффе Б.В., Арцыбашева Ю.П., Андондонская Б.Л. ЖОрХ, 1968, т. 4, с. 1752-1758.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

АМИНОНИТРЕНЫ

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

1.1. Терминология

Современная химия соединений азота характеризуется повышенным интересом к неустойчивым частицам, содержащим атомы с незавершенными электронными оболочками, в том числе к реакционноспособным промежуточным соединениям формально одновалентного азота $R-\ddot{N}:$, — так называемым нитренам [1].

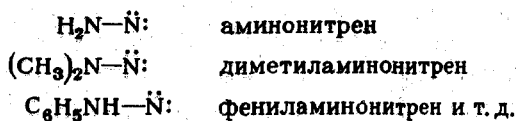
В химии гидразинов особое место занимают те нитрены, "секстетный" атом азота которых связан с другим атомом азота:



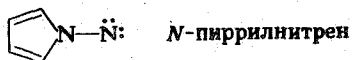
Такие соединения называют аминонитренами или N -нитренами в отличие от C -нитренов или O -нитренов, содержащих связи $C-\ddot{N}:$ и $O-\ddot{N}:$. Кроме того, имея в виду мезомерную структуру (Iб), их также именуют 1,1-дiazе-нами.

Для структур (I) в литературе предлагали и другие термины: изодиазены, азены, азалены, азамины, но эти названия распространения не получили.

Мы будем пользоваться терминами "аминонитрены" и " N -нитрены" как равноценными, указывая в названии радикалы R и R' (I):



В более сложных случаях, когда центральный атом азота аминонитрена включен в кольцо, целесообразно пользоваться названиями соответствующих гетероциклических радикалов, например:

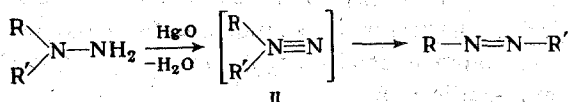


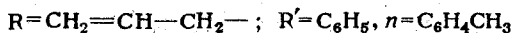
Все увеличивающееся число фактов свидетельствует о том, что *N*-нитрены играют выдающуюся роль в химии органических производных гидразина. Хотя существование этих очень нестойких промежуточных соединений во многих случаях допускается лишь предположительно, представления об аминонитренах позволяют понять многочисленные превращения гидразинов. Предположение о промежуточном возникновении *N*-нитренов дает возможность выявить общие закономерности реакций, казалось бы совершенно различных, открывает перспективы прогнозов, полезных аналогий и обобщений. Без систематизации данных об *N*-нитренах стало невозможным изучение и дальнейшее развитие органической химии гидразина.

До начала 1970-х годов краткие сведения об аминонитренах помещались лишь в общих сводках работ по нитренам, но затем появился ряд специальных обстоятельных обзоров, свидетельствующих о быстром развитии и возрастающем значении представлений об аминонитренах [Lema 1970, Sakai, Tanaka и др. 1971; Иоффе и Кузнецов 1972, Tanaka, Sakai 1972. Обзор Иоффе и Кузнецова содержит исчерпывающую библиографию работ по аминонитренам, вышедших до 1971 г. Поэтому в дальнейшем изложении даны ссылки только на ключевые работы этого периода, статьи обзорного характера, а основное внимание уделено более поздним данным.

1.2. Историческая справка

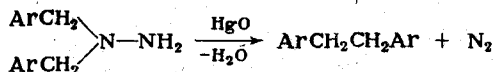
Первое предположение о существовании неустойчивых промежуточных соединений с атомом азота, связанным только с другим атомом азота, появилось еще в конце XIX в. в связи с необходимостью объяснить аномальный ход реакций окисления некоторых гидразинов. Выделив при окислении 1-аллил-1-фенил- и 1-аллил-1-*n*-толилгидразина окисью ртути вместо обычно получавшихся в таких условиях тетраэнов азосоединения, Михаэлис и Люксембург [1] объяснили их образование перегруппировкой первичного продукта необычной структуры (II):



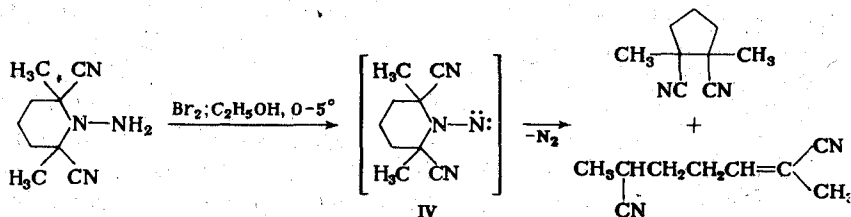


Формула (II) с точки зрения современной электронной теории невозможна и в сущности изображает *N*-нитрен (I).

При окислении дибензилгидразинов окисью ртути были найдены совершенно иные аномальные продукты; при этом выделялся азот и получались углеводороды [2]:

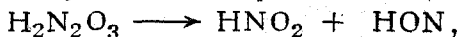


Эта реакция протекает столь гладко, что в дальнейшем ее использовали для синтеза производных дибензила (реакция Буша-Вайсса). Позднее было установлено, что реакция Буша-Вайсса идет не только с бензилгидразинами — при окислении циклического гидрозина (III) также выделяется азот, для этого превращения предложен механизм с промежуточным образованием аминонитрена (IV) [3]:



Промежуточное возникновение частиц $R_2N-N<$ с формально одновалентным азотом предполагал еще Анджели в предварительном сообщении о реакции нитрогидроксил-амината натрия $Na_2N_2O_3$ с вторичными аминами R_2NH (1900 г.) и последующих работах [4].

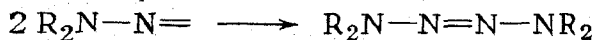
Наблюдаемые превращения изображались схемой, включающей первичное образование нитроксила HON



реакцию последнего с аминами



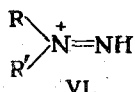
и, наконец, димеризацию образующегося "ненасыщенного остатка" в тетразен:



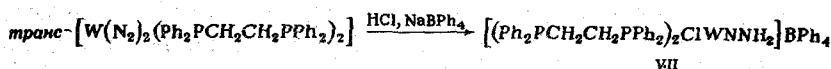
Новейшие исследования показали, что продукты этой реакции, как правило, совсем не тетразены, но предпо-

жение Анджели о реакционноспособных промежуточных частицах подтвердилось [5].

С середины 1950-х годов предположения об участии в реакциях подобных промежуточных частиц стали все чаще появляться в работах по химии гидразинов. Высказывали мнение, что мезомерия ($1a \leftrightarrow 1b$) может повлечь за собой стабилизацию и увеличение времени жизни аминонитренов по сравнению с *C*-нитренами или карбенами [см. Овербергер, Анселм, Ломбардино, 1970], однако в свободном виде аминонитрены зафиксировать не удавалось. Вместе с тем, в 1957 г. МакБрайдом и Крузе [6] было показано, что сопряженные аминонитренам кислоты (VI) -



1,1-дизамещенные катионы диазения - в кислой среде вполне устойчивы (см. гл. 4). Поэтому можно было ожидать, что не только протон, но и другие кислоты Льюиса, в частности ионы переходных металлов также смогут координировать аминонитрены с образованием сравнительно стабильных соединений. И действительно, в начале 1970-х годов было найдено, что при протонировании [7-9], а также алкилировании на свету [9] ряда вольфрамовых и молибденовых комплексов молекулярного азота с фосфорсодержащими лигандами получают удивительно прочные комплексы простейших аминонитренов, например [8]:



Структура подобных комплексов подтверждается совокупностью спектральных данных, а для (VII) также данными рентгеноструктурного анализа [8]. Комплекс диметиламинонитрена $[(CH_3)_2NN]_2Si_3Cl_3$ выделен при окислении 1,1-диметилгидразина хлорной медью [10]. Зафиксирован также ряд комплексов бис(триметилсилил) аминонитрена [11].

Наконец, совсем недавно Виберг с сотр. [12] сообщил, что при пиролизе в высоком вакууме цезиевого производного гидразида *n*-толуолсульфокислоты получается очень реакционноспособное, постепенно разлагающееся даже на поверхности, охлаждаемой жидким азотом, соединение брутто-формулы N_2H_2 , которое не является уже описанным ранее *транс*-диазеном и не обладает УФ-спектром,

ожидаемым для $\text{cis-N}_2\text{H}_2$. Поэтому для нового изомера, названного "изодиазеном", предположена структура простейшего аминонитрена.

1.3. Структура аминонитренов по данным квантовохимических расчетов

Поскольку для аминонитренов нет никаких экспериментальных структурных данных, единственным источником сведений об их строении остаются квантовохимические расчеты. Начиная с 1970 года вышел целый ряд работ по расчету аминонитренов как полуэмпирическими [13, 14], так и неэмпирическими [15-20] методами, которые уже позволяют сделать некоторые выводы о структуре этих частиц, а также о применимости различных методов расчета для их описания.

Прежде всего отметим, что полученные результаты подтверждают возможность существования аминонитренов - структуре (I) соответствует минимум на энергетической поверхности. Для синглетного аминонитрена расчеты предсказывают плоскую структуру с длиной связи азот - азот около 1,23-1,28 Å, т.е. близкой к длине обычной $\text{N}=\text{N}$ -связи (табл. 4), и практически тригональной конфигурацией центрального (аминного) атома азота.

Геометрия триплетного состояния отличается довольно существенно - резко удлиняется связь азот - азот, а аминный атом азота принимает пирамидальную конфигурацию, барьер инверсии в которой оценивается в 11,3 кДж/моль (2,7 ккал/моль) [19].

Весьма интересные результаты получены при изучении синглет-триплетного расщепления в аминонитренах. Из первой оценки в приближении ЧПДП [14] следовало, что основным состоянием $\text{H}_2\text{N}-\text{N}$ является синглет, а триплет на 2750 кДж/моль (650 ккал/моль) менее устойчив. Однако неэмпирические расчеты предсказывали, что, напротив, более устойчиво триплетное состояние [16-18], хотя величина расщепления и существенно меньше - до 125 кДж/моль (30 ккал/моль). Использование все более полных базисов и учет конфигурационного взаимодействия опять меняет картину: по данным [19] величина синглет-триплетного расщепления составляет всего 10,9 кДж/моль (2,6 ккал/моль), хотя основным состоянием остается триплет, а совсем недавно получены результаты [20], сог-

Геометрия простейшего аминонитрена $\text{H}_2\text{N}-\text{N}$ по данным квантовохимических расчетов

Метод (базис)	Спиновое состояние	Длина связей, Å			Угол, °		Литература
		N—N	N—H	N—H	HNN	NNH	
ПДП/2	c	1,25	1,01*		120	120	[13]
ЧДП	c	1,25	1,10**		120	120	[14]
ab initio (лестчатые функции)	c	1,28	1,00		122	116	[15]
ab initio (СТО-3Г)	c	1,276	1,041		124	112	
	t	1,436	1,034		107,5	107,5	[17]
ab initio (СТО-3Г)	c	1,286	1,036		123,6	112,8	
	t	1,445	1,038		119,0	105,7	[18]
ab initio (N 8s, 4p; H 4s)	c	1,23	1,02		123	114	
	t	1,34*	1,00		114	113	[19]
ab initio (4-31Г KB)	c	1,263*	1,02		124	112	
	t	1,39	1,00		115	115	[20]

Ж Не варьировали.

Для методов семейства ЧПД типично завышение длины связи A—N на $\sim 0,1 \text{ \AA}$, что обычно учитывают чисто эмпирически.

3* Расчет модельных соединений (N_2 и др.) - показал, что учет конфигурационных взаимодействий на $\sim 0,03-0,04$ Å превышает длину связи азот - азот по сравнению с истинной [20].

ласно которым основное состояние для $\text{H}_2\text{N}-\text{N}$ — синглет, триплет же на 6,7 кДж/моль (1,6 ккал/моль) менее выгоден. Учитывая, что обе эти величины лежат в пределах точности современных расчетов *ab initio* вопрос о спиновом состоянии $\text{H}_2\text{N}-\text{N}$ следует пока считать открытым.

Противоречивы и оценки влияния заместителей на величину синглет-триплетного расщепления в аминонитрене: так по данным, полученным в приближении ППДП КВ [16], замещение должно резко стабилизировать синглетное состояние, а не эмпирический расчет [17] предсказывает очень малое и неоднозначное влияние замещения на относительную устойчивость обоих состояний. Наблюдающаяся экспериментально (см. 3.4) полная стереоспецифичность присоединения аминонитренов по связи $\text{C}=\text{C}$ в соответствии с постулатом Скелла свидетельствует о том, что они реагируют в синглетном состоянии. Однако, вообще говоря, это может быть как следствием выгодности синглетного состояния, так и результатом того, что несмотря на большую устойчивость триплетного состояния переход синглет-триплет по каким-либо причинам замедлен; и образующиеся в синглетном состоянии аминонитрены быстрее реагируют с олефинами [17].

Расчеты предсказывают, что синглетный $\text{H}_2\text{N}-\ddot{\text{N}}:$ на 85-105 кДж/моль (20-26 ккал/моль) менее устойчив, чем изомерный ему *транс*- $\text{HN}=\text{NH}$ [19,20]. В связи с этим интересно отметить, что по данным Виберга, полученный им "изодиазен" по сравнению с *транс*- N_2H_2 менее стабилен на 54 кДж/моль (13 ккал/моль) [12]. Оценка первого потенциала ионизации $\text{H}_2\text{N}-\text{N}$ расчетным путем дает сильно различающиеся результаты: 9,95 эв [15], 7,28 эв [20]. Экспериментально для "изодиазена" найден $\text{PI}_1 = 9,52$ эв [12].

По данным неэмпирических расчетов [17] "секстетный" атом азота в синглетном аминонитрене несет небольшой отрицательный заряд ($-0,10$), который несколько увеличивается при введении алкильных заместителей и уменьшается — при введении заместителей электроноакцепторных. Существенный отрицательный заряд ($-0,28$) имеет центральный атом азота; положительный заряд находится на атомах водорода. Неподделенная пара центрального атома азота в значительной степени делокализована с участием вакантной p_z орбитали соседнего атома азота, заселен-

ть которой в аминонитрене и его простейших производных составляет 0,33–0,40 [17, 20]; порядок π -связи между атомами азота в H_2NN 0,73 [17]. Интересно отметить, что влияние заместителей на электронную структуру аминонитренов качественно правильно описывается и в рамках полуэмпирических расчетов [13, 14], хотя абсолютные величины зарядов и порядков связей заметно различаются. Последнее не удивительно: так как в аминонитренах соседствуют атомы азота, имеющие неподеленные пары, они должны хорошо описываться полуэмпирическими методами (см. 1.2 первой главы).

В триплетном аминонитрене концевой атом азота практически не заряжен [17], а неспаренные электроны почти целиком на нем локализованы [17, 20]. Связь азот – азот здесь практически простая, т.е. оказывается, что трехэлектронная π -связь нестабильна. В соответствии с кратностью связи находится и пирамидальная конфигурация центрального атома азота.

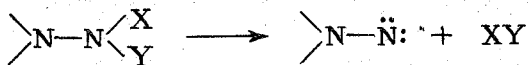
Сравнительно большой вклад полярной структуры (Iб) является существенной особенностью электронной структуры синглетных аминонитренов, отличающей их от C -нитренов и типичных карбенов. Электрофильные свойства, характерные для карбенов и связанные с наличием незавершенной электронной оболочки, у аминонитренов могут быть слабо выражены и даже маскированы отчетливыми проявлениями нуклеофильности отрицательно заряженного концевой атома азота с высокой электроотдачей π -АО. В этом отношении ближайшими аналогами аминонитренов надо, по-видимому, считать не C -нитрены, так называемые "нуклеофильные карбены", в частности малоизученные аминокарбены.

Другой структурной особенностью синглетных аминонитренов, накладывающих специфический отпечаток на их реакции, является высокий порядок связи азот – азот. В сочетании с типичной для многих производных гидразина тенденцией к распаду с образованием исключительно прочной молекулы азота это приводит к тому, что в химии аминонитренов весьма важную роль играют реакции разложения, не свойственные карбенам.

2. МЕТОДЫ ГЕНЕРАЦИИ АМИНОНИТРЕНОВ

Реакции, для которых постулировано образование аминонитренов на промежуточных стадиях, можно разделить на две группы. Одну из них составляют реакции образования и раз-

ложения несимметрично замещенных производных гидразина, включающие (по крайней мере формально) α -элиминирование по схеме:



Сюда относятся окисление 1,1-дизамещенных гидразинов, щелочное расщепление гидразидов сульфокислот и термолиз их натриевых производных ($\text{XY} = \text{NaSO}_2\text{R}$), разложение N -аминоазиридинов, а также неполное восстановление нитрозаминов в щелочной среде, взаимодействие вторичных аминов с дифторамином HNF_2 или солью Анджели, когда источники нитренов – нестойкие производные гидразина – образуются на первых стадиях процессов.

К другой, менее обширной группе способов получения аминонитренов следует отнести процессы распада некоторых производных гидразина, содержащих фрагмент $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \end{array} - \text{N} = \text{Z}$

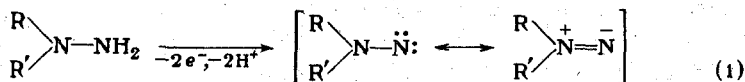


По этой схеме разлагаются N -азидосоединения ($\text{Z} = \text{N}_2$) и сульфоксимины ($\text{Z} = \text{R}_2\text{SO}$).

Из многих методов генерации наиболее детально исследованы окисление гидразинов и расщепление гидразидов сульфокислот, для которых получены достаточно убедительные свидетельства образования аминонитренов. В остальных реакциях участие аминонитренов обычно предполагается на основании близких аналогий в составе продуктов с упомянутыми выше хорошо изученными превращениями.

2.1. Образование аминонитренов в реакциях окисления

В настоящее время наиболее распространенным и изученным методом генерации аминонитренов (I) является окисление 1,1-дизамещенных гидразинов:

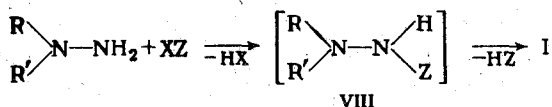


Эта реакция легко идет для самых разнообразных 1,1-дизамещенных гидразинов. В качестве окислителя раньше чаще всего брали желтую окись ртути [1,2,21–26], а окисление обычно вели в водном или абсолютном спирте при температурах от 0 до 70 °С. Сейчас в большинстве случаев пользуются

гораздо более удобным в обращении тетраацетатом свинца (ТАС) [26-62] в инертном растворителе (бензол, CH_2Cl_2) при комнатной температуре или на холоду (до -80°C). Недостатком ТАС является образование при окислении свободной уксусной кислоты, что иногда нежелательно. Употребляли также активированную двуокись марганца [26, 50] и двуокись никеля в CH_2Cl_2 , иодбензолдиацетат [32, 63], хлорамин [64], диэтиловый эфир азодикарбоновой кислоты и ее фенилимид [65], перманганат калия, *N*-бромсукцинимид, двуокись селена, *трет*-бутилгипохлорит [3, 26], хлор [3, 26] и бром*.

Хотя аминонитрены (I) в реакциях окисления несимметричных дизамещенных гидразинов физическими методами пока не наблюдали, получены очень веские химические доказательства их генерации. Прежде всего — это образование *N*-аминоазиридинов при окислении многих гидразинов в присутствии oleфинов (см. 3.5), реакция, аналогичная присоединению по кратной связи карбенов. Затем — выделение аддуктов аминонитренов с диметилсульфоксидом (см. 3.7), типичным акцептором нитренов различных типов. Наконец, гипотеза об участии аминонитренов, выдвинутая впервые именно для объяснения аномального хода окисления некоторых 1,1-дизамещенных гидразинов, представляет сейчас единственное удовлетворительное общее объяснение большого числа наблюдающихся при окислении перегруппировок (см. 3.3) и процессов распада (см. 3.2).

Генерация аминонитренов из гидразинов по уравнению (1) очевидно включает стадию образования промежуточного соединения типа (VIII) с последующим α -элиминированием HZ :

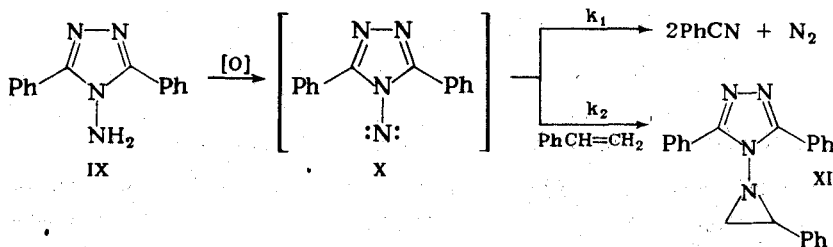


Природа Z определяется окислителем: так $\text{Z}=\text{Hal}$ для галогенов и галогенаминов, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ при использовании ТАС и т.д.; при гетерогенном окислении роль Z, по-видимо-

* Бром и броматы щелочных металлов часто использовали для окисления 1,1-дизамещенных гидразинов в кислой среде, но при этом получают не аминонитрены, а соли диазения (см. гл. 4).

му, способны играть активные центры поверхности окислителя. Можно ожидать, что в зависимости от Z устойчивость (VIII) будет широко варьировать, и в принципе промежуточное соединение может оказаться достаточно стабильным для последующих реакций без распада до аминонитрена.

Различить реакции, идущие через аминонитрены (I), от превращений их формальных предшественников (VIII) довольно трудно и, по-видимому, не всегда возможно, но на одном примере образование аминонитренов как кинетически независимых частиц доказать уже удалось [32]. Так при окислении 4-амино-3,5-дифенил-1,2,4-триазола (IX) в присутствии стирила параллельно идут две реакции – образование азиридина (XI) и распад до бензонитрила с выделением азота:

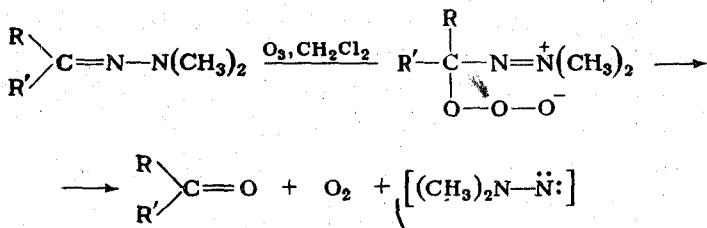


Установлено [32], что отношение констант их скоростей k_1/k_2 в пределах погрешности эксперимента не зависит от природы окислителя – использовали ТАС, тетрабензоат свинца, а также иодбензолдиацетат и иодбензолбис (дихлорацетат). А это свидетельствует против образования промежуточных соединений типа (VIII) на стадии, определяющей скорость реакции, так как очень маловероятно, чтобы свинец-содержащие промежуточные соединения (VIII) вели себя в обеих реакциях так же, как и не содержащие свинца. Наиболее простой и разумной альтернативой представляется участие в стадии, определяющей скорость реакции, одинаковой для всех окислителей частицы – аминонитрена (X) [32].

Сопоставление состава продуктов окисления в различных условиях многих других 1,1-дизамещенных гидразинов также позволяет сходным образом, хотя и на основе большей частью качественных аргументов, прийти к выводу о возникновении на первых стадиях окисления общей промежуточной частицы – аминонитрена. Поэтому аминонитренная гипотеза получает все более прочное обоснование, и стоит отметить, что, если раньше в работах по окислению 1,1-дизамещенных гидразинов представления о появлении *N*-нитренов на про-

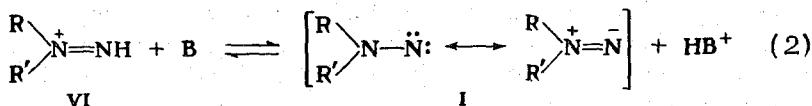
тежучотных стадиях использовали лишь для объяснения аномального хода реакций, то теперь предполагается их образование и при "нормальном" окислении.

Гипотетическое участие аминонитренов принимали и в реакциях окисления гидразонов. Так в 1961 г. высказали предположение об образовании аминонитренов при действии на гидразоны озона; позже [142] на основании кинетических данных для диметилгидразонов предложен следующий механизм озонирования связи $C=N$

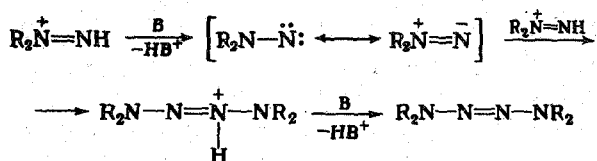


2.2. Действие оснований на 1,1-дизамещенные соли диазения

Поскольку, как отмечалось в разделе 1.2, 1,1-дизамещенные катионы диазения (VI) являются сопряженными с аминонитренами (I) кислотами, т.е. протонированными аминонитренами, уже в первых работах, посвященных 1,1-дизамещенным диазениевым солям [6], было предположено существование в их растворах кислотно-основного равновесия:



В соответствии с этим, образование катионов (VI) при окислении 1,1-дизамещенных гидразинов в кислой среде (см. гл. 4) рассматривали как довод в пользу существования аминонитренов и считали, что последние должны генерироваться при подщелачивании кислых растворов диазениевых солей вследствие смещения равновесия (2) вправо. Детальное изучение продуктов нейтрализации 1,1-диэтилдиазений бромида показало [66], что аминонитрены при этом действительно образуются, а их превращения во многом определяются условиями проведения реакции. При использовании концентрированных растворов солей диазения, возникающие аминонитрены быстро реагируют с окружающими катионами диазения, давая тетразены [6]:

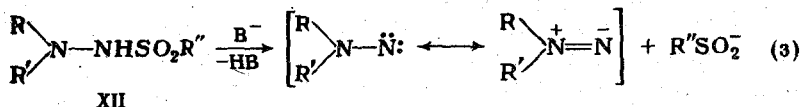


Напротив, при добавлении разбавленного раствора соли диазения в щелочь аминонитрены лишены окружения сильно электрофильных катионов диазения и претерпевают, в основном, перегруппировку в монозамещенные гидразоны и вторичные превращения, обычные для аминонитренов, генерируемых другими путями [66].

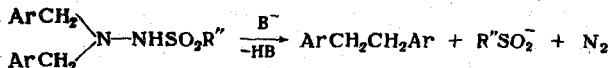
Нейтрализация 1,1-дизамещенных диазениевых солей может служить удобным препаративным способом генерации аминонитренов — см. [66–68] и цитированную там литературу.

2.3. Разложение гидразидов сульфокислот и их производных

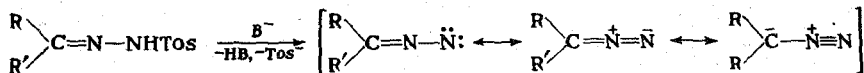
При действии щелочей на 1,1-дизамещенные гидразиды сульфокислот (XII) происходит не омыление, а разложение на соли сульфоновых кислот и аминонитрены, претерпевающие дальнейшие превращения:



Эту реакцию открыл Карпино, и она носит его имя. При разложении дибензилсульфонилгидразинов Карпино получил ряд углеводородов:

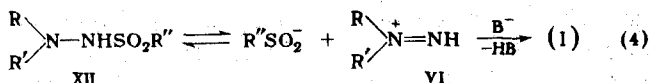


Образование аминонитренов из гидразидов сульфокислот можно считать аналогичным получению диазосоединений из тозилгидразинов:

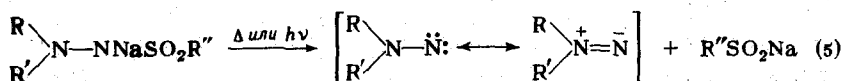


В обоих случаях имеет место внутримолекулярный окислительно-восстановительный процесс, при котором остаток гидразина подвергается двухэлектронному окислению, а сульфокислотный — восстанавливается в сульфинат-ион. В этом

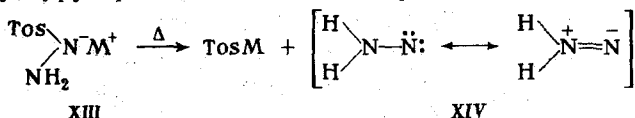
смысле реакция Карпино близка к реакции межмолекулярного окисления 1,1-дизамещенных гидразинов по Бушу-Вайссу, конечные продукты указанных реакций также сходны между собой.



Такая диссоциация гидразидов (XII) впервые была предложена для объяснения их превращений в кислой среде, а затем Лемал [69] показал, что она носит общий характер и идет также в нейтральной и щелочной средах, хотя концентрация ионов (VI) в растворах гидразидов (XII) очень невелика. Легче всего диссоциируют 1,1-диалкилгидразиды; введение арильной группы замедляет процесс в сотни раз, а признаков диссоциации 1,1-диарилгидразидов обнаружить вообще не удалось [69]. Необходимым условием диссоциации является наличие свободного сульфонилгидразида (XII), что подтверждается замедлением гидролиза гидразидов сульфокислот в сильнощелочных растворах [69, 70].



Это тоже внутримолекулярный окислительно-восстановительный процесс, включающий окисление гидразинного остатка до аминонитрена и восстановление сульфокислотного до натриевой соли сульфоновой кислоты. Конечные продукты этой реакции во многом сходны с продуктами действия щелочей на соответствующие гидразиды, хотя из-за гораздо более жестких условий возможны некоторые различия.

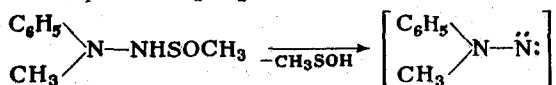


В то же время, из солей (XIII, $M = \text{Li, Na, K}$) получен только изомерный аминонитрену транс-диазен $\text{HN}=\text{NH}$ [12]. Различие продуктов объясняется, по-видимому, как раз разницей в условиях термоллиза: необходимая для разложения (XIII) температура в ряду $M = \text{Li, Na, K}$ равна, соответственно 80, 60 и 45 °C [71], а для (XIII, $M = \text{Cs}$) должна быть еще ниже. Поэтому, хотя весьма вероятно, что (XIV) образуется при разложении всех солей (XIII), лишь в последнем случае удается избежать его изомеризации.

Действие щелочей на 1,1-дизамещенные гидразиды сульфокислот и разложение их натриевых производных чаще всего изучали на доступных и легко очищаемых тозилгидразидах [69, 72, 73] и бензолсульфонилгидразидах [70, 72, 79]. Гидразиды алкилсульфокислот изучены в меньшей степени [69, 79]. Показано, что при использовании гидразидов арилсульфокислот (XII) электроноакцепторные заместители в ядре, особенно нитрогруппа [156], ускоряют разложение [69].

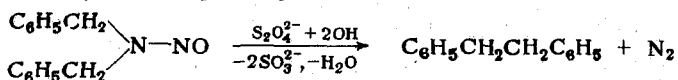
Наибольшее количество исследований по щелочному расщеплению гидразидов (XII) выполнено в водных или спиртоводных растворах NaOH или KOH . При высоких температурах применяли этиленгликоль, диэтиленгликоль, а также глимы (метилловые эфиры соответствующих моно-, ди- и т.д. этиленгликолей).

Образование аминонитренов предположили недавно в близкородственной (3) реакции разложения 1-метил-1-фенил-2-метилсульфинилгидразина [80]:



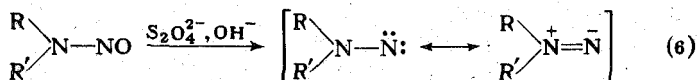
2.4. Восстановление нитрозаминов

В 1957 г. было обнаружено, что при восстановлении дибензилнитрозамина, его производных и аналогов гидросульфитом натрия в щелочной среде вместо обычных продуктов восстановления – несимметричных вторичных гидразинов R_2NNH_2 – образуются углеводороды ряда дибензила:



Аномальное восстановление нитрозаминов в углеводороды получило название реакции Овербергера – Ломбардино. Поскольку продукты ее оказались такими же, как и при окислении соответствующих гидразинов, можно было предположить

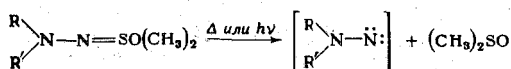
образование в обоих случаях одинаковых промежуточных соединений – аминонитренов:



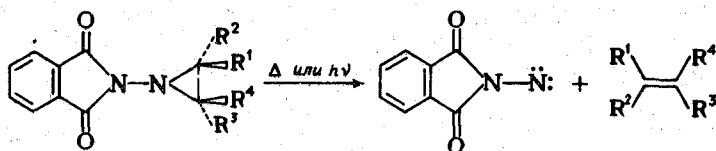
Аномальные продукты восстановления нитрозаминов наблюдали при использовании гидросульфита натрия в спиртовой щелочи [Июffe, Кузнецов, 1972], алюмогидрида лития [81, 82], лития в жидком аммиаке, а также бензольного раствора этилдифенилфосфинита $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POSC}_2\text{H}_5]$. Обращает внимание, что почти все примеры аномального восстановления относятся к реакции с гидросульфитом, а при использовании других восстановителей необычное течение реакции является скорее исключением. Можно ожидать, что в реакции восстановления нитрозаминов, так же, как и при окислении гидразинов, предшественниками аминонитренов должны быть промежуточные соединения типа (VIII), устойчивость которых во многом определяется видом заместителя Z, т.е. природой восстановителя. При восстановлении гидросульфитом натрия и при наличии в нитрозамине заместителей, облегчающих распад (VIII), или сильных стерических препятствий [81] реакция, по-видимому, протекает через аминонитрены и приводит к аномальным продуктам. Однако в большинстве случаев промежуточные частицы (VIII) оказываются относительно стабильными и в условиях реакции восстанавливаются дальше до гидразина или вступают в иные превращения без распада до аминонитренов.

2.5. Разложение аддуктов аминонитренов

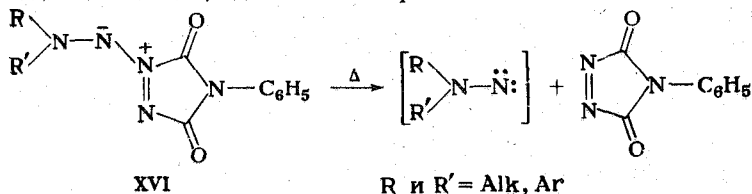
Сульфоксимины $\text{RR}'\text{NN}=\text{SO}(\text{CH}_3)_2$ получающиеся при улавливании аминонитренов диметилсульфоксидом, в результате термоллиза [33, 55, 58, 83] или фотолиза [44] вновь дают аминонитрены, свидетельством чего служит сходство продуктов разложения сульфоксиминов и окисления соответствующих гидразинов [58], а также образование N-аминоазиридинов при разложении сульфоксиминов в присутствии олефинов [44]:



Сходным образом, по-видимому, может идти термоллиз [48, 51, 84] и фотолиз [85] N-аминоазиридинов, в частности аддуктов N-фталымидонитрена и олефинов:



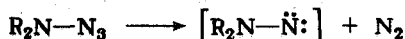
При нагревании азиминов (XVI) [86] (аддуктов аминонитренов и фенилимида азодикарбоновой кислоты [65]) в присутствии диэтилазодикарбоксилата получают новые аддукты, что рассматривали как доказательство промежуточной диссоциации (XVI) до аминонитренов:



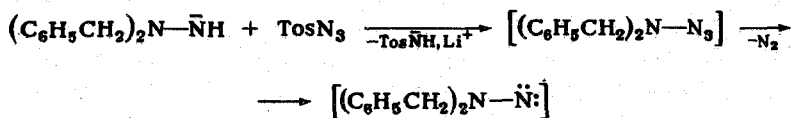
Однако термическая *цис-транс*-изомеризация аддуктов *N*-фталylimидонитрена с ароматическими и алифатическими азосоединениями, по-видимому, протекает без участия свободного аминонитрена, так как в присутствии постороннего азосоединения кросс-продуктов не образуется [52].

2.6. Реакция тозилазида с гидразидами лития

По аналогии с образованием *C*-нитренов при разложении *C*-азидов можно ожидать, что разложение *N*-азидов должно приводить к аминонитренам:



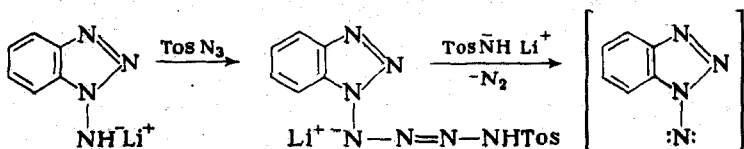
Действительно, при реакции тозилазида с 1,1-добензилгидразидом лития, где можно предполагать промежуточное образование *N*-азида, были выделены продукты, обычные для превращений дибензиламинонитрена [87], что трактуется следующим образом:



Генерация в этой реакции дибензиламинонитрена была подтверждена выделением его аддукта с *N*-фенилимида азодикарбоновой кислоты [88].

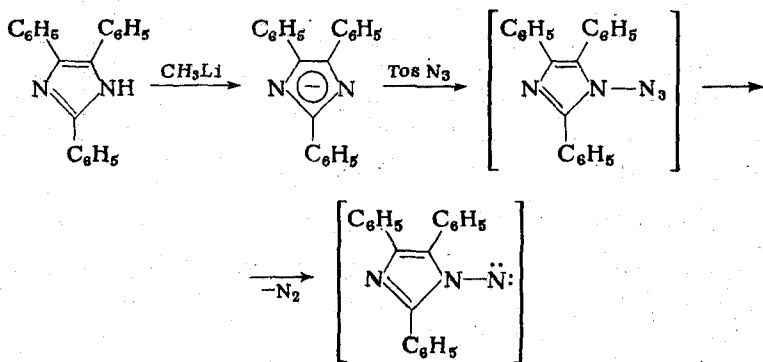
Интересно отметить, что при распространении этой реакции на *N*-аминотриазолы [89] нестойкие промежуточные со-

единения были выделены. По мнению авторов [89], это аддукты с тозилазидом, которые разлагаются уже при комнатной температуре с образованием аминонитрененов:



Следует сказать, что при использовании тозилазида реакционная смесь имеет обычно более сложный состав, а выход основных продуктов ниже, чем при других способах генерации аминонитрененов, что ограничивает синтетическую ценность этого метода.

Образование *N*-азида и его разложение до аминонитрена фигурировало также в предполагаемом механизме взаимодействия тозилазида с 2,4,5-трифенилимидазолом [90]:

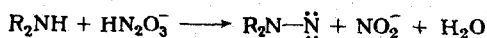


2.7. Реакция соли Анджели со вторичными аминами

Как уже отмечалось в разделе 1.2, для объяснения природы продуктов, образующихся при взаимодействии нитрогидроксилата натрия NaN_2O_3 (соли Анджели) с α -пропилпиперидином, диметил- и диэтиламинами, еще в начале нашего века было сделано предположение о возникновении промежуточных частиц с двумя свободными валентностями $\text{R}_2\text{N}-\text{N}^{\cdot}$ [4]. Для подтверждения этой гипотезы Лемал с сотрудниками [72] исследовали взаимодействие соли Анджели с дибензиламином, пирролидином, морфолином, пиперидином и 3-пирролинами, т.е. представителями таких типов вторичных аминов, которым соответствуют резко различающиеся по реакционной способности аминонитрены. Сопоставление указанной серии реакций с щелочным расщеплением гидразидов арилсульфоксис-

лот, имеющих соответствующие заместители, выявило глубокие аналогии и свидетельствовало в пользу генерации аминонитренов из соли Анджели. Оставшиеся некоторые сомнения были устранены после ревизии старых данных Анджели, выявления допущенных ошибок и доказательства присутствия в реакционных смесях всех типичных продуктов превращений аминонитренов [5].

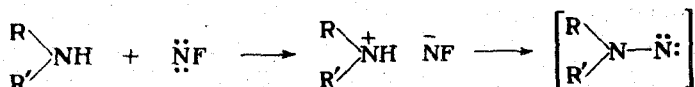
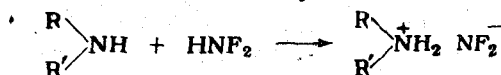
Образование аминонитренов в смесях водных растворов соли Анджели и солей вторичных аминов происходит в мягких условиях (нагревание до 40–50°C) и может быть выражено уравнением:



Механизм этой реакции продолжает оставаться неясным.

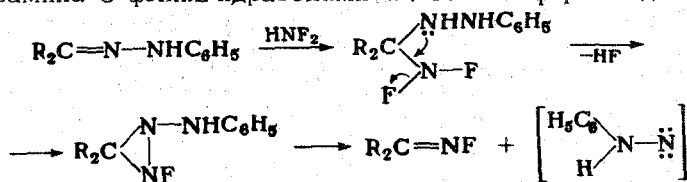
2.8. Действие дифторамина на амины и гидразоны

Деаминирование дибензиламина дифторамином [91] приводит к дибензилу – типичному продукту превращения дибензил-аминонитрена. На этом основании для реакции деаминирования был предложен следующий механизм:



Аналогичные доводы в пользу участия аминонитренов получены при деаминировании изомерных 2,3-диметилазиридинов [92] и *цис*-2,4-диметилазетидина [24]; в реакцию также вводили диаллиламин, *N*-метиланилин и 3,5,5-триметилпиразолин. Обычно дифторамин конденсируют при охлаждении в избыток вторичного амина, а затем поднимают температуру до момента начала реакции [91].

Образование аминонитренов предполагали также в реакции дифторамина с фенолгидразонами ацетона и формальдегида



Следует, однако, сказать, что приведенный механизм нуждается в более прочном обосновании.

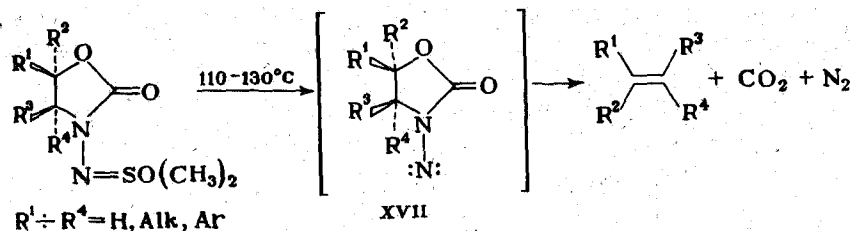
3. РЕАКЦИИ АМИНОНИТРЕНОВ

3.1. Общая характеристика реакционной способности аминонитренов

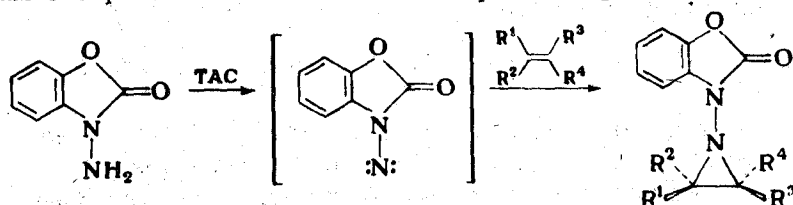
В предыдущем разделе кратко рассмотрены реакции, в которых предполагается промежуточное образование аминонитренов. Продукты таких реакций являются результатом дальнейших превращений аминонитренов. Следуя традиционной классификации химических реакций по числу реагирующих и получающихся веществ, все известные превращения аминонитренов можно разделить на три типа: 1) разложение (распад) аминонитренов; 2) изомерные превращения; 3) реакции присоединения аминонитренов.

Примерами процессов первого типа могут служить реакции Буша-Вайсса, Карпино, Овербергера-Ломбардино, идущие с распадом аминонитренов на углеводороды и азот. Перегруппировки аминонитренов в изомерные им гидразоны и азосоединения относятся ко второму из перечисленных типов реакций, а третий тип представлен довольно широко: сюда относятся характерная именно для аминонитренов реакция образования тетраzenов, присоединение аминонитренов по кратным связям, взаимодействие с гидразонами, образование аддуктов с диметилсульфоксидом и т.д.

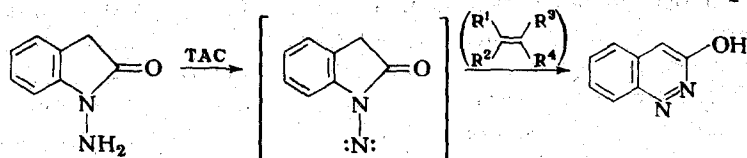
Направление реакции зависит от многих факторов, которые можно разделить на внутренние, определяемые природой аминонитрена (его строением), и внешние, контролируемые условиями проведения процесса. Строение аминонитрена, в первую очередь, определяет его время жизни (устойчивость), и по этому признаку все аминонитрены обычно делят на две большие группы: короткоживущие, для которых характерны, в основном, реакции распада или изомерные превращения, и относительно стабильные, способные к межмолекулярным реакциям. Влияние строения аминонитренов на их устойчивость пока еще во многом непонятно (см. 3.2 и 3.3), и зачастую приходится лишь констатировать факт резко различающегося поведения аминонитренов очень близкой структуры. Например, аминонитрен (XVII), генерируемый термолизом соответствующего сульфоксимины, гладко и стереоспецифично разлагается до олефина [33]:



Сходный аминитрен, получающийся при окислении *N*-аминобензоксазолина ТАС совершенно не склонен к разложению и способен стереоспецифично присоединяться к олефинам с образованием *N*-аминоазиридинов [34]:

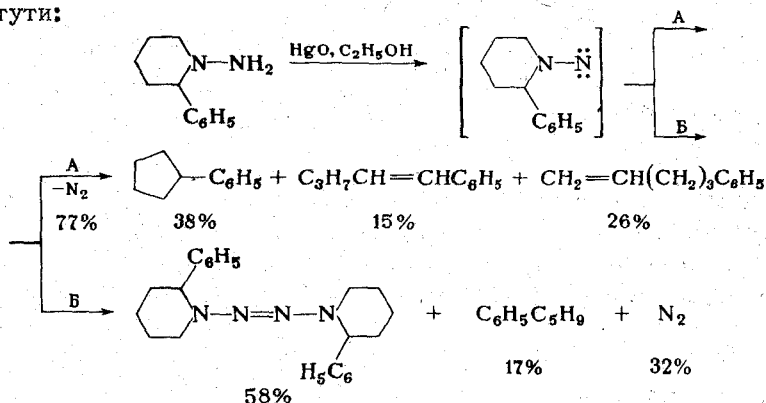


Окисление в тех же условиях 1-аминооксиндола приводит только к перегруппировке в 3-циннолинол без признаков продуктов распада или присоединения по кратным связям [34]:



Деление аминитренов по устойчивости на две группы является, хотя и полезным, но весьма условным. Во-первых, существуют аминитрены, способные одновременно как к межмолекулярным, так и к внутримолекулярным реакциям. Во-вторых, время жизни одних и тех же аминитренов и направление их превращений могут сильно меняться в зависимости от внешних факторов: температуры, вероятности реакции с другой молекулой и т.д. Так, даже весьма устойчивые ароматические имидонитрены в условиях пиролиза сульфоксиминов при 400–450 °С в высоком вакууме, когда весьма мала вероятность межмолекулярных реакций, распадаются с выделением азота. И, напротив, при низкой температуре, в присутствии избытка охотно реагирующего с нитренами диметилсульфида даже аминитрены, склонные к перегруппировке [55, 58, 59] или распаду, например, нитрен (XVII) [33], хорошими выходами дают соответствующие аддукты -

сульфоксимины. Роль окружения хорошо иллюстрируют данные по окислению 1-амино-2-фенилпиперидина желтой окисью ртути:



При быстром добавлении аминопиперидина к суспензии окиси ртути в спирте образующийся аминонитрен успевает до своего распада встретить молекулу исходного гидразина и прореагировать с ней, давая преимущественно продукт бимолекулярной реакции – тетразен, а продуктов распада (углеводородов) получается при этом лишь 17% (путь Б). При медленном прикапывании вероятность такой встречи мала и аминонитрен почти нацело распадается (путь А). Другим примером могут служить уже рассмотренные в разделе 1.2 превращения аминонитренов, генерируемых нейтрализацией солей диазения, при различном порядке смешения реагентов и разных концентрациях соли [66, 67].

Влияние среды на направление реакций аминонитренов весьма многообразно и не ограничивается только уже перечисленными факторами, однако изучено пока довольно мало. По-видимому, существенную роль в некоторых случаях может играть полярность растворителя, присутствие веществ, формально в реакции не участвующих, но изменяющих ее ход. Не ясна специфика превращений аминонитренов в гетерогенных системах, например при гетерогенном окислении, хотя процессы на поверхностях раздела и активных центрах, несомненно, могут существенно сказываться на течении реакции. Таким образом, надо учитывать многие факторы, действие которых часто противоположно и не поддается количественной оценке.

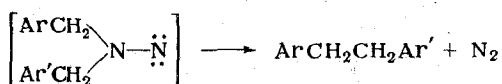
Вместе с тем, предпринятая в семидесятые годы ревизия ряда старых работ с применением современных методов ана-

лиза [5, 66, 67, 75-77] показала, что различия в поведении одних и тех же аминонитренов, генерируемых в разных условиях и из разных предшественников, сводятся лишь к количественному изменению баланса между основными типами превращений аминонитренов. Разложение, перегруппировки и реакции присоединения аминонитренов происходят параллельно и разнообразные продукты этих процессов всегда образуются одновременно при реакциях, идущих с участием аминонитренов, хотя и присутствуют в реакционной смеси в весьма различных соотношениях. Несмотря на существенные отличия, в поведении аминонитренов различных типов и в разных условиях имеется глубокое сходство, что позволяет использовать аминонитренную гипотезу не только для объяснения, но и для предсказания хода реакций, прогнозирования весьма неожиданных превращений и поиска новых синтетических методик.

3.2. Разложение аминонитренов

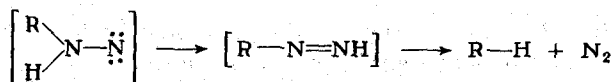
Одной из наиболее интересных и общих особенностей аминонитренов является их способность к разложению с выделением азота. Эта реакция наблюдалась для аминонитренов, полученных самыми разнообразными способами. Кратко суммируя имеющиеся данные, можно сказать, что механизм распада аминонитренов зависит от природы заместителей и может меняться от полностью согласованного до бирадикального.

Наиболее изучен распад аминонитренов с разрывом двух связей и сочетанием остатков, например разложение дибензил-аминонитрена и его производных на дибензил и азот:



Эта реакция, открытая Бушем и Вайссом в 1900 г. [2], в течение последующих десятилетий привлекала внимание многих исследователей. Дибензилы получали в реакциях окисления 1,1-дизамещенных гидразинов [2, 21, 22], при аномальном восстановлении нитрозаминов [22, 81], в реакции Карпино [77, 78] и в процессе дезаминирования дибензил-амина дифторамином или $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$ [5, 72], а также при разложении дибензиламино-*N*-азида [87].

Распад до соответствующих углеводородов претерпевают и монозамещенные аминонитрены, возможно, после перегруппировки их в монозамещенные диазены:



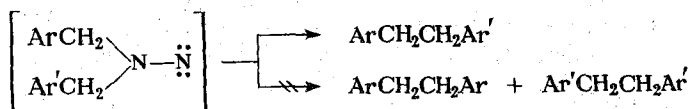
При разложении циклических аминонитренов наряду с сочетанием остатков R и R' может иметь место образование непредельных соединений. Впервые подобные реакции наблюдались при окислении бромом 1-амино-2,6-дициано-2,6-диметилпиперидина [3], когда, кроме *цис*- и *транс*-1,2-дициано-1,2-диметилциклопентанов, был получен также 2,6-дициано-гептен-2 (см. схему на стр. 97).

Многочисленные примеры подобных реакций изучены в последующих работах [21, 92].

Вопрос о механизме распада аминонитренов впервые поставлен в 1955 г. [12]. В этой работе предполагается радикальный механизм распада 2,6-дициано-2,6-диметилпиперидил-N-нитрена. В работе [21] принято, однако, что распад подобных аминонитренов, а также аминонитренов с заместителями бензильного типа является трехцентровым согласованным. Позднее предполагали E2-механизм, но затем его отвергли из-за неспособности объяснить новые экспериментальные данные.

Критерием правильности механизма распада аминонитренов с радикалами бензильного типа должно быть согласие со следующими фактами.

1. При распаде аминонитренов с различными радикалами не удалось выделить смешанных кросс-продуктов сочетания



2. Распад с сочетанием радикалов проходит в мягких условиях лишь в том случае, если оба [2, 3, 21, 22, 81, 93] или по крайней мере один [23] заместитель в аминонитрене способен стабилизировать промежуточное состояние. Такими заместителями являются бензильные, нитрильные радикалы, карбамидная и фурфурильная группы. Известно также, что в циклических аминонитренах для хорошего выхода продуктов реакции сочетания заместители должны иметь малый объем, в противном случае преимущественно образуются олефины.

3. Для аминонитренов с радикалами R и R' бензильного типа нельзя сделать никакого определенного вывода о влиянии индуктивного или мезомерного эффекта заместителя

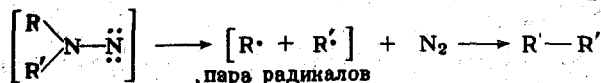
в ядре на скорость распада и выход углеводородов. Отсутствие такой связи характерно для радикальных реакций.

4. Стереоспецифичность распада аминонитренов, заместители которых образуют циклическую систему, весьма высока [21, 22].

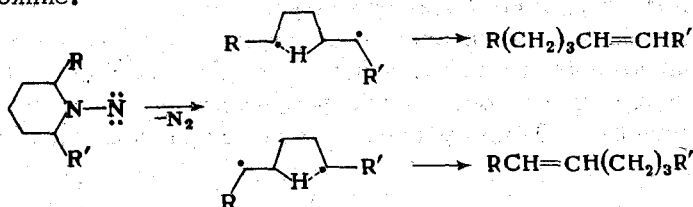
Для случая оптически активного α, α' -диметилдипениламинонитрена стереоспецифичность разложения резко падает.

5. Окисление *транс*-1-амино-2,5-дифенилпирролидина окисью ртути в стироле приводит к образованию полистирола [22]. При окислении окисью ртути в CH_2Cl_2 1-*трет*-бутил-1-бензилгидразин дает наряду с 24% неоамилбензола 46,5% дибензилртути [23].

Практически все эти данные укладываются в предложенный Овербергером радикальный механизм распада с сильным клеточным эффектом, препятствующим образованию кросс-продуктов и повышающим стереоспецифичность реакции [22]:

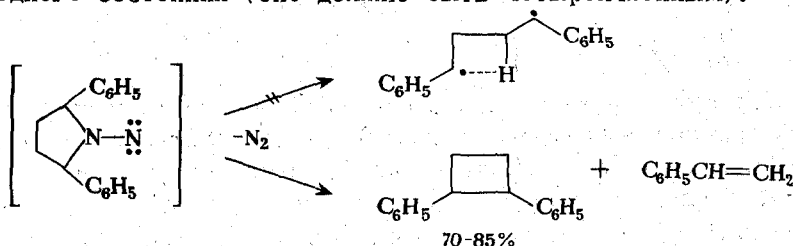


Образование олефинов при распаде шестичленных циклов, по мнению Овербергера, идет через пятичленное переходное состояние:



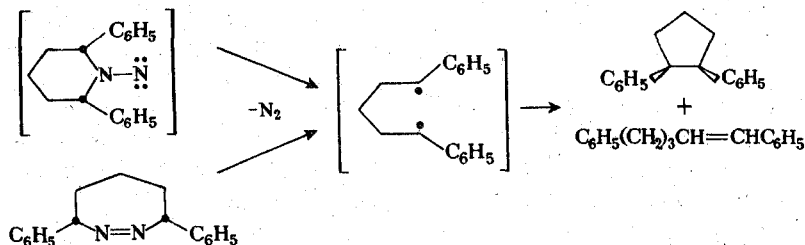
Относительные количества продуктов сочетания и олефинов будут в этом случае зависеть от стерических факторов.

При разложении *N*-(2,5-дифенилпирролидино)нитрена не образуется 1,4-дифенилбутенов [22], что объясняется, по-видимому, большой напряженностью соответствующего переходного состояния (оно должно быть четырехчленным):



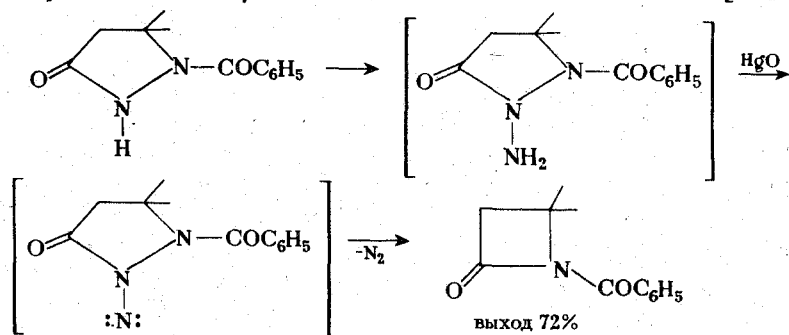
Частично процесс проходит глубже и приводит к образованию стирола.

Распад *N*-нитренов можно сравнить с разложением соответствующих азосоединений, радикальный механизм которого был установлен методом ЭПР. О близости механизмов рассматриваемых реакций говорит сходство состава продуктов, полученных при разложении *N*-(*цис*-2,6-дифенилпиперидил)-нитрена и при разложении *цис*-3,7-дифенил-1,2-дiazаациклогептена-1 [21]:



Сходны также продукты распада *N*-(*цис*-2,5-дифенилпирролидино)нитрена [22] и термолиза *цис*-3,6-дифенил-3,4,5,6-тетрагидропиридазина.

При наличии в аминонитрене заместителей, способных стабилизировать промежуточный бирадикал, распад является главным направлением превращения. Это позволило получить ряд дибензилов окислением соответствующих 1,1-дибензилгидразинов, успешно провести реакции, моделирующие синтез четырехчленного β -лактамного кольца пенициллина [25]:

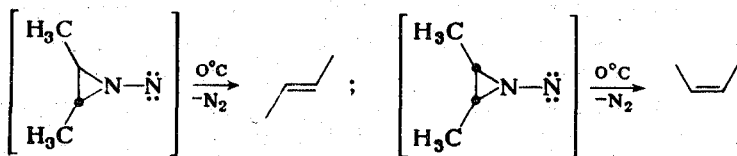


Напротив, в реакциях с участием диалкаминонитренов [75, 79], *N*-фталъимидонитрена [61] продуктов сочетания в мягких условиях образуется очень мало, порядка нескольких процентов. Однако они, как правило, все же получаются и с повышением температуры их выход быстро растет [61, 79,

83], что говорит об общности реакций распада для аминитренов разных типов.

Бирадикальный распад аминитренов следует рассматривать как один из предельных случаев. Другая возможность — это согласованный распад, наблюдающийся для широкого круга циклических аминитренов и подчиняющийся правилам Вудворда-Гофмана для согласованных процессов.

Для трехчленных *N*-азиридинитренов [50, 91, 92] разрешенным является нелинейный хелетропный распад, идущий с сохранением конфигурации исходного азиридина. В соответствии с этим дезаминирование *цис*- и *транс*-2,3-диметилазиридинов дифтораминам полностью стереоспецифично [92]:



выход 96%

выход 96%

Также более чем на 97% стереоспецифично идет окисление *цис*- и *транс*-1-амино-2,3-дифенилазиридинов до соответствующих стильбенов ТАС при 0°С [50]. Образование значительных количеств *транс*-стильбена при окислении *цис*-1-амино-2,3-дифенилазиридина двуокисью марганца [50], скорее всего, связано с процессами, происходящими на поверхности окислителя, а не изменением механизма распада. Следует отметить, что стереоспецифичность окисления падает с повышением температуры [50].

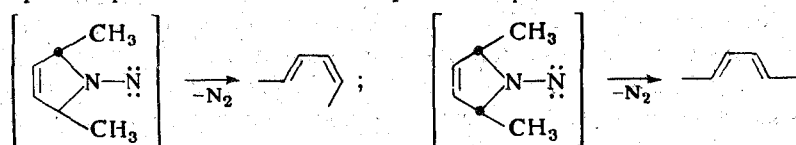
Распад *N*-азетидинитренов [24, 91], по-видимому, представляет пограничный случай между согласованными и бирадикальными процессами. На примере *N*-(*цис*- и *транс*-2,4-диметилазетидино)нитренов было показано, что их разложение дает с выходом около 70% смесь *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклопропанов, причем реакция идет преимущественно (на 68–85%) с обращением конфигурации исходного азетидина, а выход и соотношение продуктов мало зависят от температуры и способа генерации аминитренов (использовали дезаминирование HNF_2 , восстановление гидросульфитом натрия и окисление HgO) [24]:



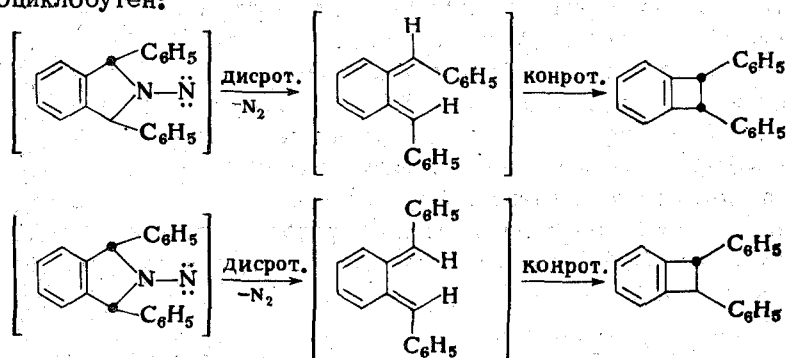
По стереохимии и составу продуктов распад *N*-азетидинитренов весьма сходен с пиролизом соответствующих 1-

пиразолинов, поэтому естественно предположить промежуточное образование в обеих реакциях общей частицы — триметиленового бирадикала [24]. Однако по мнению авторов [24], его следует рассматривать не как истинную промежуточную частицу, которой соответствует минимум на потенциальной гиперповерхности реакции, а как некое, более или менее ровное плато на этой поверхности. В соответствии с этим разложение *N*-азетидинонитренов отнесено к так называемым "квазисогласованным" [24] реакциям, которые не проходят через истинное промежуточное соединение, и идут неоднозначно, в отличие от согласованных процессов.

При переходе к насыщенным циклам больших размеров распад аминитренов с выделением азота идет по бирадикальному механизму. Однако в ненасыщенных системах возможны согласованные превращения. Так, было показано, что в соответствии с принципом сохранения орбитальной симметрии распад *N*-(*цис*- и *транс*-2,5-диметилпирролино)нитренов идет дисротаторно и полностью стереоспецифично:



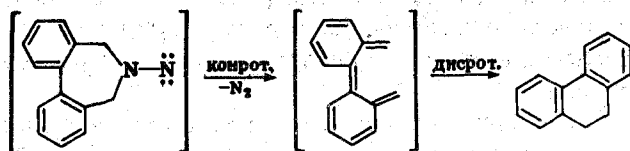
Сходным образом распад *N*-(4-метил-2-фенилпирролино)-нитрена приводит к *транс*-3-метил-1-фенилбутadiену-1,3 [82]. В случае *N*-(*цис*- и *транс*-1,3-дигидро-1,3-дифенилиндolino)нитренов дисротаторное раскрытие пятичленного цикла сопровождается конротаторным замыканием в 1,2-дифенилбензоциклобутен:



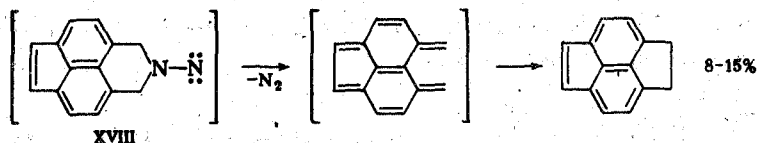
Изучали также распад незамещенного *N*-(1,3-дигидроизоиндолино)нитрена, а кроме того, три- и тетрафенилпроизводных с заместителями в положениях 1,3. В этих работах

отмечена склонность промежуточных продуктов к другим согласованным реакциям, также возможным в орто-хиноидных структурах, с образованием иных полициклических соединений.

Разложение *N*-(2,7-дигидро-3,4,5,6-добензазепино)нитрена до 9,10-дигидрофенантрена можно рассматривать как результат конротаторного раскрытия с последующей дисротаторной циклизацией:

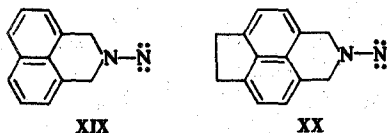


Наконец, распад аминонитрена (XVIII) должен быть последовательностью дисротаторного и конротаторного процессов:



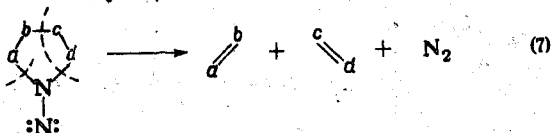
Однако стереохимия двух последних реакций неизвестна, и поэтому окончательные выводы об их механизме делать пока рано.

Надо отметить, что весьма сходные с (XVIII) аминонитрены (XIX) и (XX) вообще не подвергаются распаду на азот и углеводороды.



Согласованный процесс разложения в этих системах невозможен, но неясно, почему не идет бирадикальный распад.

Рассмотрим теперь такие процессы распада аминонитренов, при которых в исходной молекуле происходит разрыв более чем двух связей. Среди них наиболее многочисленны примеры распада аминонитренов, содержащих пятичленные циклы, на три части по следующей схеме:

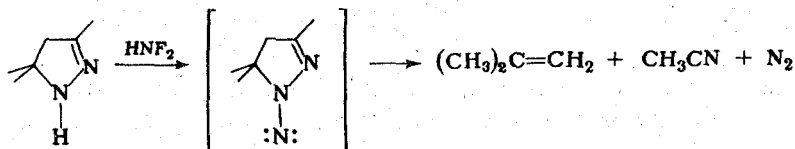


Такая фрагментация скорее всего представляет разрешенный по симметрии $[\sigma^2s + \sigma^2s + \sigma^2s]$ процесс и наблюдается

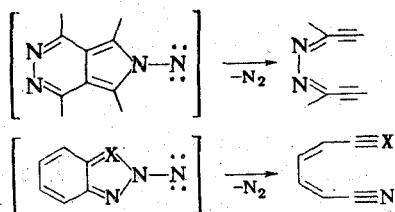
весьма часто. Выше уже говорилось, что одним из продуктов распада *N*-(2,5-дифенилпирролидино)нитренов является стирол [22]. Незамещенный *N*-пирролидинонитрен при температуре $\sim 130^\circ\text{C}$ быстро и практически нацело диссоциирует на две молекулы этилена и молекулу азота [72], его диметильные производные и *N*-(7-азабицикло [2.2.1] гептил)-нитрен [79] также преимущественно распадаются до олефинов. Все эти процессы, по-видимому, можно рассматривать как согласованное разложение по схеме (7), однако авторам [79] представляется более предпочтительным бирадикальный механизм распада.

Фрагментация *N*-(оксазолидоно)нитренов при термоллизе соответствующих сульфоксиминов протекает с выходом, близким к количественному, и полностью стереоспецифично [33] (см. стр. 115).

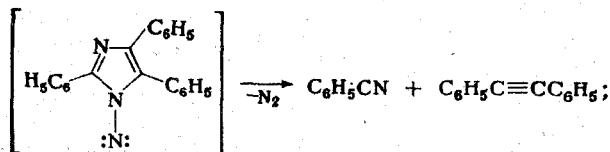
В схему (7) укладывается реакция дифторамина с 3,5,5-триметил-2-пиразолином [91]

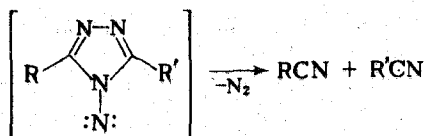


распад 6-(1,4,5,7-тетраметилпирроло[3,4-*d*]пиридазино)нитрена [30] и родственных ему аминонитренов с конденсированными циклами [94]:



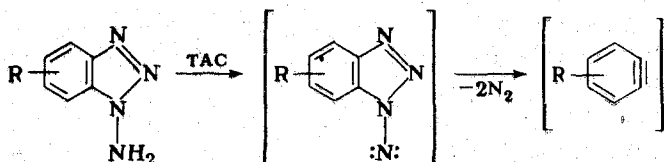
а также фрагментация производных имидазола [90] и 1,2,4-триазола [29, 31, 32]:



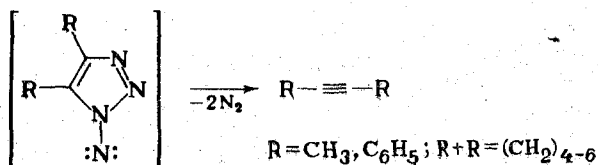


R и R' = H, Alk, Ar

Широкое применение для генерации дегидроароматических углеводородов нашла реакция распада 1-(бензо-1,2,3-триазолил)нитренов [28, 89, 94, 95], лучшим способом проведения которой оказалось окисление соответствующих аминотриазолов TAC:



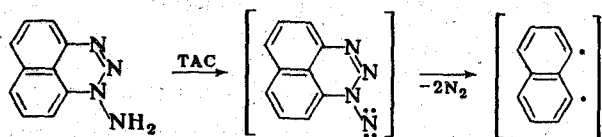
Так был получен сам дегидробензол ("бензин") и дегидробензолы, замещенные по ядру [28], а также многочисленные гетеро- и полициклические дегидроароматические соединения [28, 95]. Фрагментация 4,5-дизамещенных 1-(бензо-1,2,3-триазолил)нитренов приводит к соответствующим ацетиленам [27]:



Особый интерес представляет синтез этим способом напряженных циклических ацетиленов [27] — так были впервые получены циклогептин и циклогексин, причем показано, что последний при -110 °C распадается в течение нескольких минут, а циклооктин был выделен в чистом виде с выходом 77%.

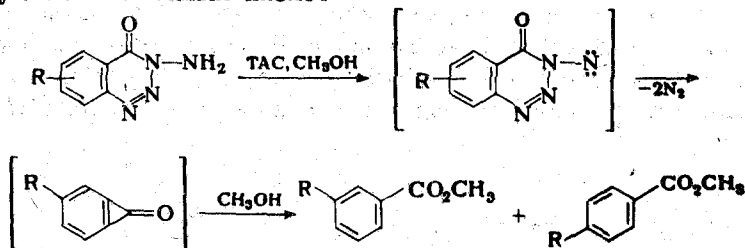
Таким образом, можно констатировать, что согласованный распад по типу (7) является достаточно широко распространенным и общим процессом. Вместе с тем ряд пятичленных аминонитренов оказывается неожиданно устойчивым и вместо фрагментации вступает в межмолекулярные превращения [29, 31, 34]. Высказано предположение [29], что направление реакции определяется прочностью связи b—c, однако оно не может объяснить легкой фрагментации 2-(бензо-1,2,3-триазолил)- и некоторых других нитренов с разрывом прочной связи C—C.

Окисление 1-аминонафто [1,8-*d,e*] триазины дает 1,8-дегидронафталин:



Следует отметить, что ни при термоллизе, ни при фотолизе натриевого производного тозилата этого соединения 1,8-дегидронафталина получить не удалось. Несмотря на формальное сходство распада 1-(бензо-1,2,3-триазино)нитрена с согласованной фрагментацией 1,2,3-триазольного аналога, образование 1,8-дегидронафталина, скорее всего, идет бирадикальным путем.

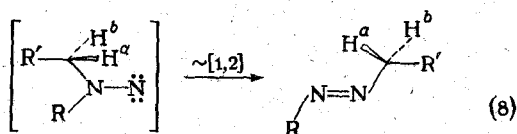
При попытке синтеза бензоциклопропенона окислением 5- или 6-замещенных 1-аминобензотриазолин-8-онов в метиловом спирте были выделены лишь метиловые эфиры соответствующих бензойных кислот



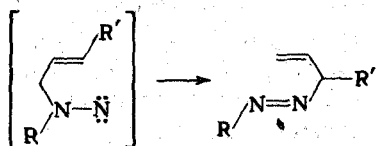
Наконец, упомянем распад до углеводородов и азота аминонитренов с аллильными заместителями. Однако, скорее всего, он начинается с перегруппировки в азосоединение и поэтому будет рассмотрен в следующем разделе.

3.3. Перегруппировки аминонитренов

Для простейшего аминонитрена $H_2N-\ddot{N}:$ возможно лишь одно изомерное превращение — перегруппировка в *цис*- или *транс*-диимид $HN=NH$. Но согласованная перегруппировка в *транс*-диимид запрещена по симметрии, а предполагающаяся в [51] изомеризация в *цис*- $HN=NH$ затруднена по геометрическим соображениям, и скорее всего именно этим обстоятельством обязан своей сравнительной стабильностью "изодиазен" Виберга [12]. У замещенных аминонитренов механизм перегруппировки в азосоединения зависит от природы заместителей. В алкилзамещенных становится разрешенной [1,2]-миграция алкильной группы с инверсией у мигрирующего центра:

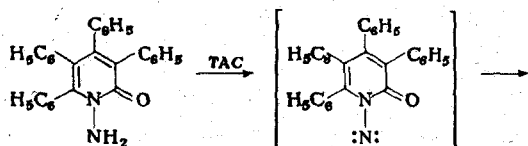
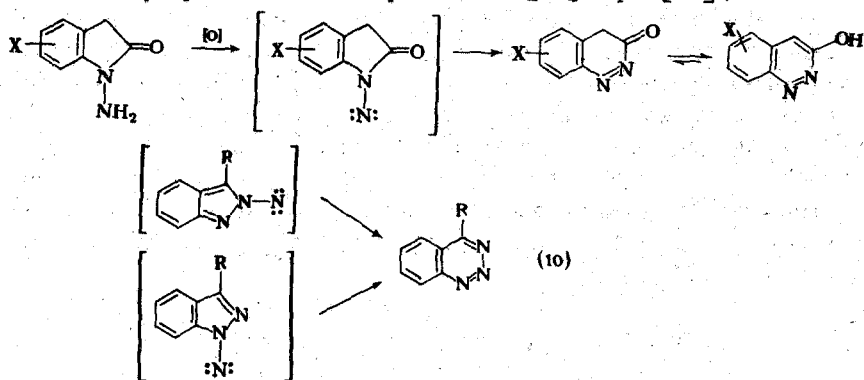


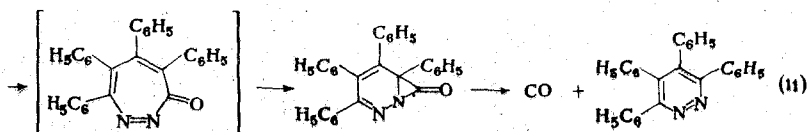
Однако до сих пор в превращениях диалкиламинонитренов азоалканы наблюдали лишь как побочные или промежуточные продукты [75]. Для аминонитренов, содержащих аллильные заместители [1, 26, 76], изомеризация в азосоединения представляет [2,3]-сигматропную перегруппировку, сопровождающуюся аллильной инверсией [26]:



Получающиеся аллильные азосоединения весьма нестабильны и легко распадаются до азота и углеводов или же изомеризуются в гидразоны α, β -непредельных карбонильных соединений [26], которые дальше замыкаются в 2-пиразолины [76, 77].

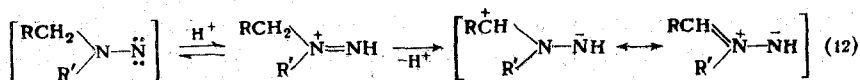
Родственными уже рассмотренным перегруппировкам аминонитренов в азосоединения являются превращения гетероциклических аминонитренов в стабильные ароматические системы циннолина, триазина или пиридазина [59] ср. [58]:





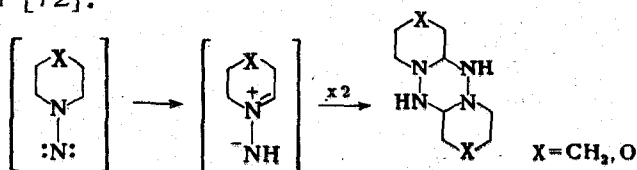
Все эти реакции формально аналогичны перегруппировке аминонитренов в *цис*-азосоединения, разрешенной как $[\sigma^2 s + \omega^2 a]$ процесс, и должны идти через весьма напряженное переходное состояние.

Другим направлением изомеризации аминонитренов является часто предполагавшееся в качестве промежуточной стадии превращение путем миграции протона в азометинимины $\text{RCH}=\text{NR}'-\text{NH}$ — сравнительно хорошо изученные 1,3-дипольные частицы [Китаев, Бузыкин, 1974, с. 179]. Механизм переноса протона неизвестен, но, по мнению Лемала [69, 70], является межмолекулярным и может включать 1,1-дизамещенные катионы диазения:



Допускавшееся ранее [87] таутомерное равновесие аминонитренов и азометиниминов скорее всего не имеет места, так как было показано [Lemal, 1970], что если реакции аминонитренов, предположительно идущие через азометинимины, проводить в дейтерированных растворителях, то продукты не содержат дейтерия при атомах углерода.

Возможность изомеризации аминонитренов в азометинимины пришлось допустить для объяснения механизма перегруппировки аминонитренов в гидразоны [69, 70], которая будет рассмотрена несколько ниже; участие азометиниминов было также предположено в реакциях аминонитренов, производных пиперидина и морфолина [4, 72], где замыкание гексагидротетразинового цикла рассматривали как результат согласованной димеризации "голова к хвосту" двух молекул азометинимина [72]:



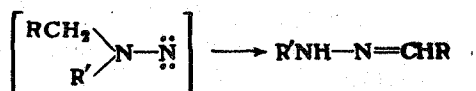
Но такая димеризация как согласованный процесс запрещена, к тому же слишком мала вероятность встречи двух неустойчивых молекул азометинимина, поэтому по крайней

мере более предпочтительной представляется реакция азометинимина с исходными соединениями или непосредственными предшественниками аминонитренов.

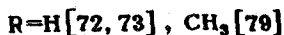
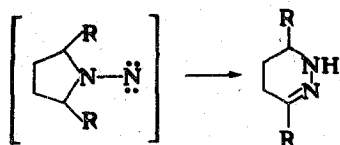
Следует также отметить, что в реакциях аминонитренов до сих пор не наблюдали продуктов 1,3-биполярного присоединения, обычных для азометиниминов, генерированных другими путями и, наоборот, последние, по-видимому, мало склонны к перегруппировке в гидразоны.

Таким образом, гипотеза об изомеризации аминонитренов в азометинимины по меньшей мере нуждается в дополнительных доказательствах.

Наиболее распространено и относительно подробно изучено изомерное превращение аминонитренов в монозамещенные гидразоны, которое предложено было называть "диазен-гидразонной перегруппировкой" [70]:



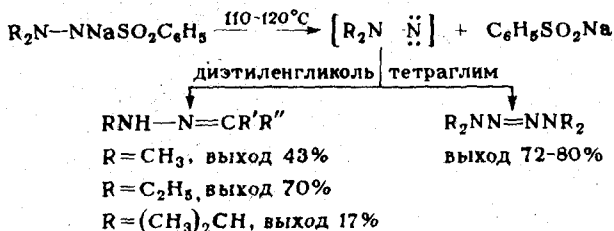
Образование гидразонов при окислении 1-арил-1-бензилгидразинов окисью ртути обнаружено уже давно [96]. Позже примеры подобной перегруппировки наблюдали для арилбензиламинонитренов [73] и диалкиламинонитренов, генерированных различными путями [5, 66, 67, 69, 70, 73-77]; кроме того, найдено, что *N*-пирролидинонитрены в мягких условиях превращаются в Δ^2 -тетрагидропирридазины:



Механизм этой перегруппировки был предметом ряда статей [69, 70, 75, 79] и двух диссертаций [73, 77], однако до сих пор остается загадочным. Хотя его изучение проводили практически исключительно на примере щелочного расщепления 1,1-дизамещенных гидразидов арилсульфокислот, разными исследователями получены довольно противоречивые результаты, объяснением чего, возможно, является все же некоторое различие в условиях проведения реакции.

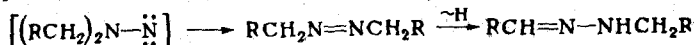
О внутримолекулярном течении перегруппировки свидетельствует отсутствие продуктов перекрестного взаимодействия при щелочном расщеплении смеси тозилатов 1-бензил-1-*n*-хлорфенилгидразина и 1-*n*-хлорбензил-1-фенилгидразина (вы-

делены лишь *n*-хлорфенилгидразон бензальдегида и фенилгидразон *n*-хлорбензальдегида) [73]. Кроме того, установлено, что состав продуктов разложения *N*-натриевых производных 1,1-диалкилгидразидов бензолсульфокислоты зависит от природы растворителя: в апротонном тетраглиме с хорошими выходами получались тетразены, а в диэтиленгликоле — только гидразоны или смесь с тетразеном [70]:

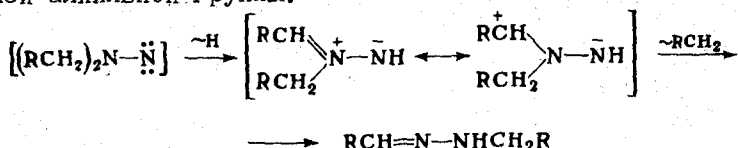


Рассматривали три возможных механизма перегруппировки аминонитренов в гидразоны [70].

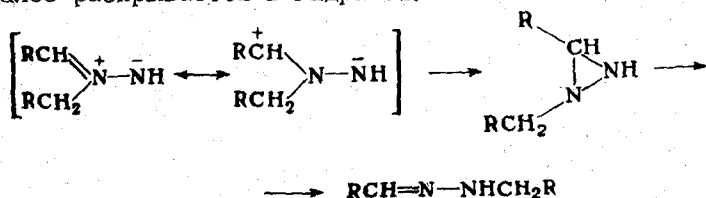
1. Перегруппировку в азосоединение с последующей его изомеризацией в гидразон:



2. Изомеризацию в азометинимин, сопровождающуюся миграцией алкильной группы:

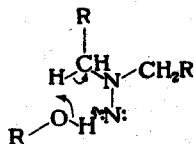


3. Механизм, включающий валентную перегруппировку первоначально образующегося азометинимина в диазиридин, который далее раскрывается в гидразон:



При щелочном разложении 1,1-диалкилгидразидов сульфокислот в вакуумированной до ~0,1 мм рт.ст. системе, где продукты сразу же отгонялись из реакционной смеси в охлаждаемые ловушки, при 110-120°C, а также при комнатной температуре ни азосоединения, ни диазиридины среди продуктов перегруппировки обнаружены не были [70]. Поскольку

специальные опыты показали, что при комнатной температуре в условиях перегруппировки азотан изомеризуется лишь частично, а соответствующий диазиридин не изомеризуется вовсе, механизмы 1 и 3 были отвергнуты. В оставшемся механизме 2 роль гидроксилсодержащего растворителя усматривали в облегчении изомеризации аминонитрена в азометинимин или через катион диазения, или, возможно, путем образования циклического переходного комплекса [70]:



Однако и этот механизм не получил подтверждения в опытах с соединениями, мечеными ^{15}N . Из схемы механизма 2 следует, что гидразон, образующийся из аминонитрена с меченым концевым атомом азота должен содержать метку в аминогруппе. Между тем, разложение при комнатной температуре в указанных выше условиях 1,1-диэтил-2-бензолсульфонилгидразина-2- ^{15}N в сухом диэтиленгликоле дает этилгидразон ацетальдегида, меченый только по иминному атому $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}-^{15}\text{N}=\text{CHCH}_3$ [73]. Такой же результат получен при разложении меченого 1-бензил-1-фенилгидразида. Т.е., если перегруппировка идет через азометинимин, то мигрировать в нем должен не алкильный, а алкилиденный остаток [73], [Lemal, 1970], что представляется весьма необычным и не имеет аналогий в литературе.

Разложение 1,1-диалкилгидразидов бензолсульфокислоты щелочью при $110-120^\circ\text{C}$ в диэтиленгликоле без удаления продуктов реакции приводит к несколько иным результатам. Газохроматографический анализ образующихся при этом реакционных смесей показал наличие в них азосоединений и при том в концентрациях, заметно превышающих равновесные (по отношению к моноалкилгидразонам) [75, 77]. Последнее свидетельствует о том, что азосоединения не могут быть только вторичными продуктами изомеризации моноалкилгидразонов и, возможно, все же являются предшественниками последних, т.е. в данном случае реализуется механизм 1. Но тогда при расщеплении меченого по одному атому азота сульфонилгидразида должен получаться гидразон с равномерным распределением метки между обоими атомами азота, так как в симметричном промежуточном азосоединении равновероятна миграция водорода от любого из заместителей. Про-

верка распределения метки также была проведена путем разложения 1,1-диэтил-2-бензолсульфонилгидразина-2- ^{15}N , но реакцию вели при 110-120°C и гидразон отгоняли в вакууме после завершения реакции [77]. Было найдено, что в получающемся этилгидразоне ацетальдегида весьма значительная доля ^{15}N (41%) действительно находится у аминного атома азота, и это свидетельствует об участии азосоединения в процессе распределения метки между атомами азота гидразона. Вместе с тем, концентрация метки у этого атома оказалась заметно ниже ожидаемой для перегруппировки аминонитрен $\longrightarrow$ азосоединение $\longrightarrow$ гидразон [77]. Возможное объяснение этого состоит в параллельном протекании двух независимых перегруппировок: диазен-азо- и диазен-гидразонной, которые в конечном итоге дают смесь одних и тех же продуктов. Однако недавно были выдвинуты доводы против участия азосоединений в диазен-гидразонной перегруппировке и в этих условиях проведения реакции [79].

Суммируя изложенное, можно констатировать, что несмотря на заметные усилия, до сих пор не удалось предложить единого удовлетворительного механизма диазен-гидразонной перегруппировки.

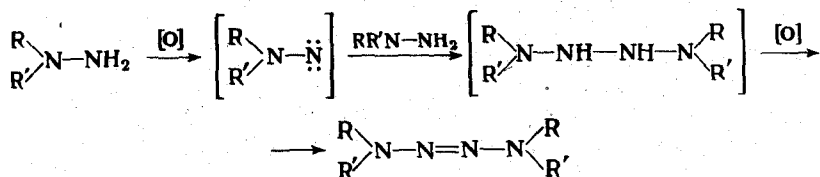
3.4. Реакции аминонитренов с исходными соединениями.

Образование тетраzenов

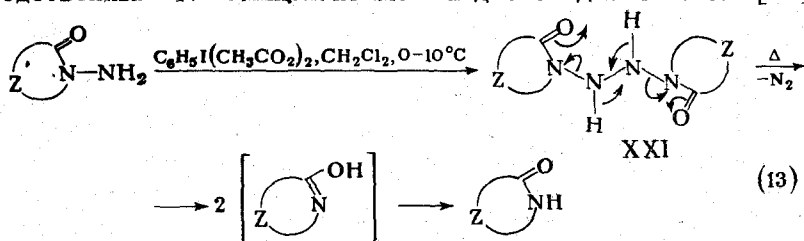
Поскольку аминонитрены почти всегда генерируются в окружении исходных веществ, можно ожидать, что их взаимодействие с предшественниками носит общий характер. Вероятность такого взаимодействия зависит от устойчивости аминонитрена, его относительного сродства к исходным соединениям и другим веществам, присутствующим в реакционной смеси. Первичным актом, по-видимому, во всех случаях должно являться образование нестойкого промежуточного аддукта, дальнейшие превращения которого будут определяться природой исходного вещества, видом аминонитрена и, вообще говоря, могли бы быть довольно разнообразны. Однако до сих пор на счет реакции аминонитренов с соединениями, используемыми для их генерации, относили лишь образование 2-тетраzenов.

В разделе 2.2 мы уже видели, что при генерации аминонитренов нейтрализацией кислых растворов 1,1-диалкилдиазениевых солей 2-тетраzenы получаются в результате взаимодействия аминонитренов с окружающими их катионами диазе-

ния, при том столь гладко, что реакция была запатентована как метод их синтеза. 2-Тетразены являются обычными продуктами окисления 1,1-дизамещенных гидразинов самыми разнообразными окислителями. Сейчас эта "нормальная" реакция окисления, известная еще со времен Э.Фишера, тоже рассматривается как взаимодействие образующихся аминонитренов с исходным гидразином:



Косвенные доказательства промежуточного образования нестойких тетразанов (XXI) были впервые получены Хешем и Драйдингом при окислении *N*-аминофталимида [40], а вскоре группе английских исследователей удалось выделить несколько тетразанов при осторожном окислении этого и ряда родственных *N*-аминолактамов иодбензолдиацетатом [63]:



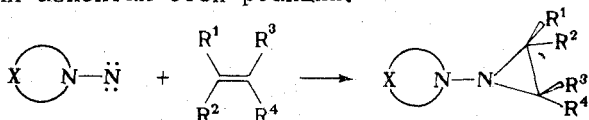
Эти тетразаны оказались крайне нестабильными соединениями, которые действительно при дальнейшем окислении легко и с хорошими выходами дают соответствующие 2-тетразены [63]. При слабом нагревании они разлагаются с выделением азота до лактамов, что объясняют специфическим именно для тетразанов такого типа внутримолекулярным циклическим переносом протонов, как это показано на схеме (13) [40, 61, 63]. По-видимому, это превращение обычно конкурирует с окислением в 2-тетразены, особенно при недостатке окислителя [40, 61], и служит причиной постоянного присутствия продуктов дезаминирования при окислении *N*-аминолактамов [40, 59, 61, 63]. Окисление гидразинов как правило приводит к *транс*-2-тетразенам, однако в присутствии соединений, способных к промежуточной фиксации аминонитренов (см. 3.7) или исходных гидразинов могут получаться *цис*-изомеры.

Помимо рассмотренных реакций образование тетразенов отмечали при щелочном расщеплении гидразидов сульфокислот

[70, 75, 76], что также рассматривали как результат атаки аминонитреном исходного соединения с последующим отщеплением сульфатат-иона [70]. По-видимому, действительно есть основание считать 2-тетразены типичными продуктами превращений аминонитренов, а такой путь их образования общим для аминонитренов, генерируемых самыми различными способами (см., например, [5]).

3.5. Присоединение по кратным связям

Первое сообщение о присоединении аминонитренов по $C=C$ -связи олефинов и сопряженных диенов появилось лишь в 1967 г., но с тех пор накоплен достаточно большой материал, позволяющий говорить о важных синтетических и теоретических аспектах этой реакции:



Исследовано также присоединение аминонитренов к связям $C\equiv C$ и $N=N$.

Специфические черты присоединения аминонитренов к кратным связям в значительной степени определяются отрицательным зарядом на секстетном атоме азота и высокой заселенностью его π -орбитали, вследствие чего простейшие аминонитрены проявляют нуклеофильные, а не электрофильные свойства, как карбены. В реакциях присоединения обычно используют аминонитрены с электроноакцепторными заместителями, увеличивающими электрофильность — прежде всего, *N*-фталымидонитрен [34-54, 85] и другие *N*-имидо- и *N*-амидонитрены [31, 34, 35, 37, 45, 46, 59, 85], а также 4-(2,5-диарил-1,2,4-триазолил) нитрены [31, 32], замещенные *N*-пиррилнитрены [31] и *N*-карбазолилнитрен [Lemal, 1970]. Их общей чертой, помимо повышенной электрофильности, является малая склонность к распаду и другим внутримолекулярным превращениям, т.е. относительная устойчивость, что, возможно, также играет важную роль. Присоединение по кратным углерод-углеродным связям аминонитренов других типов пока не наблюдали.

В реакцию с аминонитренами легко вступают как электрофильные, так и нуклеофильные олефины, причем однозначной зависимости между электрофильностью олефина и выходом азиридина не установлено [34, 48, 85], хотя найдено, что

реакционная способность стиролов увеличивается при введении в ядро электронодонорных заместителей [31, 32]. Единственная попытка теоретического анализа влияния на ход реакции заместителей в олефине и аминонитрене с привлечением метода граничных орбиталей [45] явно слишком груба и дает неудовлетворительные результаты.

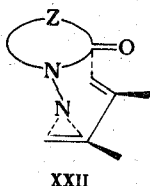
Следует, впрочем, учитывать, что довольно часто получающиеся азиридины нестабильны в условиях реакции или разлагаются при выделении и очистке с раскрытием азиридинового цикла. Поэтому их препаративный выход, безусловно, не может служить точной мерой реакционной способности исходного олефина. Реакция довольно чувствительна к стерическим препятствиям и тетразамещенные этилены, за исключением тетрацианоэтилена, в нее не вступают [45], а *цис*-олефины обычно менее реакционноспособны чем их *транс*-изомеры [32, 34]. В большинстве случаев азиридины все же удается получить с удовлетворительными выходами, а реакция с олефинами *N*-фталымидонитрена, сопровождающаяся снятием в мягких условиях фталдильной группировки, уже нашла применение как метод синтеза *N*-аминоазиридинов [40, 50, 51].

Примечательна полная стереоспецифичность присоединения аминонитренов, генерируемых как в реакциях окисления, так и термически и даже фотохимически, к связи $C=C$ [32, 34, 40, 41, 45]. Если постулаты Скелла о стереохимии присоединения карбенов по кратным связям распространяются и на аминонитрены, то можно считать, что аминонитрены реагируют с двойной связью исключительно в синглетном состоянии [34, 45]*.

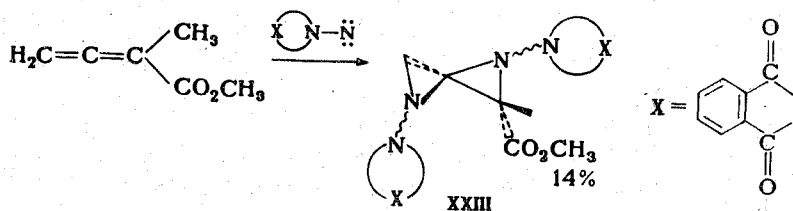
При взаимодействии аминонитренов с 1,3-диенами [34, 35, 37, 40, 42] и циклооктатетраеном [42, 43] с выходами от 30 до 80% тоже получены соответствующие азиридины. Ни аддуктов по обоим двойным связям, ни продуктов 1,4-присоединения при этом не образуется [34, 42, 43]. Реакция аминонитренов с несимметричными 1,3-диенами (изопрен, 1,3-пентадиен) дает смесь двух изомерных винилазиридинов в сравнимых количествах [35, 37]. Получающиеся винилазиридины при комнатной температуре существуют в виде рав-

* Однако по мнению авторов [41], которое, в конечном итоге, сводится к утверждению о недостаточной обоснованности постулата Скелла, для окончательного решения вопроса о мультиплетности присоединяющегося аминонитрена, строго говоря, нет данных.

новесной смеси инвертомеров. Однако при температуре около -30°C инверсия азиридинового атома азота замораживается, и удалось показать, что присоединение *N*-амидонитренов к 1,3-диенам дает исключительно *син*-инвертомеры, которые с повышением температуры до $0-5^{\circ}\text{C}$ частью быстро изомеризуются [37]. Первоначальное стереоспецифическое образование *син*-азиридинов было также показано в реакциях *N*-амидонитренов с производными акриловой кислоты и стиролом [36]. Считают, что *син*-ориентация присоединения типична для реакций *N*-амидонитренов с сопряженными олефинами и объясняется выгодностью вторичных орбитальных взаимодействий в переходном комплексе типа (XXII) [37], необходимым условием существования которого является возможность цисоидного расположения сопряженных связей [37, 45]:

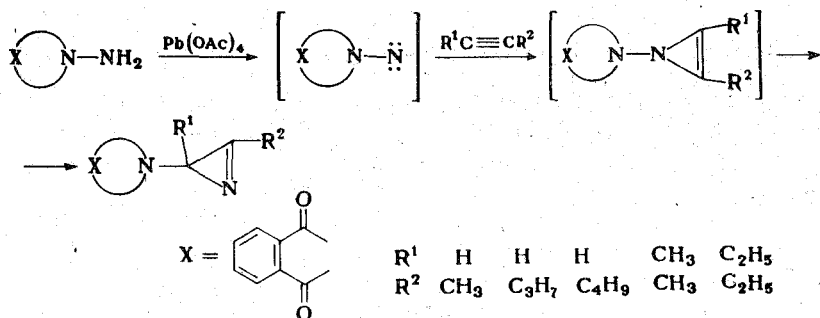


Присоединение *N*-фталъимидонитрена к метиловому эфиру 1-метил-1,2-пропадиенкарбоновой кислоты, в отличие от 1,3-диенов, приводит к диаддукту, которому приписана спиро-структура (XXIII) [39]:



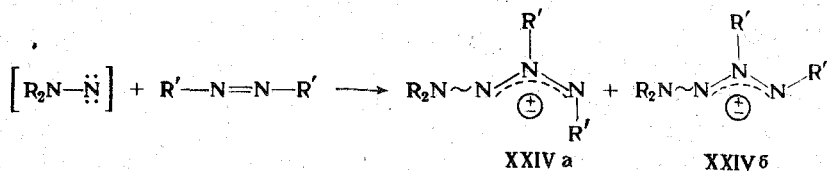
Считают, что на первой стадии идет атака по центральной двойной связи, а затем образуется конечный продукт (XXIII) [39].

В реакции присоединения *N*-фталъимидонитрена к алкилацетиленам с малыми выходами (1-7%) получают 2Н-азирины [38]. Эта реакция интересна тем, что образующийся на первой стадии 1Н-азирин является антиароматичным и поэтому сразу же перегруппировывается в 2Н-азирин, который и является конечным продуктом:



Ацетилены с электроноакцепторными заместителями, толан, фенил- и *трет*-бутилацетилены в эту реакцию не вступают; присоединение *N*-фталъимидонитрена к 2,5,5-триметил-1-гексен-3-ину приводит только к аддукту по двойной связи.

Взаимодействие аминонитренов с азосоединениями дает с хорошими выходами аддукты, которые однако оказались не триазиридинами, как это предположили вначале [65], а изомерными им аминоказимидами (XXIV) [52-54, 86]:

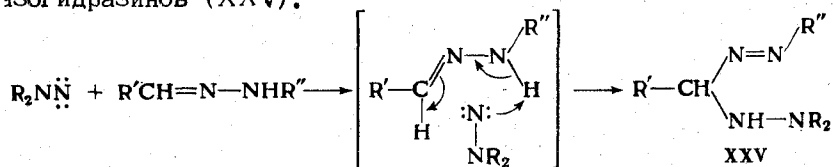


Строение соединений (XXIV), содержащих азиминную группировку $\text{---}\ddot{\text{N}}\text{---}\ddot{\text{N}}\text{=N}$, доказано обычными методами [52], данными рентгеноструктурного анализа [86], а также спектрами ЯМР ¹³C и ¹⁵N аддукта *N*-фталъимидонитрена с азобензолом-¹⁵N₂ [53].

Реакция *N*-фталъимидонитрена с *транс*-азоалканами приводит почти исключительно к *транс*-азиминам (XXIVa) [52], но как *цис*-, так и *транс*-ароматические азосоединения дают смеси с преимущественным содержанием более устойчивых *цис*-азиминов (XXIVб), причем *цис*-азоарены вступают в реакцию гораздо легче, чем их *транс*-изомеры [52, 53]. Диалкил- и диариламинонитрены легко образуют аминоказимины при взаимодействии с диэтиловым эфиром азодикарбоновой кислоты и ее фенилимидом [65, 86, 88], однако попытки присоединения к диэтиловому эфиру азодикарбоновой кислоты, а также к фталазин-1,4-диону [54] *N*-фталъимидонитрена были безуспешны.

3.6. Реакция аминонитренов с гидразонами

Из общих реакций аминонитренов последней по времени открытием является их присоединение к моноалкилгидразонам [5, 37, 68, 78] с образованием неизвестных ранее геминальных азогидразинов (XXV):

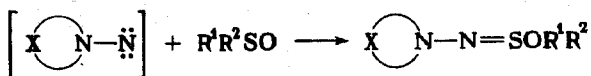


Продукты этой реакции (XXV) содержат по существу новую сложную функциональную группу $-N=N-CH-NH-N<$, структура и свойства которой представляют значительный интерес во многих отношениях и подробно описываются в шестой главе. Наиболее вероятный механизм образования азогидразинов — согласованная реакция в показанном на схеме циклическом переходном комплексе [67, 78].

Способ генерации аминонитренов не имеет принципиального значения. Препаративные выходы азогидразинов были получены и из соли Анджели, и из диазениевых солей, и из гидразидов сульфокислот [68]. Захват аминонитренов молекулами альдогидразонов происходит столь быстро, что осуществляется даже при малых концентрациях гидразонов в условиях образования их путем перегруппировки самих аминонитренов [5, 66, 67]. Благодаря этому некоторые количества азогидразинов и продуктов их дальнейшего распада — диалкилгидразонов — могут быть обнаружены, по-видимому, во всех реакциях с участием аминонитренов. Если бы азогидразины были более устойчивы и не подвергались разложению и другим превращениям, алкилгидразоны могли бы служить хорошими "ловушками" аминонитренов.

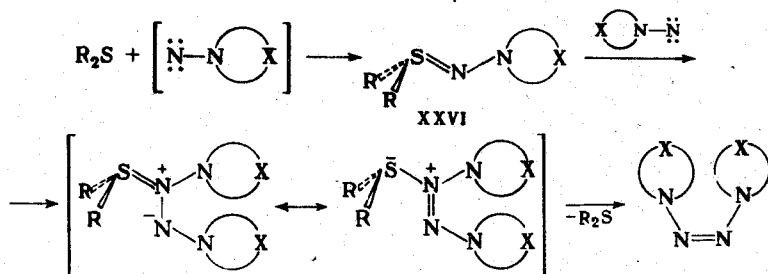
3.7. Реакции аминонитренов с сульфоксидами, сульфидами и тозилизидом

Аминонитрены, способные к присоединению по кратным связям, легко улавливаются диметилсульфоксидом [31, 48, 55, 59, 83] и другими сульфоксидами [55, 62, 83] с образованием сульфоксиминов:

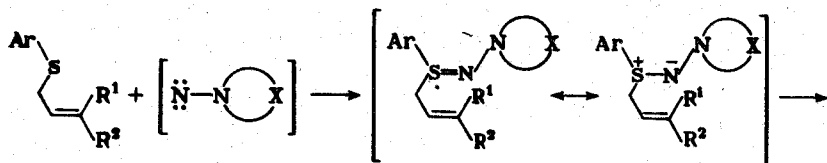


Аддукты с диметилсульфоксидом удается получить даже для некоторых аминонитренов, обычно склонных к перегруппировкам [58, 59]. Атака атома серы протекает столь быстро, что винил-*n*-толилсульфоксид превращается в α, β -ненасыщенный сульфоксимиин без следов присоединения по двойной связи [62]. Образование сульфоксиминов обратимо, и при их фотолизе или термоллизе происходит диссоциация с отщеплением исходного сульфоксида (см. 2.5). На примере оптически активных сульфоксидов показано, что суммарный процесс присоединения – отщепления протекает с сохранением конфигурации атома серы, и было предположено, что конфигурация сохраняется на каждой стадии [62].

Как уже отмечалось в разделе 3.4, окисление 1,1-дизамещенных гидразинов обычно приводит к *транс*-2-тетразенам. Однако окисление *N*-аминофталимидов и других *N*-аминолактамов в присутствии сульфидов [56, 57], а также бензо[*b*]тиофена [57] дает, в основном, *цис*-тетразены. Такое течение реакции объяснили промежуточным присоединением аминонитрена к атому серы с образованием сульфинилимина (XXVI), атака которого другим аминонитреном по стерическим причинам должна приводить к *цис*-тетразену [57]:

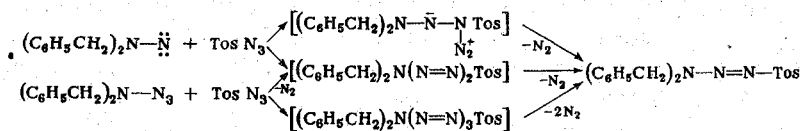


Комплекс (XXVI) удалось выделить при взаимодействии *N*-фталимидонитрена и диметилсульфида при -78°C [57]. Если в реакцию с теми же аминонитренами вводить аллилсульфиды, то образование тетразенов почти нацело подавляется вследствие быстрой [2,3]-сигматропной перегруппировки промежуточных сульфинилиминов в сульфенамиды (XXVII), которые и являются конечными продуктами [56]:





При реакции дибензиламинонитрена, образующегося из дибензиламино-*N*-азидо, или, возможно, самого азидо с тозил-азидом при 0 °С одним из продуктов реакции является 3,3-дибензил-1-тозилтриазен (выход 13-28%) [87]:



1. Michaelis A., Luxemburg K. Ber., 1893, Bd.26, S. 2174-2181.

2. Busch M., Weiss B. Ber., 1900, Bd.33, S.2701-2711.

3. Overberger C.G., Marks B.S. J.Am.Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 4104-4107.

4. Angeli A. Atti Reale Accad. dei Lincei (5), 1900, v.9, p. 180-183; Angeli A., Angeliko F. Atti Reale Accad. dei Lincei (5), 1901, v.10, p. 164-168; Angeli A., Castellana V. Atti Reale Accad. dei Lincei (5), 1905, v.14, p.272-277; Angeli A. Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, 1908, Bd.13, S.1-50.

5. Чернышев В.А. Автореф. канд. дисс. Л., ЛГУ, 1976;
Июffe Б.В., Чернышев В.А. ДАН СССР, 1974, т. 214,
с. 336-339; ЖОрХ, 1977, т. 13, с. 948-954.

6. McBride W.R., Kruse H.W. J.Am.Chem. Soc., 1957, v.79, p.572-577.

7. Chatt J., Heath G.A., Richards R.L. Chem.Comm. 1972, p. 1010-1011; J.Chem.Soc. Dalton, 1974, p. 2074-2082.

8. Heath G.A., Mason R., Thomas K.M. J. Am. Chem.Soc., 1974, v.96, p.259-260.
9. Chatt J. J. Organomet. Chem., 1975, v.100, p. 17-28.
10. Boehm J.R., Balch A.L., Bizot K.F. e.a. J. Am. Chem.Soc., 1975, v.97, p.501-508.
11. Wiberg N., Häring H.W., Schieda O. Angew. Chem.Int.Ed., 1976, v.15, p.386-387; Weith M. Angew. Chem.Int.Ed., 1976, v.15, p.387-388.
12. Wiberg N., Fischer G., Bachhuber H. Angew. Chem.Int.Ed., 1976, v.15, p.385-386.
13. Беспалов В.Я., Карцова Л.А., Барановский В.И. и др. ДАН СССР, 1971, т.200, с.99-102.
14. Hayes L.J., Billingsley F.P., Trindle C. J. Org. Chem., 1972, v.37, p.3924-3929.
15. Wong D.P., Fink W.H., Allen L.C. J. Chem. Phys., 1970, v.52, p.6291-6298.
16. Wagniere G. Theor.Chim.Acta, 1973, v. 31, p.269-274.
17. Baird N.C., Barr R.F. Can.J.Chem., 1973, v.51, p.3303-3308.
18. Lathan W.A., Curtiss L.A., Hehre W.J. e.a. Molecular Orbital Structures for Small Organic Molecules and Cations. In: Progress in Physical Organic Chemistry. Ed. by Streitwieser A. Jr., Taft R.W. N. Y., J.Wiley, 1974, v.11, p. 175-261.
19. Ahlrichs R., Staemmler V. Chem.Phys. Lett., 1976, v.37, p.77-81.
20. Baird N.C., Wernette D.A. Can.J.Chem., 1977, v.55, p.350-354.
21. Overberger C.G., Lombardino J.G., Hiskey R.G. J. Am. Chem. Soc., 1957, v.79, p.6430-6435.
22. Overberger C.G., Valentin N., Anselme J.-P. J. Am. Chem. Soc., 1969, v.91, p.687-694.
23. Carpino L.A., Santily A.A., Murray R.W. J. Am. Chem. Soc., 1960, v.82, p.2728-2731.
24. Freeman J.P., Pucci D.C., Binsch G. J. Org. Chem., 1972, v.37, p. 1894-1898.
25. Johnson P.Y., Schmuff N.R., Hatch C.E. III "Tetrahedron Letters", 1975, p.4089-4090.
26. Baldwin J.E., Brown J.E., Höfte G. J. Am. Chem. Soc., 1971, v.93, p.788-789.

27. Wittig G., Dorsch H.-L. *Ann.*, 1968, Bd.711, S. 65-75.
28. Rees C.W., West D.E. *Chem. Comm.*, 1969, p. 647-648; *J.Chem.Soc., C*, 1970, p. 583-589; Nakazawa T., Murata I. *Angew.Chem.Int.Ed.*, 1975, v.14, p.711-712.
29. Sakai K., Anselme J.-P. "Tetrahedron Letters", 1970, p.3851-3854.
30. Sakai K., Anselme J.-P. *Bull.Chem.Soc.Japan*, 1972, v.45, p.307.
31. Mayer K.K., Schröppel F., Sauer J. "Tetrahedron Letters", 1972, p. 2899-2902.
32. Schröppel F., Sauer J. "Tetrahedron Letters", 1974, p. 2945-2948.
33. White J.D., Kim M.-G. "Tetrahedron Letters", 1974, p.3361-3364.
34. Anderson D.J., Gilchrist T.L., Horwell D.C.e.a. *J.Chem.Soc., C*, 1970, p.576-582.
35. Anderson D.J., Gilchrist T.L. *J.Chem.Soc., C*, 1971, p.2273-2274; Gilchrist T.L., Rees C.W., Stanton E. *J.Chem.Soc., C*, 1971, p. 3036-3040.
36. Atkinson R.S., Martin R. *Chem.Comm.*, 1974, p. 386-388.
37. Atkinson R.S., Malpass J.R. *Chem.Comm.*, 1975, p.555-556.
38. Anderson D.J., Gilchrist T.L., Rees C.W. *Chem. Comm.*, 1969, p.147; Anderson D.J., Gilchrist T.L., Gymer G.E. e.a. *JCS*, Perkin I, 1973, p. 550-555.
39. Atkinson R.S., Malpass J.R. "Tetrahedron Letters", 1975, p.4305-4306.
40. Hoesch L., Dreiding A.S. "Chimia", 1969, v.23, p.405-408.
41. Hoesch L., Dreiding A.S. *Helv.Chim.Acta*, 1975, v.58, p.1995-2009.
42. Hoesch L., Dreiding A.S. "Chimia", 1972, v.26, p.629-632.
43. Tustin G.C., Monkan C.E., Okamura W.H. *J. Am.Chem.Soc.*, 1972, v.94, p. 5112-5113.
44. Anderson A.G. Jr., Fageburg D.R. "Tetrahedron", 1973, v.29, p.2973-2979.
45. Person H., Tonnard F., Foucaud A. e.a. "Tetrahedron Letters", 1973, p. 2495-2498; Per-

son H., Fayat C., Tonnard F. e.a. Bull.Soc. chim. France, 1974, p. 635-639.

46. Person H., Foucaud A., Luanglath K. e.a. J.Org.Chem., 1976, v.41, p.2141-2143; Person H., Luanglath K., Foucaud A. "Tetrahedron Letters", 1977, p.221-224.

47. Jones D.W. JCS, Perkin I, 1972, p. 225-228, p.2728-2731.

48. Jones D.W. Chem.Comm., 1972, p.884; 1973, p.67-68.

49. Барков Ф.В. ЖОХ, 1975, т. 45, с. 947.

50. Felix D., Müller R.K., Horn U. e.a. Helv.Chim. Acta, 1972, v. 55, p. 1276-1319.

51. Annunziata R., Fornasier R., Montanari F. J.Org.Chem., 1974, v.39, p. 3195-3197.

52. Hoesch L., Karpf M., Dunkelblum E. e.a. "Chimia", 1971, v.25, p.245; Helv.Chim.Acta, 1977, v. 60, p. 816-830.

53. Leuenberger C., Karpf M., Hoesch L. e.a. "Chimia", 1977, v.31, p.65-66; Helv.Chim.Acta, 1977, v.60, p. 831-843.

54. Kerber R.C., Heffron P.J. J.Org.Chem., 1972, v.37, p.1592-1597; Heffron P.J. The reactions of nitrenes with azo compounds. Diss. State University of New York, 1972, 109 p.

55. Anderson D.J., Horwell D.C., Stanton E. e.a. JCS, Perkin I, 1972, p.1317-1321.

56. Atkinson R.S., Awad S.B. Chem.Comm., 1975, p.651; JCS, Perkin I, 1977, p.345-351.

57. Jones D.W. Chem.Comm., 1970, p. 1084-1085; JCS, Perkin I, 1976, p.1150-1155.

58. Adger B., Rees C.W., Sale A.A. e.a. Chem. Comm., 1971, p.695.

59. Rees C.W., Yelland M. JCS, Perkin I, 1972, p. 77-82.

60. Norman R.O.C., Purchase R., Thomas C.B. e.a. JCS, Perkin I, 1972, p.1692-1700.

61. Hoesch L., Dreiding A.S. Helv.Chim. Acta, 1975, v.58, p.980-1001.

62. Colonna S., Stirling C.J.M. JCS, Perkin I, 1974, p. 2120-2122.

63. Anderson D.J., Gilchrist T.L., Rees C.W. *Chem. Comm.*, 1971, p. 800.
64. Sisler H.H., Kren R.M., Utvary K. *Inorg. Chem.*, 1969, v.8, p.2007-2008; Utvary K., Vitovec G., Kren R. e.a. *Monatsh. Chem.*, 1972, Bd.103, S.239-242.
65. Koch K.-H., Fahr E. *Angew. Chem.*, 1970, Bd.82, S.636-637.
66. Кузнецов М.А., Иоффе Б.В. *ЖОрХ*, 1975, т.11, с. 1420-1424.
67. Кузнецов М.А. Автореф. канд. дисс. Л., ЛГУ, 1974.
68. Иоффе Б.В., Кузнецов М.А. *ДАН СССР*, 1974, т. 214, с. 576-579; Иоффе Б.В., Кузнецов М.А., Чернышев В.А. и др. *ЖОрХ*, 1976, т.12, с. 2273-2281.
69. Lemal D.M., Underbrink C.D., Rawe T.W. "Tetrahedron Letters", 1964, p.1955-1960.
70. Lemal D.M., Menger F., Coats E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, v.86, p.2395-2401.
71. Wiberg N., Bachhuber H., Fischer G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1972, v.11, p. 829-830.
72. Lemal D.M., Rave T.W. *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, v. 87, p.393-394.
73. Lichter R.L. Concerning the nature of the diazene-hydrazone rearrangement. *Diss., Univ. Wisconsin*, 1967, 138 p.
74. Иоффе Б.В., Карцева Л.А. *ЖОрХ*, 1972, т.8, с. 207-208, 1544-1545.
75. Иоффе Б.В., Карцева Л.А. *ЖОрХ*, 1972, т. 8, с.1762-1763; 1973, т.9, с.1209-1213; Иоффе Б.В., Карцова Л.А. "Tetrahedron Letters", 1973, p. 623-626.
76. Иоффе Б.В., Карцева Л.А. *ЖОрХ*, 1974, т.10, с. 989-992.
77. Карцева Л.А. Автореф. канд. дисс. Л., ЛГУ, 1973.
78. Иоффе Б.В., Кузнецов М.А., Кузнецова Л.М. *ДАН СССР*, 1976, т.227, с.1120-1123.
79. Dervan P.B., Uyehara T. *Chem. Comm.*, 1976, p. 469-470; *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, v.98, p. 2003-2005.
80. Mataka S., Anselme J.-P. *Chem. Comm.*, 1974, p. 554-555.
81. Gleason R.W., Paulin J.F. *Chem. Comm.*, 1973, p. 98-99.
82. Szeimies G. *Chem. Ber.*, 1973, Bd.106, S.3695-3824.

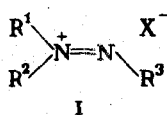
83. Gilchrist T.L., Rees C.W., Stanton E. Chem. Comm., 1971, p.801-802.
84. Cadogan J.I.G., Gosney I. JCS, Perkin I, 1974, p. 466-470.
85. Gilchrist T.L., Rees C.W., Stanton E. J. Chem. Soc., C, 1971, p. 988-993.
86. Weidenborner J.E., Fahr E., Richter M.J. e.a. Angew.Chem.Int.Ed., 1973, v.12, p.236-237.
87. Koga G., Anselme J.-P. J.Org.Chem., 1970, v.35, p.960-964; Nakajima M., Anselme J.-P. "Tetrahedron Letters", 1976, p. 4421-4422.
88. Ahmed R., Anselme J.-P. Can.J.Chem., 1972, v.50, p. 1778-1780.
89. Keating M., Peak M.E., Rees C.W. e.a. JCS, Perkin I, 1972, p. 1315-1316.
90. Sakai K., Anselme J.-P. Bull.Chem.Soc.Japan, 1972, v.45, p.306.
91. Bumgardner C.L., Martin K.J., Freeman J.P. J.Am.Chem.Soc., 1963, v.85, p. 97-99.
92. Freeman J.P., Graham W.H. J.Am.Chem. Soc., 1967, v.89, p. 1761-1762.
93. Bruni P., Poloni M. Gazz.Chim.Ital., 1971, v.101, p. 893-896.
94. Piz C.B., Cropp P.C. XTC, 1974, c. 723-736.
95. Fleet G.W.J., Fleming I. J.Chem.Soc., C, 1969, p. 1758-1763.
96. Busch M., Lang K.J. J.prakt.Chem., 1936, Bd.144, S.291-312.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

СОЛИ ДИАЗЕНИЯ

1. НОМЕНКЛАТУРА, СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Соли диазения – новый класс азотистых соединений, общей формулы (I), содержащих функциональную группу $\text{N}^+=\text{N}-$, не являющуюся частью ароматической системы [1]. Катионы солей диазения называют катионами диазения или диазение-выми катионами



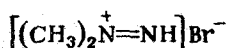
$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ar}$

$\text{R}^2 = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ar}$

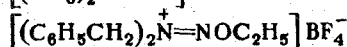
$\text{R}^3 = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ar}, \text{OAlk}, \text{OAc}$

$\text{X}^- = \text{Hal}^-, \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-, \text{SbCl}_6^-$ и т.д.

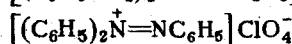
Названия солей строят в соответствии с номенклатурой, предложенной для соединений, содержащих два атома азота, расположенные рядом. В полном названии указывают все заместители, их положение в катионе и анион, например:



1,1-диметилдiazений бромид



2-этоксидиазений 1,1-дифенилдиазений тетрафторборат



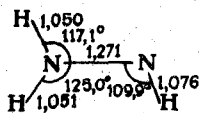
трифенилдиазений перхлорат

Наиболее подробно исследованы 1,1-дизамещенные соли ($\text{I}, \text{R}^3 = \text{H}$), привлекающие внимание исследователей по ряду причин. Во-первых, в связи с изучением механизма практически важной реакции окисления 1,1-дизамещенных гидразинов – в кислых средах этот процесс идет через стадию образования соответствующих катионов диазения, и свойства последних во многом определяют дальнейшие превращения. Во-вторых, 1,1-дизамещенные катионы диазения могут рассматриваться как кислоты, сопряженные 1,1-дизазенам – аминонитренам $[\text{R}_2\text{N}^+=\text{N} \leftrightarrow \text{R}_2\text{N}-\text{N}^+]$, рассмотренным в предыдущей главе и играющим большую роль в химии производных гидразина. Поэтому вызывает интерес взаимосвязь аминонитренов с 1,1-дизамещенными катионами диазения, их взаимопревращения в реакциях производных гидразина, возможность генерации аминонитренов из 1,1-дизамещенных солей диазения. Наконец,

многие реакции этих солей представляют самостоятельную препаративную ценность.

Свойства изомерных и 1,2-дизамещенных солей диазения, напротив, практически не изучались. Также немногочисленны сведения о трехзамещенных солях, за исключением так называемых алкоксидиазениевых солей ($I, R^3 = OAlk$). Полностью незамещенные и монозамещенные соли диазения до сих пор не известны. По-видимому, соответствующие катионы весьма нестабильны и, если даже и могут генерироваться в каких-либо реакциях, зафиксировать их образование пока никому не удалось.

Почти все имеющиеся в литературе сведения о структуре солей диазения получены путем квантово-химических расчетов их катионов. Для простейшего катиона диазения $N_2H_3^+$ методом *ab initio* на базисе STO-3G в результате полной оптимизации геометрии найдено, что такая частица может существовать (ей соответствует энергетический минимум), является плоской и имеет следующее строение (длины связей - в ангстремах):



Полуэмпирическим методом ППДП/2 длина связи азот - азот в $N_2H_3^+$ была определена в 1,23 Å [2], т.е. несколько меньшей, чем в предыдущем случае. Тем же полуэмпирическим методом для гидроксидиазениевого катиона $H_2N^+=NOH$ найдена плоская структура с длиной связи $\overset{+}{N}=N$ 1,24 Å и предпочтительно трансoidной конформацией по связи $N-O$ [2]. Несмотря на некоторые различия, из приведенных данных видно, что длина связи $\overset{+}{N}=N$ в катионах диазения близка к обычной для связи $N=N$ в незаряженных частицах (1,238 Å в транс-диазене $HN=NH$).

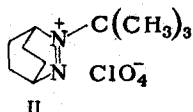
Также методом ППДП/2 была рассчитана электронная структура ряда простейших замещенных катионов диазения [2]. Оказалось, что порядок π -связи $\overset{+}{N}=N$ в алкил- и арилзамещенных катионах очень высок (0,95 - 0,96), т.е. связь эта, в соответствии с канонической структурой (I), практически двойная. В алкоксидиазениевых ионах порядок π -связи несколько ниже (0,86-0,89), а кратность связи $N-O$ повышена, что указывает на существование в этих частицах заметного $p-\pi$ -сопряжения.

По смыслу канонической структуры (I) двойная связь между атомами азота возникает за счет "обобществления" поделенной пары N^1 . Однако, несмотря на высокий порядок связи, заселенности p_z -орбиталей обоих атомов азота далеко не равны: заселенность p_z -орбитали центрального атома азота (N^1) остается существенно больше (1,15 - 1,20 для алкилдиазениевых и 1,30-1,37 для алкоксидиазениевых катионов), а p_z -орбитали другого атома (N^2) - меньше единицы [2]. Еще хуже обычная формула (I) отражает распределение зарядов на атомах - из результатов расчета ряда катионов диазения следует, что положительный заряд, формально целиком находящийся на N^1 , в большой степени распределен по близлежащим атомам. Для заряженных частиц такое "размазывание" весьма типично (см., например, [3]), причем заряд распределяется в основном в соответствии с электроотрицательностями атомов, и, в итоге, значительная часть положительного заряда оказывается на атомах азодорода. Так, согласно расчетам азобензола и 1,2-дифенилдиазениевого катиона методами ППДП/2 и МЧПДП/2 изменения заряда на обоих атомах азота при протонировании азобензола весьма близки по величине и составляют всего 0,13-0,17 [3]. Эти выводы подтверждаются экспериментально: методом ЭСХА показано, что при переходе от азобензола к его перхлорату (фактически, 1,2-дифенилдиазений перхлорату) $E_b(N1s)$ - энергия связи $1s$ -электронов атомов азота - увеличивается незначительно. Для азобензола $E_b(N1s)$ равна 404,5 эВ, а в рентгеноэлектронном спектре его перхлората имеется уширенная полоса с центром при 406,7 эВ, которая является суперпозицией двух полос, отстоящих друг от друга на ~2 эВ. Раздвоение полосы говорит о неэквивалентности двух атомов азота в перхлорате, при этом найденная экспериментально величина расщепления удовлетворительно согласуется с вычисленной на основании расчетных данных по распределению заряда в *транс*-1,2-дифенилдиазениевом катионе [3]. Сходная картина наблюдается в рентгеноэлектронных спектрах перхлоратов пиридазина и *о,о'*-азодибензила.

В результате делокализации положительного заряда в катионах диазения на N^1 остается лишь небольшая его часть (0,1-0,2). В то же время, довольно существен заряд соседнего с ним атома N^2 , который для алкоксидиазениевых солей (0,2-0,25) сравним с зарядом концевой атома азота в катионе фенилдиазония (0,20) и атома углерода в иммониевых ионах (~0,2) [2]. По-видимому, это определяет спо-

способность алкоксидиазениевых солей, подобно солям диазония и иммония, вступать в реакции сочетания (см. 3.6). Вместе с тем, сравнительно небольшой заряд атома N^2 в алкилзамещенных катионах диазения (0,03-0,10) предполагает меньшую активность соответствующих солей в реакциях этого типа.

В УФ-спектре 1,1-диметилдiazений перхлората наблюдается поглощение при 280 нм ($\epsilon=150$), для перхлората (II) $\lambda_{max}=311$ нм



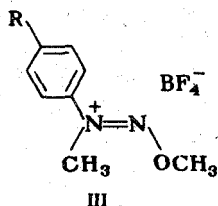
($\epsilon \sim 100$). 1-Метил-1-фенилдиазений перхлорат имеет $\lambda_{max}=313$ нм ($\epsilon=6700$), а 1,1-дифенилдиазений перхлорат $\lambda_{max}=330$ нм ($\epsilon=9600$). Батохромный сдвиг и гиперхромный эффект проявляются еще сильнее при переходе к солям с тремя ароматическими заместителями.

По своей природе длинноволновая полоса в УФ-спектрах алкилзамещенных солей диазения (точнее, их катионов) соответствует $n-\pi^*$ -переходу и аналогична длинноволновому поглощению алифатических азометинов, а не, казалось бы, наиболее близких насыщенных азосоединений. В последних соседство двух неподеленных электронных пар приводит к расщеплению несвязывающих уровней, вследствие чего верхняя занятая орбиталь (ВЗО) располагается заметно выше по энергии, чем "чистая" n -орбиталь. Поэтому $n-\pi^*$ -переход в азосоединениях требует меньшей энергии, чем в катионах диазения и расположен в более длинноволновой области.

Для алкоксидиазениевых солей с алкильными заместителями (I, R^1 и $R^2=Alk$, $R^3=OAlk$) характерен максимум поглощения в районе 217-226 нм с $\epsilon \sim 7-9 \cdot 10^3$ [4], отвечающий $\psi_2-\psi_3$ переходу во фрагменте $>\overset{+}{N}=N-O\backslash$, π -электронная система которого вследствие $p-\pi$ -сопряжения изоэлектронна аллильному аниону [2]. Поэтому УФ-спектры алифатических алкоксидиазениевых солей заметно отличаются от УФ-спектров других солей диазения, но схожи со спектрами также изоэлектронных аллильному аниону алкилгидразонов и енаминов, для которых существование $p-\pi$ -сопряжения доказано.

Если в алкоксидиазениевых солях $R^1=Ar$, то наблюдается батохромный сдвиг, но экстинкция практически не меняется.

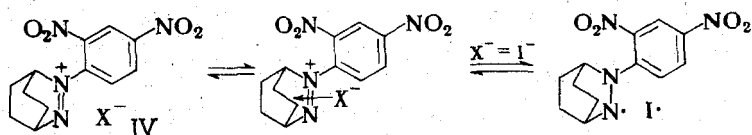
Сдвиг $\lambda_{\max}$ в УФ-спектрах 2-метокси-1-метил-1-арилдиазениевых солей (III) от соединения, принятого за стандарт, удовлетворительно описывается уравнением Гаммета с σ -константами [4]:



По данным УФ-спектроскопии чисто ионный характер имеют лишь соли диазения с анионами, обладающими слабыми электронодонорными свойствами ($\text{I}, \text{X}^- = \text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-$ и т.д.). С более электронодонорными анионами катионы диазения охотно образуют ионные пары и донорно-акцепторные комплексы, а в УФ-спектрах солей ($\text{I}, \text{X}^- = \text{Br}^-, \text{I}^-$) появляется длинноволновая полоса переноса заряда [5].

Прочность комплексов и степень переноса заряда увеличивается при усилении донорных свойств аниона, например в ряду $\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$, и при введении в катион электроноакцепторных заместителей, т.е. при уменьшении разности энергий нижней свободной орбитали (НСО) акцептора – катиона диазения – и ВЗО донора – противоиона, а также с уменьшением полярности растворителя. В предельном случае электрон переносится полностью – проходит одноэлектронное восстановление катиона диазения и образуется радикальная пара.

Это хорошо иллюстрируют данные работы [5]. Оказывается, что УФ-спектр перхлората (IV, $\text{X}^- = \text{ClO}_4^-$) в растворителях разной полярности изменяется мало; у бромида при переходе от водного раствора к ацетонитрилу и хлористому метилу появляется сильная длинноволновая полоса переноса заряда, а иодид, хотя еще является солью в воде, в неполярных растворителях дает зеленые парамагнитные растворы – т.е. ионная пара превращается в пару радикальную:



В то же время замена в ($\text{IV}, \text{X}^- = \text{I}^-$) 2,4-динитрофенильного радикала на трет-бутильный ослабляет акцепторные свойства катиона, и даже в малополярных растворителях полного переноса электрона не происходит [5].

Другим примером является взаимодействие ряда алкоксидиазениевых солей (III) с NaI. При комнатной температуре идет быстрое дезалкилирование, но при -46°C в ацетонитриле удастся зафиксировать образование донорно-акцепторных комплексов алкоксидиазениевых катионов с ионами I^- . Так как энергия ВЗО донора — иодид-иона — постоянна во всей серии комплексов, энергия полосы переноса заряда в УФ-спектрах в соответствии с ожидаемым меняется симбатно рассчитанной энергии НСО соответствующих катионов диазения, а также $E_{1/2}$ этих катионов.

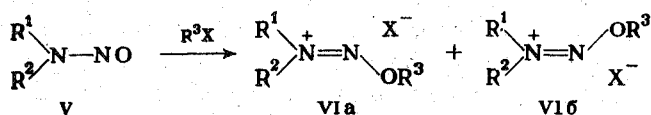
Инфракрасные спектры получены лишь для алкоксидиазениевых солей (I, $\text{R}^3 = \text{OAlk}$). Чисто алифатические соли имеют в ИК-спектре интенсивную полосу при $1540 - 1575 \text{ см}^{-1}$ [4], обусловленную валентными колебаниями $\text{N}=\text{N}$ -связи. Для соединений (III) эта полоса ослабевает и сдвигается к 1510 см^{-1} , так что ее присутствие в некоторых случаях маскируется сильным поглощением ароматического ядра, при $\sim 1500 \text{ см}^{-1}$. В среднем, частота валентных колебаний $\text{N}=\text{N}$ -связи в алкоксидиазениевых солях оказывается несколько ниже, частоты валентных колебаний связи $\text{N}=\text{N}$ в алифатических азосоединениях (1574 см^{-1} для азометана), что подтверждает вывод о существовании $p-\pi$ -сопряжения в системе $\text{N}=\text{N}-\text{O}$.

В спектрах ПМР диазениевых солей (I) характеристичны сигналы протонов при α -углеродных атомах заместителей, причем в 1,2-дизамещенных, а также тризамещенных солях диазения химические сдвиги радикалов при соседних атомах азота разнятся весьма мало (0,1–0,3 м.д.). При $\text{R}^3 \neq \text{OAlk}$ для α -метильных групп типичен интервал $\delta = 4,3 \div 5,1$ м.д.; в более слабом поле располагаются сигналы α -метиленовых ($\delta = 4,7 \div 5,4$ м.д. для этильных радикалов и $5,5 \div 6,0$ м.д. в случае аллильных и бензильных протонов) и α -метиновых протонов ($\delta = 5,6 \div 6,2$ м.д.). В алкоксидиазениевых солях наблюдается та же зависимость химического сдвига от вида α -протонов, но соответствующие сигналы смешены на $\sim 0,5-0,8$ м.д. в сильное поле. В то же время, сигналы α -протонов алкоксильного радикала в этих солях находятся в интервале $\delta = 4,5 \div 5,2$ м.д., т.е. в более слабых полях, чем сигналы α -протонов в спиртах и эфирах ($\delta = 3,2 \div 4,1$ м.д.).

Сигналы трет-бутильных заместителей при атомах азота во всех диазениевых солях имеют $\delta = 1,47 \div 1,75$ м.д. Протон $\text{N}-\text{H}$ в дизамещенных солях диазения из-за быстрого в шкале времени ПМР обмена обычно дает общий сигнал с про-

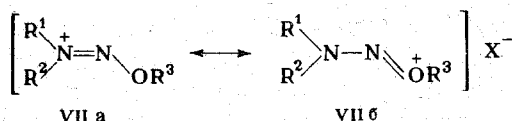
тонами растворителя. Если же обмен удастся замедлить, то поглощение N—H протона наблюдается в очень слабом поле ($\delta = 12,9 \div 16,6$ м.д.).

Вследствие высокого порядка связи азот — азот для диазениевых солей возможна *син* — *анти*-изомерия. Поэтому в спектрах ПМР солей (VI) даже при $R^1 = R^2$ присутствуют два сигнала, отвечающие протонам при α -углеродных атомах радикалов в *син*- и *анти*-положениях по отношению к алкоксильной группе [4]. А при алкилировании нитрозаминов (V, $R^1 \neq R^2$), которые сами обычно представляют смесь *син*- и *анти*-изомеров, получают обе изомерные алкоксидиазениевые соли (VIa и VIб). Исключение составляют нитрозамины с $R^1 = \text{трет-}C_4H_9$, тогда даже для $R^3 = CH_3$ образуется только *анти*-изомер (VIa) [4].



У 1,1-дизамещенных диазениевых солей ($I, R^3 = H$) проявлений возможной *син* — *анти*-изомерии до последнего времени не наблюдали. В обычных условиях съемки спектров ПМР (HBr/H_2O 25 — 30 °C) идет быстрый обмен N—H-протонов с растворителем, и оба заместителя R^1 и R^2 дают общий сигнал в спектре ПМР. Однако при понижении температуры до 0°C обмен замедляется, в слабых полях ($\delta = 16,1$ м.д.) появляется размытый сигнал N—H-протона [6], а сигналы заместителей сильно уширяются. Замена N—H-протона на дейтон также замедляет обмен, и в DBr/D_2O при 0°C он идет настолько медленно, что в спектрах ПМР 1,1-диэтил- и 1,1-диизопропилдiazений бромида сигналы *син*- и *анти*-заместителей ясно различаются. Однако для 1,1-диметилдiazений бромида сколько-нибудь заметного разделения сигналов даже в этих условиях обнаружить не удалось [6].

Резюмируя изложенные выше расчетные и экспериментальные данные по структуре солей диазения можно сказать, что в соответствии с канонической формулой (I), связь азот — азот в этих соединениях почти двойная. В алкоксидиазениевых солях вследствие существования во фрагменте $>N=N-O$ заметного $p-\pi$ -сопряжения ее порядок несколько ниже, поэтому структура алкоксидиазениевых солей на языке валентных схем должна описываться наложением структур (VIIa) и (VIIб):

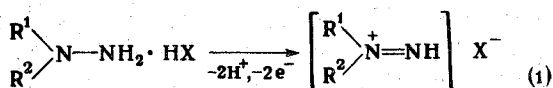


Наконец, распределение зарядов в катионах диазения канонической формулой (I) описывается совершенно неудовлетворительно – вопреки ей большая часть положительного заряда находится не на N-1 а "размазывается" по соседним атомам.

2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СОЛЕЙ ДИАЗЕНИЯ

2.1. Окисление производных гидразина

В 1957 г. Мак Брайдом [7] было установлено, что при окислении простейших 1,1-диалкилгидразинов в кислой среде на холоду после потребления двух эквивалентов окислителя образуются неизвестные ранее "диазоподобные вещества", спектральные и химические свойства которых соответствуют структуре (VIII):



VIII

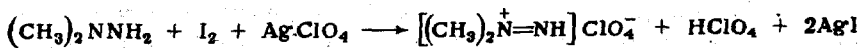
Катионы этих солей Мак Брайд рассматривал как протонированные аминонитрены (1,1-диазены) и потому несколько позже предложил называть их 1,1-дизамещенными катионами диазения, а соли (VIII) – солями диазения.

С тех пор реакция окисления несимметричных дизамещенных гидразинов в кислой среде (1) стала обычным и практически единственным способом получения 1,1-дизамещенных диазениевых солей. Для 1,1-диалкилгидразинов окислителями чаще всего служили галогены и галогенаты щелочных металлов. Кроме того, использовали соли переходных металлов – Се (IV), Нg (II), Cu (II) – и надкислоты. Хюниг постулировал образование катионов диазения при окислении ряда 1,1-диарилгидразинов FeCl₃ и K₃[Fe(CN)₆]. Однако в последнем случае окисление вели в слабокислой (CH₃COOH) и даже щелочной (пиридин, аммиак) среде, а в этих условиях 1,1-дизамещенные соли диазения сколько-нибудь длительное время существовать не могут. Поэтому утверждение Хюнига вызывает определенные сомнения. Проводили химическое окисление обычно в водных растворах и лишь однажды – в ацетонитриле.

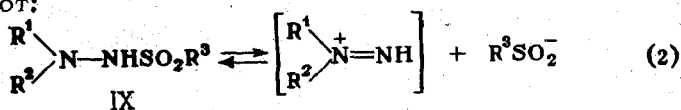
Соли диазения (VIII) получали электрохимическим окислением на платиновых электродах 1,1-диарил- и 1-алкил-1-арилгидразинов в ацетонитриле, а также 1,1-диметилгидразина в водной H_2SO_4 . Однако попытка анодного окисления 1,1-диметилгидразина в соль диазения в ацетонитриле, в условиях, совершенно тождественных окислению арилзамещенных гидразинов, оказалась неудачной – в присутствии кислоты окисление не идет, а в нейтральной и щелочной среде образуются другие продукты. Не удалось окислить в этих условиях и 1,1-добензилгидразин.

Из данных кулонометрии, а также – потенциометрического титрования KIO_3 1,1-дизамещенных гидразинов в кислых растворах следует, что, в соответствии с уравнением (1), идет двухэлектронное окисление с образованием сравнительно устойчивых и дальше не окисляющихся частиц. В спектре ЭПР, снятом при окислении 1,1-диметилгидразина Ce(IV) в H_2SO_4 , наблюдается сигнал 1,1-диметилгидразиниевого катион-радикала $[(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2]^+$, из чего был сделан вывод, что окисление 1,1-дизамещенных гидразинов в кислых растворах, по крайней мере одноэлектронными окислителями, идет в две стадии, и катиону диазения предшествует гидразиниевый катион-радикал. Но при электрохимическом окислении того же гидразина никаких сигналов ЭПР нет. По-видимому, в этом случае на поверхности анода происходит почти одновременная потеря гидразином обоих электронов.

Получающиеся при окислении с практически количественными выходами 1,1-дизамещенные соли диазения (VIII) наиболее устойчивы в сильнокислых растворах при температуре ниже 5°C , но даже в этих условиях медленно разлагаются, причем с ростом температуры скорость разложения увеличивается [7]. Соли с арильными заместителями устойчивы только в неводных растворах. Лишь однажды соль типа (VIII) была выделена в сухом виде – Мак Брайд получил кристаллический 1,1-диметилдiazений перхлорат [7].

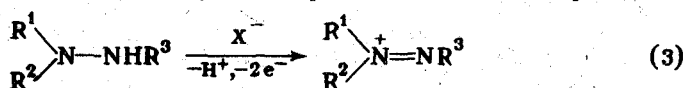


Впрочем, утверждают, что вполне устойчивые гидразиды сульфокислот (IX) в полярных растворителях как в кислой [8], так и в нейтральной и щелочной средах [9] могут обратимо диссоциировать на катионы диазения и анионы сульфоновых кислот:



Существование такого равновесия подтверждается рядом экспериментов по обмену в гидразидах остатков сульфокислот [9] (см. 3.1), из которых, в частности, следует, что легче всего диссоциируют 1,1-диалкилгидразиды. Однако даже для них положение равновесия (2), по-видимому, сильно смещено влево, так как в спектрах ПМР их растворов не удалось обнаружить сигналов, соответствующих катионам диазения [9]. Сама диссоциация (2) может рассматриваться как внутримолекулярный процесс окисления – восстановления: гидразинный остаток здесь окисляется до катиона диазения, а сульфонильная группа восстанавливается в сульфинат-ион.

Во многом аналогично 1,1-дизамещенным солям диазения (VIII) трехзамещенные соли ($I, R^3 = \text{Ar, } \textit{mepet-C}_4\text{H}_9$) могут быть получены химическим (Ag^+) и электрохимическим окислением соответствующих трехзамещенных гидразинов:



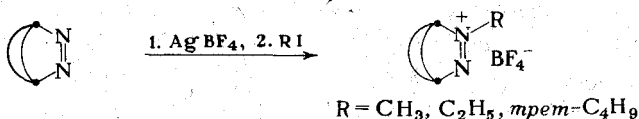
Но анодное окисление триметилгидразина в ацетонитриле в присутствии кислоты не идет, а в нейтральной и щелочной среде образуется диметилгидразон формальдегида. Вместе с тем считают, что через стадию образования триметилдiazениевого катиона проходит химическое окисление триметилгидразина в кислых водных растворах, а также диссоциация 1,1,2-триметил-2-тозилгидразина [8], аналогичная реакции (2).

По аналогии с участием ди- и тризамещенных катионов диазения в ряде реакций ди- и тризамещенных гидразинов, высказывались предположения об образовании на промежуточных стадиях соответствующих реакций монозамещенных гидразинов монозамещенных катионов диазения. Например, допускали образование метилдiazениевого катиона при окислении метилгидразина и разложении его тозилата в кислой среде [8]. Однако монозамещенные катионы диазения, в противоположность ди- и тризамещенным, крайне неустойчивы (если образуются вообще) и достоверных данных об их существовании сейчас нет.

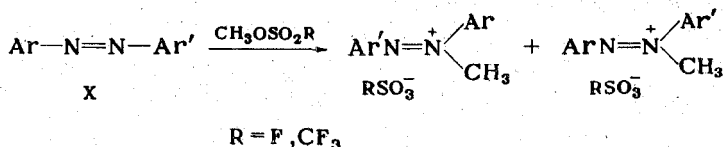
2.2. Алкилирование азосоединений и нитрозаминов

Помимо анодного окисления тризамещенных гидразинов, хорошим методом синтеза тризамещенных солей диазения является действие на азосоединения сильных алкилирующих агентов. В результате с выходом 60–90% получаются сухие кристаллические довольно устойчивые на воздухе соли.

Так, был проалкилирован 2,3-диазабицикло [2.2.1] гептен-2 и ряд родственных азосоединений с симметричным окружением азогруппы:

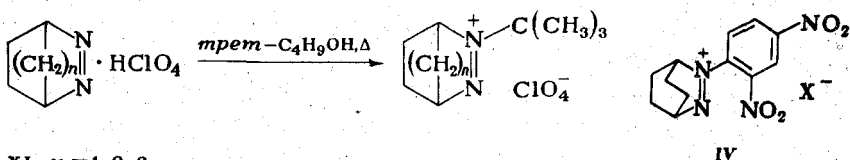


а также получена серия 1-метил-1,2-диарилдiazениевых солей:



В несимметричных азосоединениях (X) алкилирование преимущественно, а иногда и исключительно, идет по атому азота у ядра с более электронодонорным заместителем. При наличии в ядре электроноакцепторных заместителей соседний с ним атом азота вообще не алкилируется.

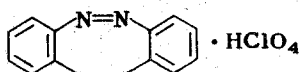
Неожиданно легко и гладко (выходы 85–90%) приводит к тризамещенным солям diazenia кипячение перхлоратов бициклических азосоединений (XI) в трет-бутиловом спирте:



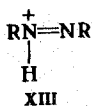
В еще более мягких условиях – при 25 °С в эфире – из 2,3-диазабицикло [2.2.2] октена-2 и 2,4-динитробромбензола с выходом 83% получается соль (IV, X = Br). Любопытно, что во всех приведенных примерах введение в молекулу трет-бутильного радикала не сопровождается выделением изобутилена.

Аналогично алкилированию идет протонирование азосоединений [3,5]. Из спектров ПМР некоторых азосоединений в сильноокислых средах и при низкой температуре, а также данных, полученных методом ЭСХА для перхлоратов азобензола, пиридазина и о,о'-азодибензила (XII), следует, что при протонировании как *цис*-, так и *транс*-азосоединений получаются несимметричные классические ионы (XIII), т.е. 1,2-дизамещенные катионы diazenia (R¹ = H или R² = H), а не какой-либо из мостиковых ионов с протоном, распо-

женным симметрично относительно обоих атомов азота [3]. По-видимому, многие факты, ранее трактовавшиеся как доказательства образования неклассических ионов и ставшие причиной длительной дискуссии о структуре протонированных азосоединений — см. [3] и цитированную там литературу — объясняются очень быстрым в обычных условиях, например в растворах, переносом протона между двумя атомами азота. В пользу классической структуры протонированных азосоединений говорит и то, что по данным расчетов



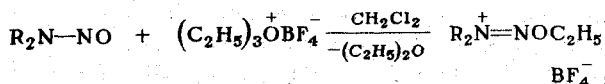
XII



XIII

в приближениях ППДП/2 и МЧПДП/2 протонированных азометана и азобензола ион (XIII) более стабилен, чем любой из возможных мостиковых ионов [3]. Таким образом, соли азосоединений мы можем рассматривать как 1,2-дизамещенные соли диазения.

В 1962 г. Хюнигом при взаимодействии ряда алифатических *N*-нитрозаминов с триэтилоксоний тетрафторборатом были впервые получены алкоксидиазениевые соли:



С тех пор алкоксидиазениевые соли получали алкилированием как чисто алифатических, так и алкиларилзамещенных *N*-нитрозаминов триалкилоксоний тетрафторборатами, триалкилоксоний гексахлорантимонатами, галогеналкилами в присутствии $SbCl_5$ и $AgClO_4$, диметилсульфатом и хлористым бензоилом (строго говоря, в последнем случае получается уже не алкокси-, а ацилоксидиазениевая соль). Идет алкилирование очень легко и гладко — достаточно смешать реагенты в подходящем растворителе (CH_2Cl_2 , $C_2H_4Cl_2$ и т.п.) и, иногда, слегка нагреть [4]. Выходы алкоксидиазениевых солей обычно близки к количественным, очевидно поэтому других путей их синтеза не искали. Однако отметим, что получить алкоксидиазениевую соль метилированием ди-*трет*-бутилнитрозами- на не удалось [10].

В сухом виде алкоксидиазениевые соли представляют кристаллические вещества, лишь некоторые низшие гомологи при комнатной температуре являются маслообразными жидкостями. В отсутствие влаги они могут месяцами храниться без

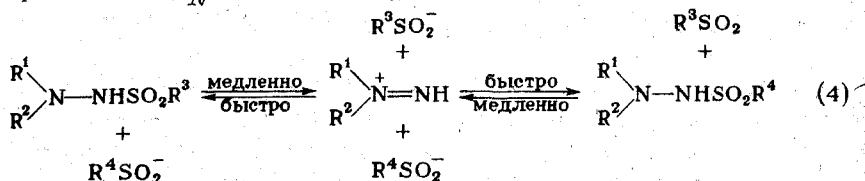
разложения. Растворяются без разложения во многих растворителях, в том числе и в воде, но разлагаются при подщелачивании растворов. Токсичность их ниже чем исходных нитрозаминов и прямо пропорциональна электрофильности катиона. При подкожном введении многие алкоксидиазениевые соли вызывают у крыс обширные саркомы.

3. РЕАКЦИИ СОЛЕЙ ДИАЗЕНИЯ

3.1. Кислотные свойства катионов диазения

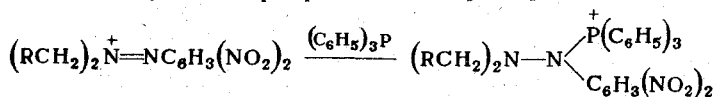
Наличие в катионах диазения положительного заряда во многом определяет их кислотные свойства. С одной стороны, катионы диазения можно рассматривать как кислоты Льюиса — это объясняет их электрофильность, склонность к образованию комплексов переноса заряда. С другой стороны, они могут выступать как Н-кислоты, кислоты по Бренстеду, и способность к отщеплению протона также играет важную роль в химии солей диазения.

В первом разделе мы уже рассматривали примеры комплексов переноса заряда, где катионы диазения выступали в роли акцепторов электронов, т.е. кислот Льюиса. Оказывается, что электроноакцепторные свойства катионов диазения ярко проявляются и в ряде других случаев, которые тоже удается трактовать с позиций донорно-акцепторных взаимодействий. Примером могут служить обменные процессы с участием 1,1-диалкилгидразидов сульфокислот, подробно изученные Лемалом [9] [Lemal, 1970]. Он обнаружил, что в полярных растворителях в присутствии солей сульфоновых кислот в гидразидах может протекать обмен остатка сульфокислоты (4). С помощью спектроскопии ПМР показано, что при смешении растворов гидразида и соли сульфоновой кислоты начальная скорость обмена не зависит от концентрации сульфината металла, и из этого сделан вывод, что стадией, определяющей скорость реакции, является диссоциация гидразида на катион диазения и сульфинат-анион, т.е. для обмена предложен S_N1 -механизм. [9]



В результате обмена с бисульфитами 1,1-диалкилгидразиды сульфокислот образуют малодиссоциированные гидразиды азидной кислоты, но с такими прекрасными нуклеофилами, как ионы N_3^- , OCN^- , SCN^- и $S_2O_3^{2-}$ никаких признаков взаимодействия не наблюдается. Эта несколько непонятная на первый взгляд селективность хорошо укладывается в обычную схему донорно-акцепторных взаимодействий. Видно, что прочные комплексы катионы диазения образуют с ионами-восстановителями, которые имеют высоко расположенную ВЗО и легко отдают электрон, восстанавливая ион диазения в гидразильный остаток; нуклеофильность же аниона здесь, действительно, не играет заметной роли. Отмечавшиеся в [9] уменьшение склонности гидразидов сульфокислот к диссоциации при переходе от 1,1-диалкилгидразидов к арилзамещенным соединениям и увеличение ее при введении более электроотрицательных радикалов в остаток сульфокислоты тоже понятно — понижение НСО акцептора приводит к упрочнению комплекса, понижение ВЗО донора — к его ослаблению.

В роли доноров электронов могут выступать не только противоионы, но и нейтральные соединения. Так 1,1-дизамещенные [9][Lemal, 1970] и тризамещенные [11] катионы диазения дают аддукты с фосфинами. Например:

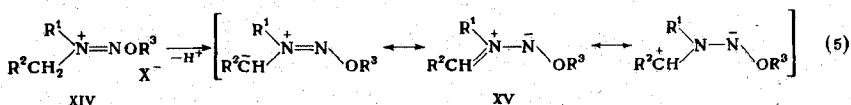


Трифенилдиазениевый катион дает прочный комплекс с пиридином, вполне аналогичный аддуктам диазениевых катионов с фосфинами. Его существование обеспечивается взаимодействием НСО трифенилдиазениевого катиона с неподеленной парой атома азота в пиридине, о чем говорит отсутствие комплексообразования с 2,6-лутидином, где атом азота стерически экранирован.

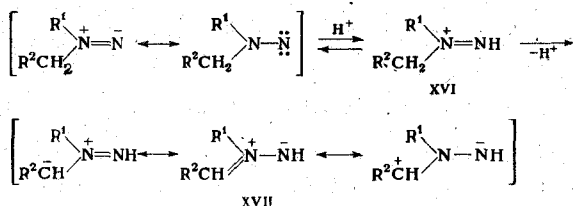
Помимо акцепторных свойств катионов диазения, их превращения во многом определяются склонностью к потере протона. Весьма кислыми являются протоны при α -углеродных атомах заместителей во фрагменте $\overset{+}{N}=N-$. Особенно легко отщепляется протон от заместителя при втором атоме азота. Например, во всех реакциях, которые могли бы привести к катиону триметилдиазения, получен только диметилгидразон формальдегида. Поэтому до сих пор известны лишь те соли

диазения с протоном у α -углеродного атома заместителя при N^2 , в которых этот углеродный атом является мостиковым – тогда отрыв от него протона запрещен по правилу Бредта.

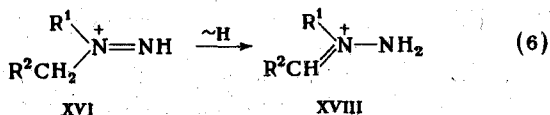
Отрыв нуклеофилом протона от α -углеродного атома при N^1 (5) предложен в качестве первой стадии большинства реакций алкоксидиазениевых солей (XIV), причем экспериментом по дейтерию доказано, что эта стадия является необратимой. Очень легко теряет протон метильная группа в 1,1-диметил-2-(2,4-динитрофенил)дiazениевом катионе [11], также имеющем сильный электроноакцепторный заместитель при втором атоме азота.



Аналогичный отрыв протона от α -углеродного атома с образованием биполярных азометиниминов (XVII) считается возможным для 1,1-дизамещенных катионов диазения (XVI), и допускался Лемалом как промежуточное звено при изомеризации аминонитренов в азометинимины (см. 3.3, гл. 3).



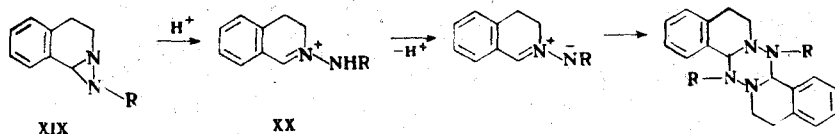
Помимо этого рассматривали и другой сходный процесс – перенос α -протона к концевому атому азота:



Практически полное отсутствие дейтериеобмена α -протонов в 1,1-диалкилдiazениевых катионах в DBr/D₂O [6] согласуется с результатами, полученными для алкоксидиазениевых солей, и позволяет сделать вывод о необратимости отрыва α -протона от катиона (XVI) и об отсутствии в растворах солей диазения ранее предполагавшегося таутомерного равно-

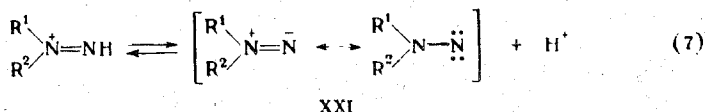
веса (XVI) $\rightleftharpoons$ (XVIII). Трактовавшиеся прежде как возможное следствие дейтерообмена изменения в ПМР-спектрах 1,1-диалкилдиазениевых солей при переходе от $\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}$ к $\text{DBr}/\text{D}_2\text{O}$ вызваны замедлением обмена $\text{N}-\text{H}$ -протона*.

Изомерные катионам диазения структуры типа (XVIII) ранее уже рассматривал Шмитц, предположивший образование (XX) при раскрытии диазиридинового кольца в (XIX), при действии гидразингидрата на o -(β -хлорэтил)бензальдегид и в некоторых других реакциях. Под действием оснований катион (XX)



отщепляет протон, давая соответствующий азометинимин и затем продукты димеризации, но соли (XX) устойчивы и Шмитцу удалось выделить хлорид (XX, $\text{R} = \text{CH}_3$) и пикрат (XX, $\text{R} = \text{H}$).

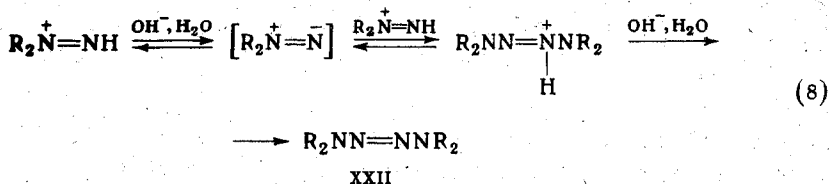
В дизамененных катионах диазения альтернативой отрыву протона от α -углеродного атома служит потеря $\text{N}-\text{H}$ -протона, причем последний процесс, по-видимому, протекает обратимо и довольно быстро. Уже в первой работе по солям диазения [7] было отмечено, что 1,1-дизамененные катионы диазения являются $\text{N}-\text{H}$ -кислотами, сопряженными соответствующим аминонитренам (XXI), и предположено существование в растворах кислотно-основного равновесия (7) (см. также 2.2, гл.3):



Положение равновесия (7) в первом приближении определяется двумя факторами – кислотностью среды и основностью аминонитрена (XXI), которая, в свою очередь, зависит от заместителей R^1 и R^2 .

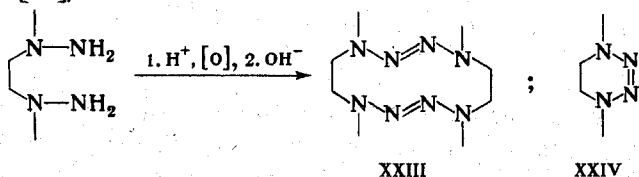
* Однако авторы работы [12] утверждают, что у них есть доказательства дейтерообмена в 1,1-диметилдиазений бромиде в $\text{DBr}/\text{D}_2\text{O}$ и CF_3COOD , хотя экспериментальных фактов не приводят. Вполне возможно, что это утверждение вызвано сходной ошибкой в интерпретации результатов.

Влияние кислотности среды можно легко проследить. В то время как кислые растворы солей диазения ($I, R^3=H$) на холоду довольно устойчивы, их подщелачивание приводит к смещению равновесия (7) вправо и образованию продуктов, типичных для реакций, протекающих с участием аминонитренов. Так, при нейтрализации кислых растворов этих солей приливанием к ним раствора щелочи с хорошими выходами получают соответствующие 2-тетразены (XXII), образование которых рассматривают как результат взаимодействия промежуточно образующихся аминонитренов с окружающими их катионами диазения [Lemal, 1970]:

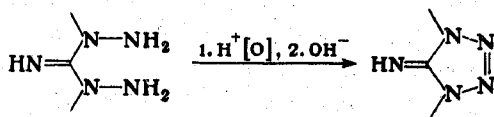


Нейтрализация отдельно приготовленных, но затем слитых вместе растворов двух различных солей диазения ($I, R^3=H$) приводит к смеси всех трех тетразенов как симметричных, так и несимметричного в статистически ожидаемом соотношении. Совместная нейтрализация большего числа солей приводит к соответствующему увеличению числа тетразенов, причем их количества также близки к ожидаемым статистически.

При попытке синтеза этим методом тетрагидротетразина (XXIV) путем внутримолекулярного замыкания тетразеновой цепочки был выделен лишь двенадцатичленный бистетразен (XXIII) [13],



хотя по сообщению Мак Брайда в совершенно аналогичных условиях удалось включить тетразеновый фрагмент в пятичленный цикл [7]:



В концентрированных растворах 1,1-диалкилдиазениевых солей образование тетразенов начинается уже при pH 0,5-1,

Поэтому при окислении соответствующих гидразинов в слабокислой среде обычно сразу получаются тетразены или продукты других превращений аминонитренов, но не соли диазения. В кислой среде эти тетразены обычно медленно разлагаются дальше на первичные и вторичные амины, альдегиды и азот.

При переходе от 1,1-диалкил- к 1,1-диарилзамещенным солям, диазения основность соответствующих аминонитренов должна падать, а равновесие (7) — сместиться вправо. Возможно, именно вследствие этого 1,1-дифенилдиазений перхлорат существенно менее стабилен чем 1-метил-1-фенилдиазений перхлорат, так как первый должен быстрее превращаться в тетразен, в кислой среде легко разлагающийся дальше.

Также очень подвижен N—H-протон в 1,2-дизамещенных катионах диазения. Под действием нуклеофилов он легко отщепляется с регенерацией исходного азосоединения, а в катионе быстро обменивается между соседними атомами азота.

Сравнивая склонность к отщеплению N—H-и α -C—H-протонов в дизамещенных катионах диазения, можно сказать, что в большинстве случаев более кислым и подвижным является N—H-протон. Однако количественного сравнения кислотности этих водородных атомов никто не проводил, и, как было показано выше, в некоторых случаях приходится допускать, что даже при наличии группы N—H может предпочтительно идти отрыв протона от α -углеродных атомов.

3.2. Реакции разложения.

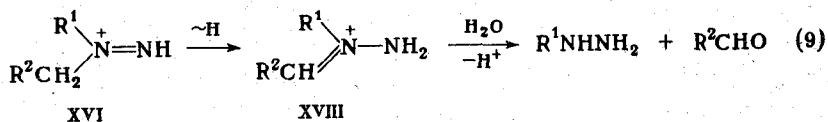
Гидролиз и гидразиолиз катионов диазения

Сведения о превращениях солей диазения в растворах достаточно противоречивы и запутаны*, что, вероятно, объясняется большим числом вторичных реакций, в которые могут вступать первичные продукты разложения. Поэтому неудиви-

* Например, по одним данным [7] разложение 1,1-диалкилдиазениевых солей в кислых растворах есть реакция первого порядка по соли диазения, но в более поздней работе [12] вскользь отмечается, что разложение 1,1-диметилдиазений бромид в HBr подчиняется уравнению второго порядка по соли диазения.

тельно, что иногда констатируется лишь сам факт разложения соли и не делается попыток установить строение продуктов, а тем более механизм распада.

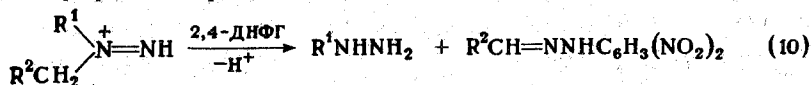
Из совокупности имеющихся в литературе данных можно сделать вывод о том, что первой стадией распада диазениевых солей чаще всего является уже рассмотренный нами отрыв нуклеофилом протона от α -углеродного атома в заместителе при N^1 или перенос этого протона к N^2 . Последующая атака нуклеофилом приводит к разрыву сильно поляризованной связи углерод-азот и распаду катиона диазения. Так, по-видимому, идет гидролиз (9) 1,1-дизамещенных диазениевых катионов, последняя стадия которого аналогична легко идущему гидролизу катионов иммония. На холоду реакция (9) идет медленно, но с ростом температуры ее



скорость быстро увеличивается, и при кипячении гидролиз заканчивается за несколько минут. 1,1-Диизопропилдiazений бромид гидролизуется труднее, чем соли с первичными заместителями; если в (XVI) R^1 —первичный радикал и $R^1 \neq R^2CH_2$, то гидролиз проходит по обоим возможным направлениям, но если R^2 —вторичный, то образуются исключительно R^2CHO и R^1NHNH_2 . В разбавленных растворах распад идет однозначно и практически количественно, поэтому на основе реакции (9) удалось разработать методику качественного и количественного анализа малых (до 0,2 мкмоль) количеств 1,1-диалкилгидразинов через определение образующихся карбонильных соединений.

Продукты гидролиза — моноалкилгидразин и (чаще всего) альдегид — далее могут реагировать между собой, что, возможно, и служит причиной появления в некоторых превращениях с участием 1,1-диалкилдiazениевых катионов соответствующих моноалкилгидразонов. Впрочем, нет оснований исключать и другие возможные пути образования гидразонов. Например, превращение катиона (XVI) в азометинимин (XVII) с перегруппировкой того в гидразон, т.е. реакцию, являющуюся, предположительно, последней стадией diazen-гидразонной перегруппировки аминонитренов, или же саму diazen-гидразонную перегруппировку аминонитренов, находящихся в равновесии (7) с 1,1-дизамещенными катионами diaзения.

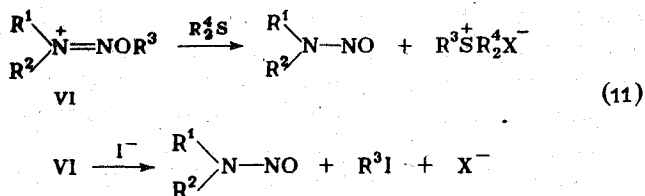
При добавлении в растворы 1,1-диалкилдиазениевых солей реактива 2,4-динитрофенилгидразина (2,4-ДНФГ) уже на холоду, хотя и довольно медленно, выпадает осадок 2,4-динитрофенилгидразона:



В случае $\text{R}^1 \neq \text{R}^2\text{CH}_2$ течение реакции (10) сходно с гидролизом (9), но 1,1-диизопропилдиазений бромид с реактивом 2,4-ДНФГ на холоду совсем не дает осадка. Для взаимодействия с 2,4-ДНФГ также можно допустить по меньшей мере два механизма: предварительный гидролиз или же непосредственную реакцию 2,4-ДНФГ с изомерной катиону диазения частицей (XVIII), причем более определенного выбора сделать пока нельзя.

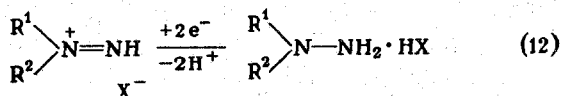
По-видимому, сходны с гидролизом 1,1-диалкилдиазениевых солей процессы распада алкоксидиазениевых и некоторых других тризамещенных солей диазения в присутствии воды. В пользу предварительного отрыва α -протона говорит, например, то, что с увеличением его кислотности стабильность алкоксидиазениевых солей падает.

В то время как атака алкоксидиазениевых солей жесткими нуклеофилами обычно начинается с отрыва протона от α -углеродного атома заместителя при N^1 , мягкие нуклеофилы отщепляют заместитель при атоме кислорода. Так соли (VI) легко дезалкилируются в исходные нитрозамины сульфидами и иодид-ионами, причем последняя реакция при комнатной температуре идет практически мгновенно:

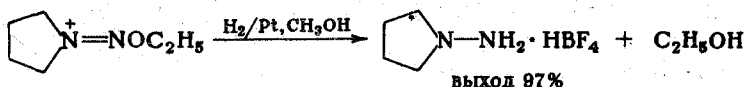


3.3. Восстановление солей диазения

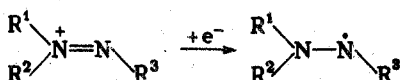
1,1-Дизамещенные соли диазения могут быть восстановлены в исходные гидразиниевые соли как химическим (SnCl_2 , HI), так и электрохимическим путем с выходами, близкими к количественным:



Аналогично – до тризамещенных гидразинов – обычно идет электрохимическое восстановление тризамещенных диазениевых солей; лишь алкоксидиазениевые соли при гидрировании дают дизамещенные гидразины. Например:



В апротонной среде электрохимическое восстановление тризамещенных солей диазения является одноэлектронным и останавливается на стадии образования гидразильных радикалов:



Кроме того, обратимое одноэлектронное восстановление может наблюдаться и в сильнощелочных водных растворах, но при уменьшении pH ускоряется протонирование гидразильного радикала, а получающийся при этом катион-радикал легко восстанавливается до гидразина – суммарный процесс становится двухэлектронным.

По данным полярографии типичные значения потенциала полуволны ($E_{1/2}$) одноэлектронного восстановления алкилзамещенных диазениевых солей находятся в диапазоне $-0,5 \pm 0,8$ В, для солей с фенильными заместителями лежат около нуля, а введение в катион диазения 2,4-динитрофенильной группы сдвигает потенциал полуволны до 0,2 В. Для 2-метокси-1-метил-1-арилдiazениевых солей (III) $E_{1/2}$ меняется от $-0,35$ до $-0,04$ В, причем было показано, что зависимость $E_{1/2}$ от заместителя в ароматическом ядре удовлетворительно описывается уравнением Гаммета. При одноэлектронном восстановлении $E_{1/2}$ может рассматриваться как величина, характеризующая энергию нижней свободной орбитали (НСО) катиона диазения, на которую и переносится электрон. С введением в ион электроноакцепторных заместителей, а также заместителей, способных к сопряжению, например арильных, этот уровень опускается – соответственно легче идет восстановление; обратное влияние оказывают электронодонорные заместители.

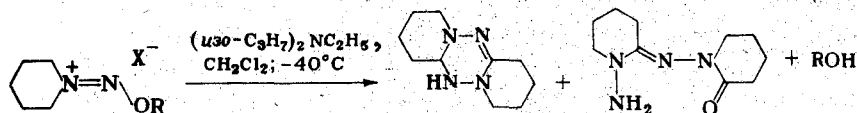
Восстановление является побочной реакцией во многих превращениях солей диазения, причем восстановителями слу-

т другие компоненты реакционной смеси. Найдено, например, что 1,1-диметилдiazений бромид восстанавливается в исходный гидразин ацетальдегидом [14]. Первичные продукты взаимодействия 1,1-дифенил- и 1-метил-1-фенилдiazений перхлората с *транс*-стильбеном — тетрагидроциннолины (см. 3.5), а также получающиеся при реакции алкоксидиазениевых солей с основаниями Шиффа триазаolidины (см. 3.4) в условиях реакции восстанавливают diaзениевые соли, т.е. соли diaзения могут выступать как окислители.

3.4. Реакции солей diaзения, идущие через азометинимины

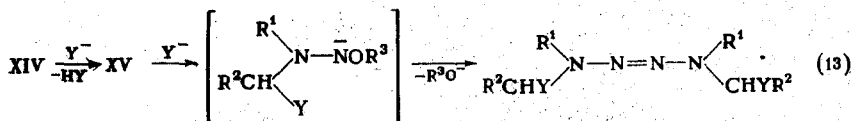
Уже отмечалось, что действие на соли diaзения оснований может приводить к необратимому отрыву α -протона от заместителей при первом атоме азота и образованию 1,3-дипольных частиц — азометиниминов. Реакции, начинающиеся с этой стадии, наблюдали для различных типов солей diaзения [15], но наиболее характерны они для алкоксидиазениевых солей (XIV), свойства которых во многом определяются дальнейшими превращениями соответствующих 1,3-диполей (XV) — см. стр. 160.

При генерации азометиниминов слабонуклеофильными основаниями получают димерные продукты, в частности производные 1,2,4,5-тетразина [15]:



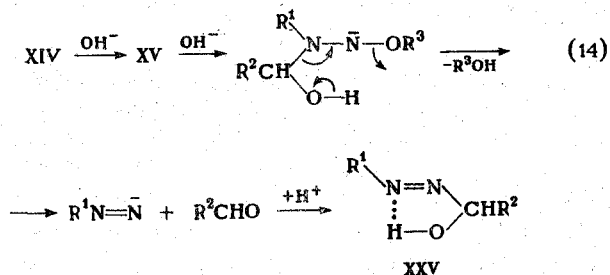
Образование полностью или частично (скорее всего, вследствие окисления) насыщенного тетразинового цикла считается весьма типичным для реакций, в которых предполагается участие азометиниминов [Lemal, 1970].

Более нуклеофильные основания сами реагируют с первоначально образующимися цвиттер-ионами. Так, действие на алкоксидиазениевые соли в спиртовом растворе алкоголят- или азид-ионов приводит к α -замещенным тетраzenам:



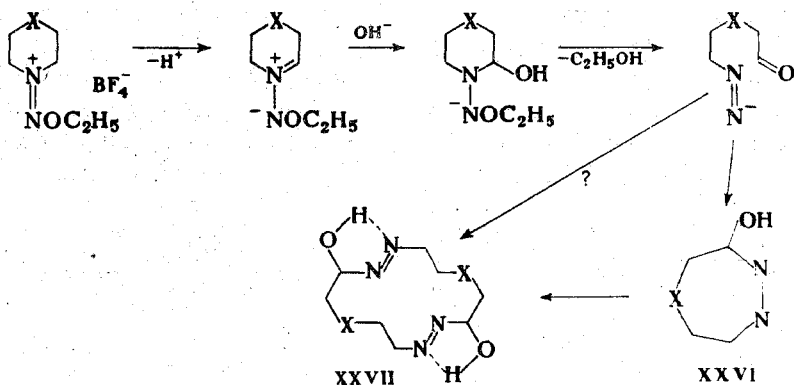
Механизм последней стадии пока неясен, но возможно, что реакция идет через соответствующий аминонитрен или 1,1-дизамещенный катион диазения.

Весьма неожиданными оказываются продукты взаимодействия алкоксидиазениевых солей. В эту реакцию вступают лишь соли с алифатическими радикалами, и в случае ациклических соединений она приводит к азоспиртам (XXV), для образования которых предложен следующий механизм [15]:



Межмолекулярное течение реакции (14) доказывается кинетическими данными, образованием кросс-продуктов при добавлении в реакционную смесь как постороннего монозамещенного диазена, так и альдегида, а также независимым синтезом ряда азоспиртов из альдегидов и монозамещенных диазенов.

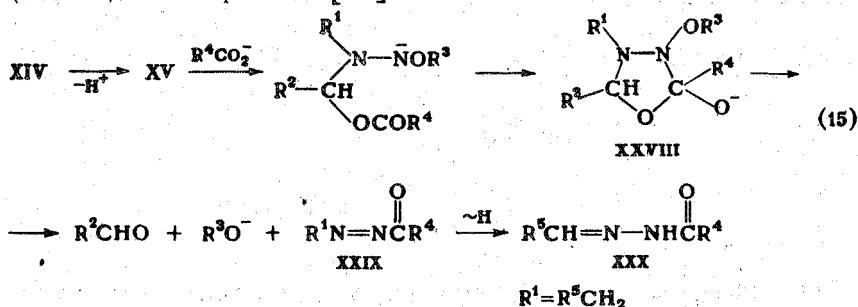
Все полученные таким путем азоспирты имели *транс*-конфигурацию, которая дополнительно стабилизирована внутримолекулярной водородной связью. Действие оснований на алкоксидиазениевые соли, полученные из *N*-нитрозопирролидинов и *N*-нитрозо-4,4-диметилпиперидина должно приводить (и, по-видимому, приводит) к циклическим *цис*-азоспиртам, однако при попытке выделения они разлагаются. При



введении же в реакцию (14) производных самого пиперидина и морфолина были получены не семичленные **цис-азо-спирты** (XXV), а их димеры - 14-членные циклы (XXVII), содержащие только **транс-связи** $\backslash \text{N}=\text{N} \backslash$.

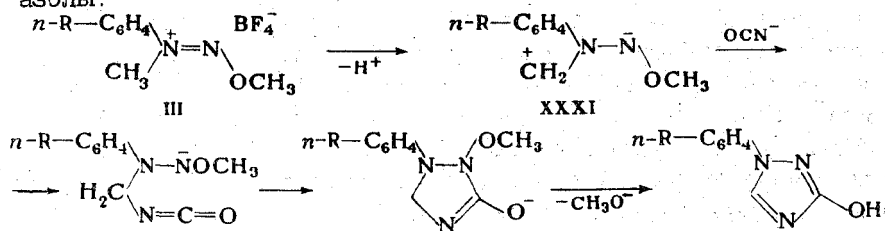
УФ-спектры, снятые в ходе реакции, показывают, что на первой стадии образуется **цис-азоспирт** (XXVI), который затем быстро переходит в (XXVII).

Взаимодействие алкоксидазениевых солей с карбоксилат-ионами приводит с хорошими выходами к **ацилдиазенам** (XXIX). Предполагаемая схема реакции включает образование пятичленного циклического промежуточного комплекса (XXVIII) и его распад [15]:

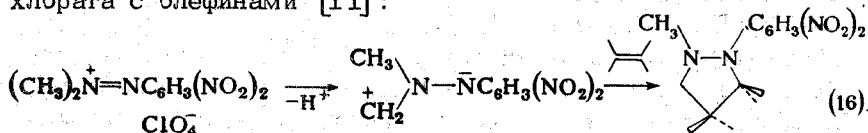


Течение реакции (15) мало зависит от растворителя, а также от природы заместителя R^1 , однако выделить **ацилдиазены** удается только при отсутствии в R^1 у α -углеродного атома атомов водорода. В противном случае идет немедленная изомеризация (XXIX) в **ацилгидразон** (XXX). Полученные таким образом **арил- и алкилацилдиазены IX** могут служить источником монозамещенных диазенов, а также являются хорошими ацилирующими агентами. Поэтому существенно, что реакция (15) идет с выходом 80-90% с анионами **N-защищенных аминокислот** и, следовательно, может применяться для их активации в синтезе пептидов.

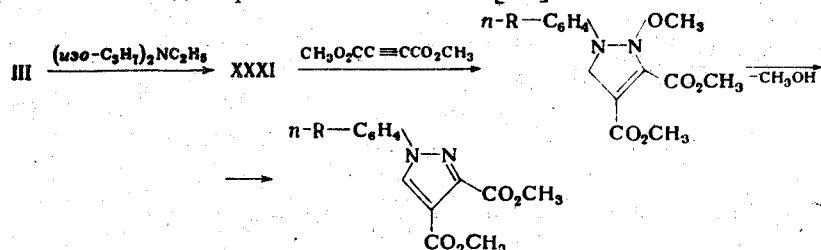
Весьма сходно с (15) реагируют **2-метокси-1-метил-1-арилдиазениевые соли (III)** с **цианат-ионами**. В результате с выходом 40-70% получаются **3-гидрокси-1-арил-1,2,4-триазолы**:



Общим свойством получающихся из диазениевых солей азо-метиниминов является их способность вступать в реакции 1,3-биполярного присоединения по кратным связям с образованием пятичленных гетероциклов. По этому типу идет взаимодействие 1,1-диметил-2-(2,4-динитрофенил)дiazений перхлората с олефинами [11]:

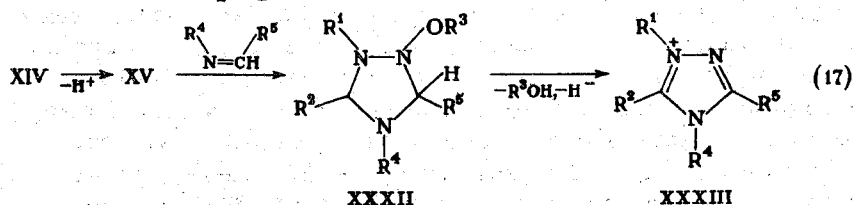


а также алкоксидиазениевых солей (III) с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты [15]:



При этом реакция (16) в случае *цис*- и *транс*-бутенов-2 идет с сохранением конфигурации, что говорит в пользу ее согласованного механизма.

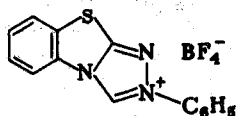
Наиболее широко изучено 1,3-биполярное присоединение при взаимодействии алкоксидиазениевых солей со связью C=N, конечными продуктами которого являются 5-триазолиевые соли (XXXIII) [15]:



Считают, что отщепление гидрид-иона при переходе (XXXII) → (XXXIII) осуществляется вторым катионом диазениевой соли, но несмотря на это выходы в расчете на исходную диазениевую соль часто превосходят 50%, поэтому допускают, что катион соли (XIV) способен принимать больше одного гидрид-иона.

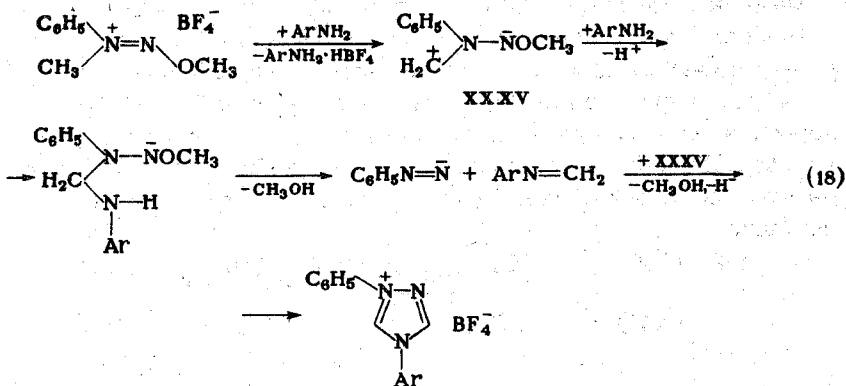
Реакция (17) лучше всего идет в CH₂Cl₂ при 0–20°C; отщепление от (XIV) протона осуществляется самим иминным компонентом, в качестве которого использовали различ-

ные азотистые гетероциклы, основания Шиффа [15], азины и гидразоны [16]. При этом установлено, что в реакцию с основаниями Шиффа и гетероциклами могут вступать любые алкоксидазениевые соли (XIV, $R^1 = \text{Alk}, \text{Ar}$; $R^2 = \text{Alk}$), но с азинами и гидразонами реагируют лишь более активные 1-арилзамещенные соли (XIV, $R^1 = \text{Ar}$). В ряду шестичленных гетероциклов - использовали пиридины, хинолин, изохинолин и фенантридин - наиболее активен изохинолин. Пятичленные гетероциклы - бензоксазол, индол, имидазол и т.д. - ввести в эту реакцию не удалось за одним исключением: из бензтиазола с выходом 27% получен аддукт (XXXIV):



XXXIV

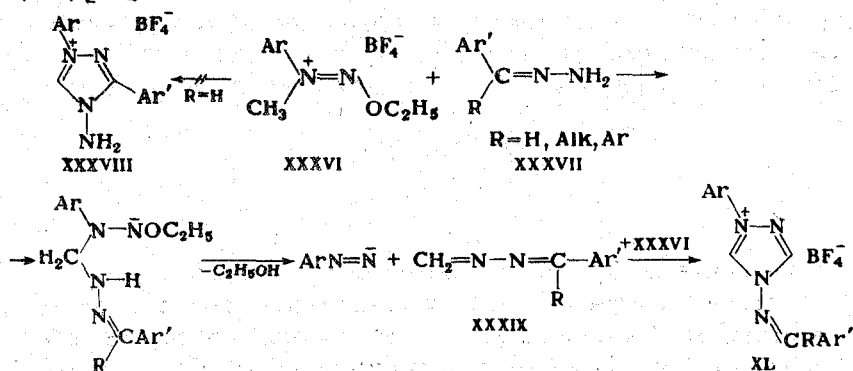
Основания Шиффа могут получаться непосредственно в реакционной смеси из амина и альдегида - выход при этом не страдает. Оказалось также возможным получать S-триазолиевые соли (XXXIII) при введении в реакцию только амина. Второй компонент - альдегид - получается из алкоксидазениевой соли по реакции, аналогичной (15). Например:



В азинах ароматических альдегидов в реакцию (17) вступает только одна связь $\text{C}=\text{N}$ [16]. По-видимому, положительный заряд на возникающем при этом триазолиевом кольце (XXXIII) дезактивирует оставшуюся иминную группировку. Наличие в азине электронодонорных заместителей облегчает взаимодействие; азины нитробензальдегидов, напротив, по отношению к алкоксидазениевым солям инерт-

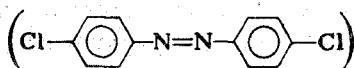
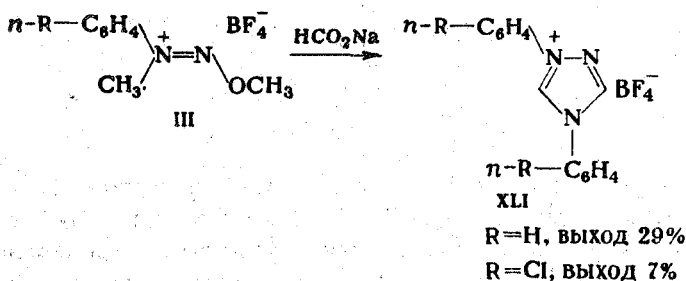
ны, В реакцию не удалось также ввести чисто алифатические азины и азины ароматических кетонов [16].

Из незамещенных гидразонов (XXXVII) рассчитывали синтезировать *N*-аминотриазолиевые соли (XX XVIII). Однако вопреки ожиданиям сначала идет полностью аналогичная реакция (18) образование смешанного азина (XXXIX), и лишь из того получается триазолиевая соль (XL) [16]:



Гидразоны алифатических карбонильных соединений в эту реакцию не вступают. Также не удалось выделить продуктов при взаимодействии алкоксидиазениевых солей с оксимами и амидинами [16], CS₂ и C₆H₅-N=C=S.

Наконец, еще одним примером реакции, идущей, по-видимому, через стадию 1,3-диполярного циклоприсоединения, является взаимодействие алкоксидиазениевых солей (III) с формиат-ионами, где вместо ожидаемых формилдiazенов (XXIX, R⁴=H) удалось выделить лишь небольшие количества триазолиевых солей (XLI), содержащих два арильных остатка:

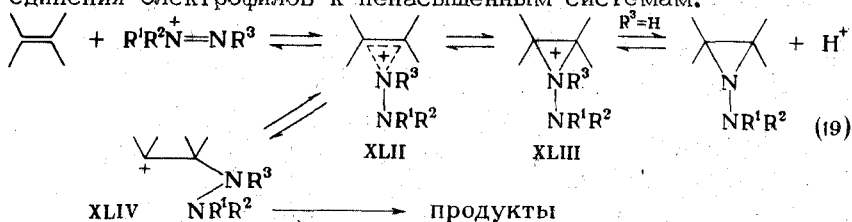


выход 8%

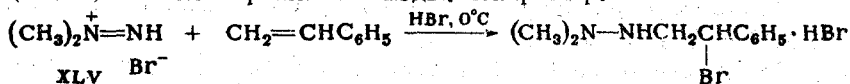
Если в соли (III) $R=Cl$, то дополнительно получается 4,4-дихлоразобензол. Механизм реакции неясен. Установлено лишь, что при использовании формиата натрия, меченого ^{14}C триазольный цикл не содержит метки.

3.5. Реакции с олефинами

Формально взаимодействие солей диазения с олефинами можно рассматривать как обычную реакцию электрофила (катиона диазения) с кратной связью. Поэтому неудивительно, что схема (19), предложенная для его описания, является лишь частным случаем общего механизма присоединения электрофилов к ненасыщенным системам:

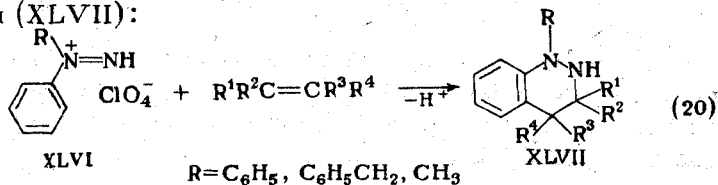


В сопряженных олефинах заместители способны эффективно стабилизировать положительный заряд, и положение равновесия смещается в сторону иона (XLIV). Урри с соотр. показал [14], что 1,1-диметилдiazений бромид (XLV) дает со стиролом, инденом и 2-фенилпропеном продукты, которые по (19) можно рассматривать как результат присоединения к промежуточно образующемуся катиону типа (XLIV) аниона брома или воды. Например:



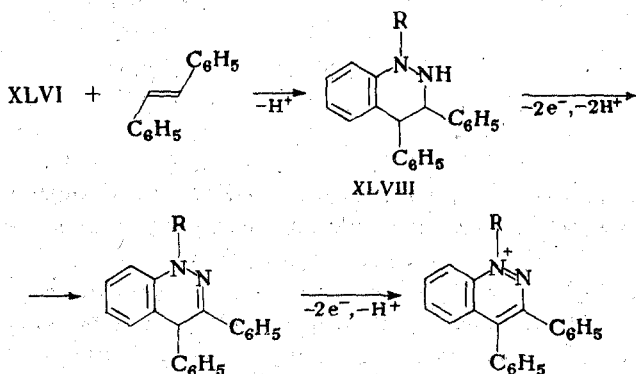
Показано, что эта реакция является обратимой, причем степень конверсии олефина и положение равновесия сильно зависят от растворимости продукта и строения олефина. Так, 1-фенилпропен и транс-стильбен с (XLV) не реагировали вовсе [14].

1,1-Дифенил-, 1-метил-1-фенил- и 1-бензил-1-фенилдиазений перхлораты в ацетонитриле с теми же олефинами реагируют совсем иначе [17, 18], давая тетрагидроцинолины (XLVII):



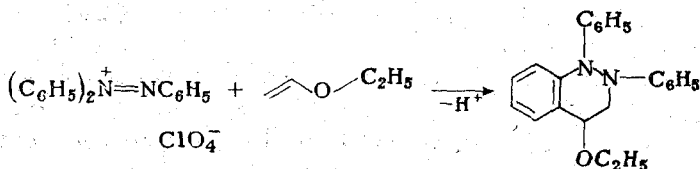
Выходы близки к количественным при $R = C_6H_5$ и несколько ниже при $R = C_6H_5CH_2, CH_3$. К тому же реакция в последнем случае идет гораздо медленнее, по-видимому, вследствие меньшей электрофильности этого диазениевого катиона.

В реакцию (20) вводили стирол, инден, 1,1-дифенилэтилен, аценафтилен, 2-фенилнорборнен-2 и тетрациклон (тетрафенилциклопентадиенон). *цис*-Стильбен в тех же условиях инертен, что, по мнению авторов [17], обусловлено стерическими препятствиями, а *транс*-стильбен, хотя и реагирует, но получающиеся тетрагидроциннолины (XL VIII) окисляются катионами диазения до циннолиниевых солей:

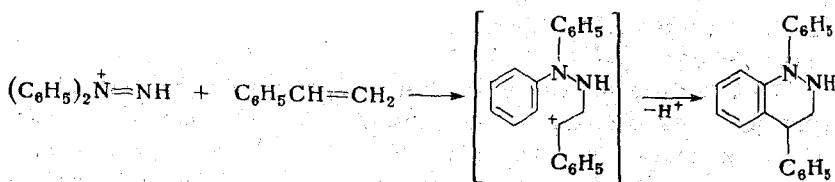


Тетрагидроциннолин (XL VIII) удалось выделить лишь при $R = CH_3$ (33%).

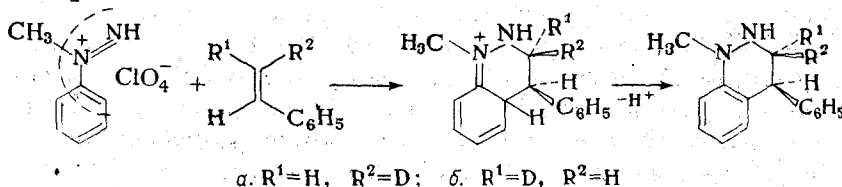
Трифенилдиазений перхлорат менее реакционноспособен, чем (XL VI) и с перечисленными выше олефинами не реагирует, но с более активным виниловым эфиром дает соответствующий тетрагидроциннолин с выходом 95% [17]:



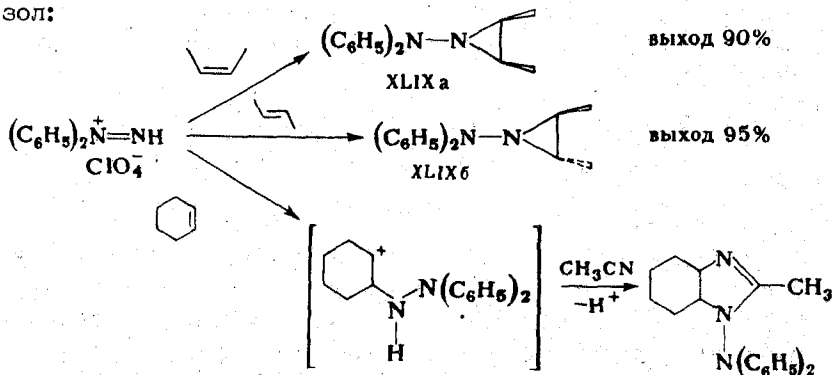
Образование тетрагидроциннолинов рассматривали в соответствии со схемой (19) как результат внутримолекулярного сочетания в промежуточно образующемся карбокатионе вида (XL IV) [17]. Например:



Однако, по мнению Зеленина [18], реакция (20) протекает иначе и является согласованным процессом [4+2] циклоприсоединения с обращенным электронным характером реагентов (обращенным диеновым синтезом). Сильным доводом в пользу такой трактовки является полное сохранение в тетрагидроциннولينе конфигурации исходного олефина, доказанное на примере взаимодействия 1-метил-1-фенилдиазений перхлората с *цис*- и *транс*- β -дейтеростиролами [18]:



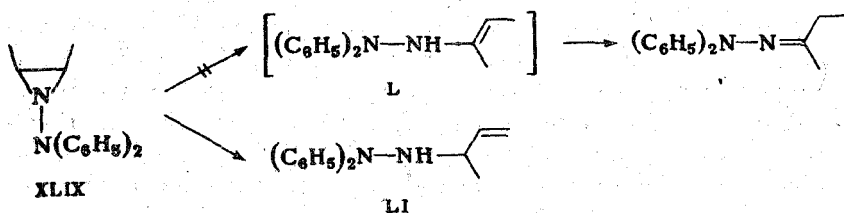
С несопряженными олефинами реагируют лишь наиболее электрофильные катионы диазения. Так, при взаимодействии в ацетонитриле 1,1-дифенилдиазений перхлората с *цис*- и *транс*-бутенами-2 были выделены азиридины (XLIX), но с циклогексеном несколько неожиданно с выходом 80% получается 1-дифениламино-2-метилгексагидробензимидазол:



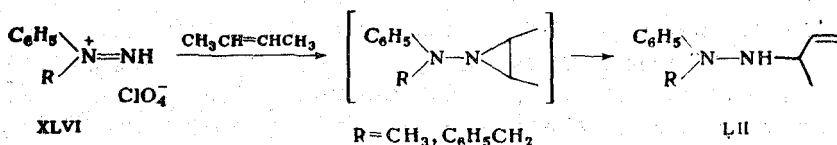
Различие в продуктах этих реакций относят на счет напряжения, уменьшающего в последнем случае стабильность бициклического азиридинового иона типа (XLIII) (схема

19), и стерических препятствий образованию азиридина из циклогексена [17].

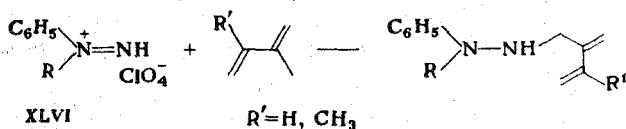
В кислой среде как *цис*-, так и *транс*-азиридины (XLIX) разлагаются весьма нетривиальным образом, давая не (L) и далее гидразон, а гидразин (LI), причем *транс*-азиридин гораздо менее стабилен, чем его *цис*-изомер [17]:



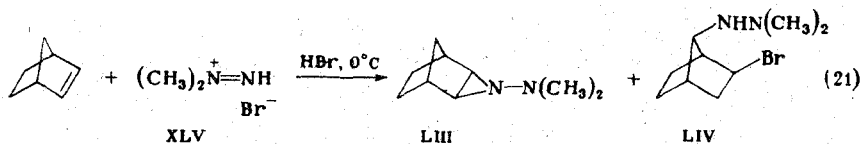
1-Метил-1-фенилдиазений перхлорат (XLVI, R=CH₃) с циклогексеном не реагирует вовсе, а с *цис*- и *транс*-бутенами-2 взаимодействует гораздо медленнее, чем (XLVI, R=C₆H₅). При этом соответствующие (XLIX) азиридины, по-видимому, нестабильны, и удается с выходом ~35% выделить лишь продукт их распада - гидразин (LII) [17]. Так же с бутенами-2 реагирует 1-бензил-1-фенилдиазений перхлорат, но выход гидразина несколько выше:



По-видимому, аналогично идет взаимодействие арилзамещенных солей диазения (XLVI) с диенами-1,3. В результате реакции также образуются неопределенные гидразины [19]:

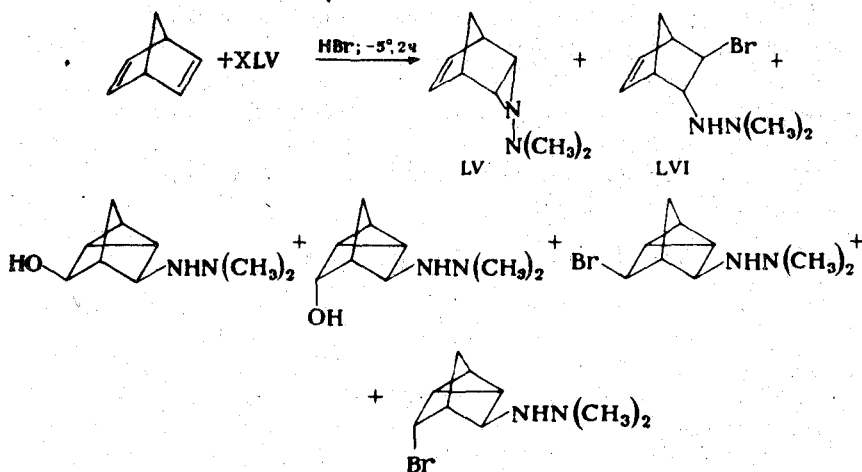


1,1-Диалкилдиазениевые соли, очевидно, менее электрофильны в сравнении с арилзамещенными и с обычными олефинами не взаимодействуют. Однако с более активными двойными связями соединений ряда норборнена они все же реагируют. Так, 1,1-диметилдиазений бромид (XLV) с норборненом дает *экзо-N*-диметиламиноазиридин (LIII) (выход 59%), а также бромгидразин (LIV) или соответствующий гидразиноспирт [12]:

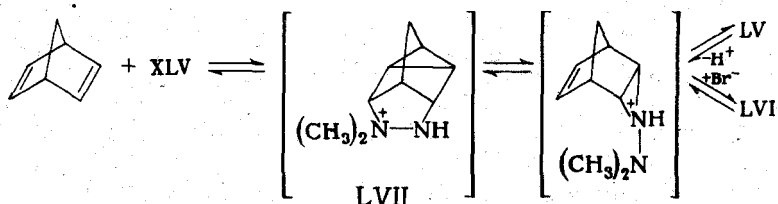


Течение реакции (21), если учесть возможные перегруппировки норборнильных катионов, легко объясняется схемой (19).

Также хорошо в эту схему укладывается взаимодействие (XLV) с *эндо*-2-гидроксиметилнорборненом-5 и бензонорборнадиеном [12], причем во всех случаях первой стадией реакции является *экзо*-атака норборненной двойной связи катионом диазения, типичная для электрофильного присоединения к подобным системам. Но при реакции (XLV) с норборнадиеном был получен *эндо*-азиридин (LV), а также ряд продуктов как *эндо*- (LVI), так и *экзо*-присоединения с общим выходом более 95% [12]:



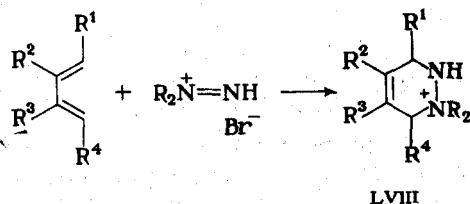
Образование *эндо*-продуктов объясняется тем, что катион 1,1-диметилдиазения с норборнадиеном может реагировать не только как электрофил, но и как диенофил, а норборнадиену свойственны некоторые реакции сопряженных диенов. Предполагается, что первоначальный продукт [2 + 2] циклоприсоединения (LVII) далее перегруппировывается в ион *эндо*-азиридиния, который превращается в (LV) и (LVI) [21]:



При увеличении концентрации HBr выход **эндо**-азиридина (LV) резко падает (с 52% до нуля), и, хотя количество (LVI) растёт, отношение **эндо**: **экзо** в продуктах реакции уменьшается. По-видимому, при взаимодействии (XLV) с норборнадиеном параллельно с циклоприсоединением, приводящим к **эндо**-продуктам, со сравнимой скоростью идет обычная электрофильная атака по типу (21) с образованием **экзо**- π -комплекса, и, возможно, соответствующего **экзо**-азиридина. Но известно, что **экзо**-производные норборнена с нуклеофилами реагируют на несколько порядков быстрее чем их **эндо**-изомеры, поэтому **экзо**-азиридин должен превращаться в продукты распада гораздо быстрее, чем **эндо**-(LV) и его отсутствие в реакционной смеси вполне понятно. Возможно также, что атака нуклеофилом проходит уже на стадии **экзо**- π -комплекса. Поэтому основную роль в изменении состава продуктов реакции с повышением концентрации HBr , по-видимому, играет не изменение pH среды, а увеличение концентрации в растворе весьма нуклеофильных бромид-анионов.

3.6. Катионы диазения в роли диенофилов

1,1-Диалкиламещенные катионы диазения оказались очень активными диенофилами, способными на холоду вступать в реакцию Дильса - Альдера со многими диенами. При этом с хорошими выходами получают Δ^4 -тетрагидропиридазиниевые соли (LVIII):



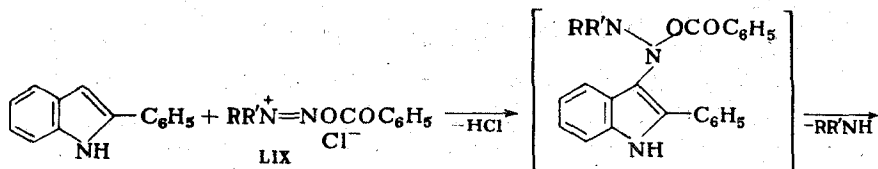
Реакция была открыта Мак Брайдом и Урри [14], а затем подробно исследована Зелениным и Бежан [20], а также Коки и Женье [19] для различных диенов и диазениевых

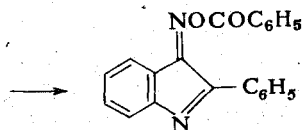
сслед. Почти во всех случаях выход (LVIII) превышает 70%, и даже циклогексадиен-1,3 - диен, обладающий пониженной реакционной способностью вследствие неполной копланарности двойных связей в шестичленном цикле, а потому вступающий в реакцию только с очень активными азодиенофилами, - дает аддукт с 1,1-диметилдiazений бромидом с выходом 80%. Однако с еще менее активным *транс-транс*-1,4-дифенилбутадиеном-1,3 реакция все же не идет [20].

Структурная направленность реакции обычна для диенового синтеза: из 1-замещенных диенов (пиперилен) получают *орто*-изомеры, из 2-замещенных (изопрен, хлоропрен) - *пара*-изомеры аддуктов (LVIII). По-видимому, существенное значение имеет разветвленность алкильных радикалов в катионе diaзения, так как 1,1-диизопропилдiazений бромид в синтез ввести не удалось, очевидно из-за стерических препятствий. 1,1-Дибензилдiazениевый катион реагирует обычным путем, но для арилзамещенных катионов diaзения направление реакции меняется: вместо диенового синтеза идет присоединение по одной из кратных связей диена [19], рассмотренное в предыдущем разделе. Изменение характера взаимодействия очевидно обусловлено сопряжением связи $N=N$ с арильными заместителями [19], но какие конкретные последствия сопряжения являются здесь определяющими - сейчас неясно.

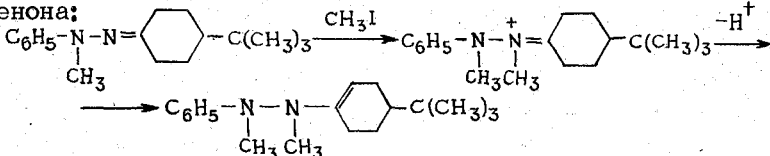
3.7. Diazениевые катионы в реакциях сочетания

Хотя реакции сочетания являются типичными для ближайших аналогов diaзениевых солей - солей diaзония, а также солей иммония - имеется сравнительно немного примеров таких процессов с участием катионов diaзения. Лишь наиболее электрофильные катионы diaзения вступают в реакцию сочетания с ароматическими соединениями. Так, сочетание бензоилоксидiazений хлоридов (LIX) с 2-фенилиндолом приводит к 2-фенил-3-бензоилоксиминоиндоленину:

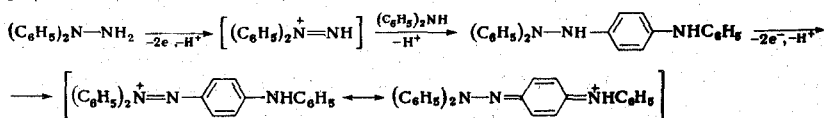




Из 2-метокси-1,1-диметилдiazоний метилсульфата и циклопентадиенилнатрия получен диметилгидразон циклопентадиенона:



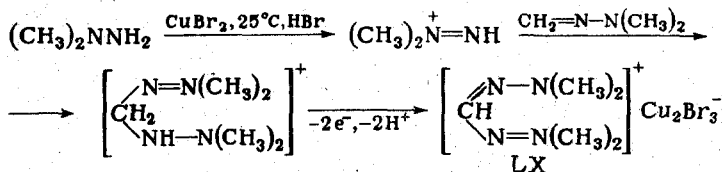
Хюнигом было предположено участие 1,1-диарилзамещенных катионов diazenia в реакции окислительного сочетания 1,1-диарилгидразинов с ароматическими аминами, фенолами и т.п. Например:



Однако уже было отмечено (см. 2.1), что участие в этих реакциях сочетания катионов diazenia довольно спорно, так как окисление проводили лишь в слабокислой и даже щелочной среде. С сочетанием здесь конкурирует образование тетраzenов, типичных продуктов окисления несимметричных гидразинов, причем в некоторых случаях получается только тетраzen. Выходы продуктов сочетания составляли от 10 до 50%.

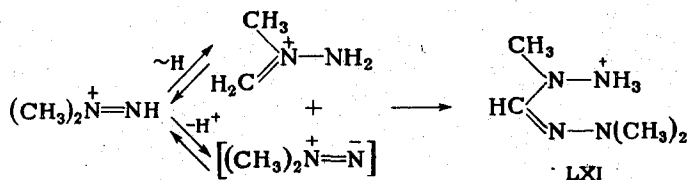
При использовании вместо 1,1-диарилгидразинов 1,1-диалкил- и 1-алкил-1-арилгидразинов, за исключением 1-метил-1-п-нитрофенилгидразина, сочетание совершенно не идет. Также отрицательный результат дала попытка сочетания 1,1-диметилдiazоний бромида (XLV) с анилином и фенолом в кислой среде.

Сочетание катиона diazenia с гидразоном постулировано в качестве одной из промежуточных стадий механизма образования медного комплекса 1,1,5,5-тетраметилформазинового катиона (LX) [21]:



Предложенная для (LX) структура удовлетворяет ИК-, ПМР-спектрам и данным рентгеноструктурного анализа. Кроме того, при разрушении комплекса в щелочной среде получается 1,5,5-триметилформазаз - простейший из полученных к настоящему времени формазазов [21].

Другой вариант подобного сочетания выдвигает Урри [12], по мнению которого в растворе 1,1-диметилдiazоний бромида возможны следующие превращения [ср. уравнения (5) и (6) из раздела 3.1]:



Доказательства структуры дигидроформазазиевого иона (LXI) в статье [12] отсутствуют. Констатируется лишь, что этот ион может подвергаться гидролизу до 1,1-диметилгидразина, метилгидразина и муравьиной кислоты или же реагировать далее, давая 1-метил-1,2,4-триазол и диметиламин [12].

ЛИТЕРАТУРА*

1. Кузнецов М.А. Усп.хим., 1979, т. 48, с. 417-449.
2. Беспалов В.Я., Кузнецов М.А. Ж.структ.хим., 1974, т. 15, с. 740-743.
3. Haselbach E., Henriksson A., Schmelzer A. e.a. *Helv.Chim.Acta*, 1973, v.56, p.705-716.
4. Hünig S., Büttner G., Cramer J. e.a. *Chem.Ber.*, 1969, Bd.102, S.2093-2108.
5. Heyman M.L., Snyder J.P. *J.Am.Chem. Soc.*, 1975, v.97, p.4416-4418.
6. Кузнецов М.А. Автореф. канд. дисс. Л., ЛГУ, 1974.
7. McBride W.R., Kruse H.W. *J.Am.Chem. Soc.*, 1957, v.79, p.572-576.
8. Wawzonek S., McKillip W. *J.Org.Chem.*, 1962, v. 27, p. 3946-3949.

*Полная библиография по солям diaзения насчитывает в настоящее время около 100 источников и дается в недавно вышедшем обзоре [1].

9. Lemal D.M., Underbrink C.D., Rawe T.W. "Tetrahedron Letters", 1964, p. 1955-1960.
10. Back T.G., Barton D.H.R. JCS, Perkin I, 1977, p. 924-927.
11. Cauquis G., Genies M. C.r.Acad.Sci., Paris, Ser. C, 1974, v.279, p. 1061-1063.
12. Urry W.H., Gaibel Z.L.F., Duggan J.C. e.a. J.Am.Chem.Soc., 1973, v.95, p.4338-4345.
13. Nelsen S.F., Fibiger R. J.Am.Chem.Soc., 1972, v.94, p.8497-8501; Kreher R., Wissmann H. Chem. Ber., 1973, Bd.106, S.3097-3099.
14. Urry W.H., Szecsi P., Ikoku C. e.a. J. Am. Chem.Soc., 1964, v.86, p.2224-2229.
15. Hünig S. Helv.Chim.Acta, 1971, v. 54, p. 1721-1747.
16. Mathur S.S., Suschitzky H. JCS, Perkin I, 1975, p. 2474-2478.
17. Cauquis G., Chabaud B., Genies M. Bull.Soc. chim.France, 1973, p. 3487-3490.
18. Зеленин К.Н., Матвеева З.М., Вербов В.Н. ЖОрХ, 1977, т. 13, с.1340-1341.
19. Cauquis G., Chabaud B., Genies M. "Tetrahedron Letters", 1974, p. 2389-2392.
20. Зеленин К.Н., Бежан И.П. ХГС, 1970, с. 93-94; ЖОрХ, 1970, т.6, с. 2206-2214.
21. Boehm J.R., Balch A.L., Bizot K.F. e.a. J. Am.Chem.Soc., 1975, v. 97, p. 501-508.

ГЛАВА ПЯТАЯ

ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫЕ ГИДРАЗИНЫ

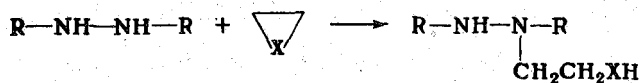
Интерес к функционально замещенным гидразинам обусловлен тем, что при благоприятных структурных предпосылках становятся возможными такие их превращения, которые не характерны для обычных гидразинов и протекают с одновременным участием обеих функциональных групп. Среди функционально замещенных гидразинов найдены физиологически активные вещества, обладающие, например, свойствами туберкулоостатиков, антидепрессантов, антиконвульсантов, ингибиторов аминоксидаз и т.д. К таким соединениям относятся, в частности, гидразинозамещенные спирты [1,2], гидразиноамины [3], гидразинокарбоновые кислоты [4]. Мы ограничимся рассмотрением лишь вицинально замещенных гидразинов и их производных, а также енгидразинов, в которых обе функции отделены друг от друга двойной связью. Немногие работы, относящиеся к гидразинам других типов, указывают, что они не проявляют, как правило, каких-либо специфических особенностей.

1. ВИЦИНАЛЬНЫЕ ГИДРАЗИНОСПИРТЫ ГИДРАЗИНОТИОЛЫ И ГИДРАЗИНОАМИНЫ

Функционально замещенные гидразины с успехом могут быть получены теми же методами, которые используются в синтезе обычных алкилгидразинов. Очень часто использовалось алкилирование гидразина соответствующими галогенпроизводными карбоновых кислот (идет с обращением конфигурации) [5], третичных аминов [3,6] и спиртов [7,8]. В последнем случае реакция протекает, по-видимому, через промежуточное образование эпокси. Одна из модификаций синтеза (диалкиламиноалкил)гидразинов заключается в алкилировании с последующим гидролизом гидразидов карбоновых кислот [3]. К гидразиноспиртам и гидразиноаминам приводит и восстановление соответствующих нитрозаминов [9-11]. С этой же целью использовалось восстановление (2-гидроксиэтил)гидра-

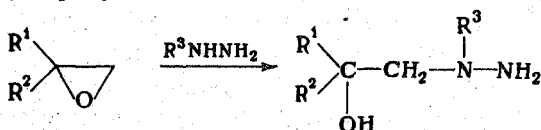
онов [2], а также (2-диалкиламиносацил) замещенных гидразинов и гидразонов [3]. Аминоспирты [12, 13] и диамины [7, 14] аминируются с помощью гидросиламин-О-сульфокислоты. Вицинальные гидразиноспирты получены также при восстановлении эфиров 2-гидразинокарбоновых кислот [7].

Специальным методом получения вицинально замещенных гидразинов является взаимодействие гидразина и алкилгидразинов с оксиранами, тирианами и азиридиами:



$R=H, Alk; X=O, S, NH$

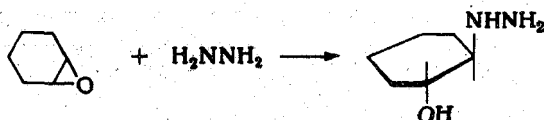
Таким способом были получены гидразиноамины [15], гидразиотиолы [16], но особенно широко исследовано получение гидразиноспиртов [7, 8, 17]. Реакция гидразина с оксианами идет чрезвычайно легко в воде или низших спиртах, но требует использования многократного избытка гидразина. Алкилзамещенные оксираны [8], как и ацетиленилзамещенные [18], раскрываются при действии гидразинов исключительно по правилу Красуского:



$R^1, R^2, R^3=H, Alk$

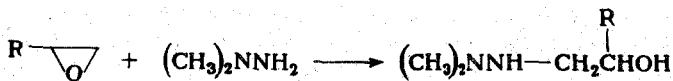
Хотя специальных исследований не проводилось, при взаимодействии оксиранов с моноалкилгидразинами ни разу не отмечалось образование продукта реакции по незамещенному атому азота [17, 19].

На примере реакции окиси циклогексена показано, что происходит *транс*-раскрытие окисного кольца [13]:

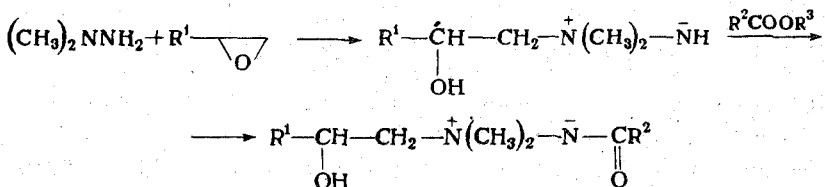


1,2-Диалкилгидразины реагируют аналогично [20], но эту реакцию можно использовать только для получения (1,2-диалкилгидразино)спиртов с одинаковыми алкильными группами.

Считалось, что 1,1-диалкилгидразины реагируют с эпоксидами с образованием соответствующих гидразиноспиртов [17, 18]:



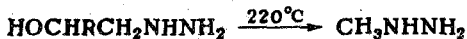
Однако позже было показано, что и в этом случае реакция идет по замещенному атому азота, приводя к аминиминам [21], которые могут быть выделены с высоким выходом в виде более устойчивых аминимидов при проведении реакции в присутствии сложного эфира:



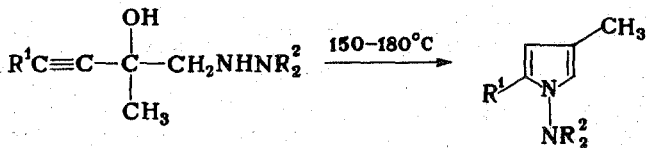
Взаимодействие 1,1-диметилгидразина с окисью этилена и метилметакрилатом было проведено постадийно с выделением промежуточного аминимина в виде моногидрата.

Физико-химические свойства вицинально замещенных гидразинов изучены плохо, но судя по температуре кипения, гидразиноспирты сильно ассоциированы, причем степень ассоциации заметно падает при переходе от незамещенных к моно- и диалкилзамещенным в гидразинном фрагменте. Гидразиноамины с третичной аминогруппой имеют две константы основности [3], причем меньшая величина pK_2 была соотнесена с основностью гидразинной функции.

По термической устойчивости функционально замещенные и алкилгидразины различаются мало, но при высоких температурах низшие гидразиноспирты разлагаются с образованием метилгидразина (выход из 2-гидразиоэтанола 30%) [22]:

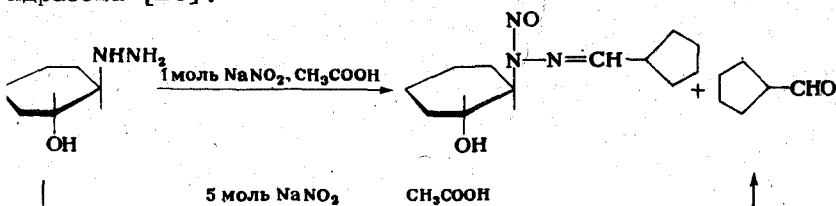


Ацетиленовые гидразиноспирты при нагревании с хорошим выходом циклизуются в 1-аминопирролы [18]:



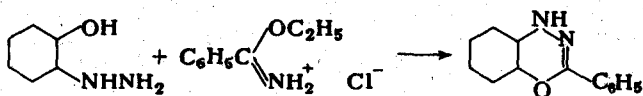
Известны некоторые реакции, в которых участвует только одна функциональная группа замещенного гидразина, однако в большинстве случаев затрагиваются обе функциональные группы. Так, *транс*-2-гидразиноксиклогексанол нитрозируется

збытком нитрита натрия в уксусной кислоте, давая только циклопентанкарбальдегид, а при обработке одним эквивалентом нитрита превращается в смесь альдегида и его нитрозо-гидразона [23]:

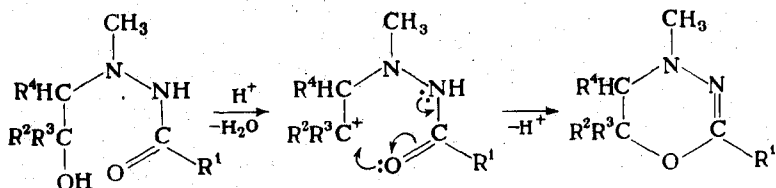


Из *цис*-изомера получают аналогичные соединения, а также циклогексанон и его нитрозогидразон.

Функционально замещенные гидразины широко используются для получения разнообразных гетероциклов с несколькими гетероатомами. Так, стереоизомерные 2-гидразиноксиклогексанолы при взаимодействии с иминоэфиром превращаются в производные 5,6-дигидро-4H-1,3,4-оксадиазина [13]:

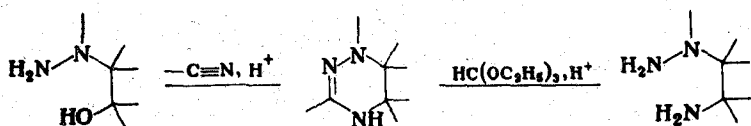


К такому же результату приводит циклизация ацилированных по азоту гидразиноспиртов в кислой среде [13, 24]:

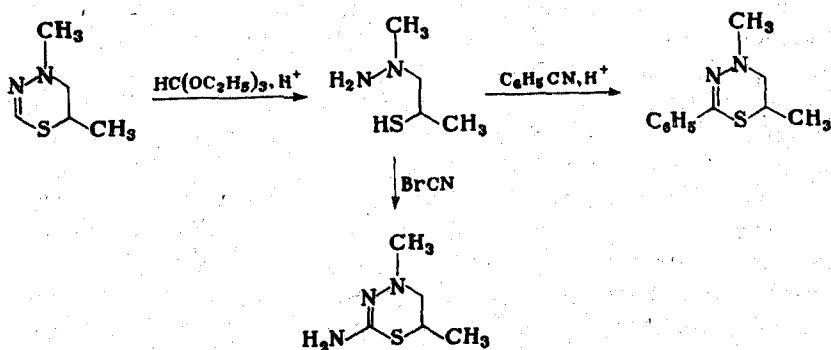


Циклизация, конкурирующая с гидролизом гидразида, идет хорошо только в случае гидразидов ароматических и разветвленных алифатических кислот, имеющих третичную или бензильную спиртовую группу [24]. Применение полифосфорной кислоты в качестве циклизующего агента не обеспечивает особых преимуществ перед использованием серной кислоты. Однако при этом меняется стереоизомерный состав продуктов реакции: в последнем случае получаются только *транс*-5,6-замещенные дигидрооксадиазины [25], тогда как с полифосфорной кислотой — *цис*- или смесь стереоизомеров [24].

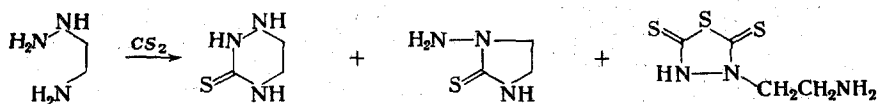
Из гидразиноспиртов и нитрилов [26] или гидразиноаминов и ортоэфиров при циклизации образуются тетрагидро-1,3,4-триазины [27]:



Сходные по типу циклизации гидразинотиолов показаны на схеме [16]



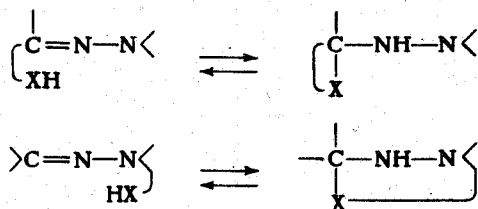
В производных гидразина с монозамещенной гидразиногруппой циклизации могут протекать с участием любого из атомов этой функции [28]:



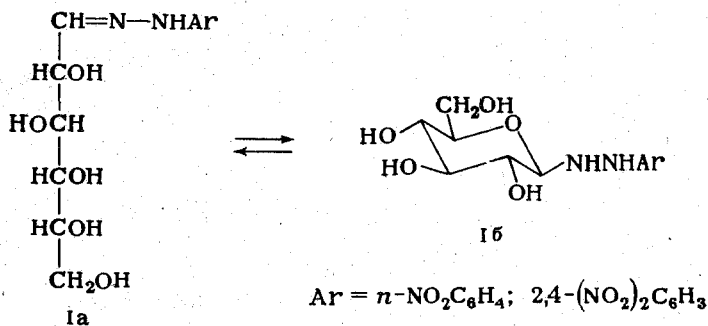
2. КОЛЬЧАТО-ЦЕПНАЯ ТАУТОМЕРИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРАЗОНОВ

Одним из наиболее хорошо известных типов кольчато-цепной таутомерии являются таутомерные превращения в ряду гидроксикарбонильных соединений [29]. Однако здесь исследовались, главным образом, углеводы, и лишь недавно методом ЯМР была изучена кольчато-цепная таутомерия простейших γ - и δ -гидроксизамещенных альдегидов и кетонов [30].

Еще менее известны таутомерные превращения замещенных гидразонов – азотистых аналогов карбонильных соединений. В зависимости от взаимного расположения связи $C=N$ и второй функциональной группы для замещенных гидразонов возможны два типа кольчато-цепной таутомерии:



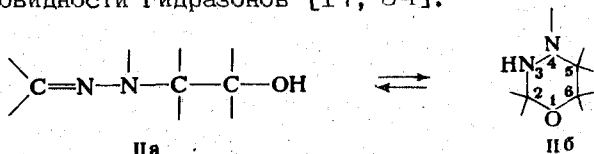
Первый тип при $\text{X} = \text{O}$ - прямая аналогия с таутомерией гидроксикарбонильных соединений. До самого последнего времени таутомерия гидразонов простейших γ - и δ -гидроксизамещенных альдегидов и кетонов не изучалась, а для производных моноз ситуация была совершенно запутана противоречивыми данными [Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И., с. 96 - 97], полученными, в основном, при изучении химического поведения арилгидразонов. Только использование комплекса физико-химических методов позволило установить отсутствие таутомерных превращений для любых типов гидразонов простейших γ - и δ -гидроксикарбонильных соединений, имеющих в растворах ациклическую структуру. В то же время в ряду гидразонов D-глюкозы кольчато-цепная таутомерия наблюдается, но только для арилзамещенных с сильными электроноакцепторными группировками в бензольном кольце [31]:



Равновесная концентрация циклической формы (Ib) составляет 60% для *p*-нитрофенил- и 90% - для 2,4-динитрофенилпроизводного (растворы в диметилсульфоксиде, 30 °C). При повышении температуры равновесие смещается в сторону гидразона (Ia) (при 85 °C доля циклического таутомера составляет 20% и 70% для моно- и динитропроизводных, соответственно). Причины повышенной устойчивости гидразинов типа (Ib) при наличии в ароматическом кольце электроноакцепторных заместителей сводятся, вероятно, к дестабилизации

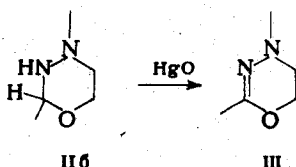
гидразона (Ia) из-за нарушения длинной цепи π - p - π -сопряжения и к стабилизации гидразина (Iб) благодаря более эффективному p - π -сопряжению в нем.

Второй тип кольчато-цепной таутомерии замещенных гидразонов был обнаружен на примере *N*-(β -гидроксиалкил)производных [32, 33], относящихся к уже довольно давно известной разновидности гидразонов [17, 34]:



Отметим, что из продукта конденсации изомасляного альдегида с 1-(1-метилгидразино)-2-метил-2-пропанолом удалось выделить обе таутомерные формы, сильно различающиеся по физико-химическим константам и медленно превращающиеся друг в друга [35].

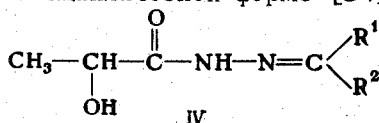
Структура циклического таутомера (Iб), наиболее часто получаемого в индивидуальном состоянии, помимо спектральных характеристик, подтверждается окислением соединений, имеющих в положении 2 хотя бы один атом водорода, до 5,6-дигидро-4*H*-1,3,4-оксадиазинов (III) по обычной схеме окисления тризамещенных гидразинов [36]:



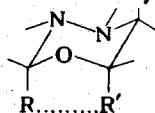
Таутомерия (2-гидроксиалкил)гидразон - тетрагидро-1,3,4-оксадиазин позволила выявить некоторые, по-видимому, общие для кольчато-цепных таутомерных систем закономерности, в особенности, взаимосвязь стерических эффектов заместителей и положения равновесия.

Относительная устойчивость цепного и циклического таутомера зависит как от природы заместителя, так и от его положения. Считалось общепризнанным, что в кольчато-цепных таутомерных системах равновесная концентрация циклической структуры возрастает при введении заместителей [29]. Дестабилизация цепного таутомера связывалась с некоторой потерей свободы вращения ациклической формы, т.е. с энтропийным вкладом в величину свободной энергии. Такая тенденция в известной степени сохраняется и для таутомерии (ок-

сиалкил)гидразон — тетрагидрооксадиазин при замене атомов водорода в положениях 4 или 6 алкильной или арильной группой [19] (здесь и далее указано положение заместителя в циклической форме). Особенно сильно "чувствует" влияние такой замены положение 4: кольчато-цепная таутомерия наблюдается только в том случае, когда этот атом азота замещен, в отсутствие заместителя равновесие нацело сдвинуто в сторону гидразона. Вероятно, основной причиной стабильности всех монозамещенных (2-гидроксиалкил)гидразонов является все же не столько энтропийный фактор, сколько возможность образования внутри- и межмолекулярных водородных связей группой NH гидразона. $p-\pi$ -Сопряжение, по-видимому, здесь особой роли не играет, так как (2-гидроксипропионил)гидразоны (IV), в которых такое сопряжение в гидразонном фрагменте нарушено, тем не менее также существуют только в ациклической форме [37]:



Однако введение одного заместителя в положение 2 несколько смещает равновесие в сторону гидразона (из-за более сильных несвязанных взаимодействий между заместителем и ближайшими фрагментами циклической, чем гидразонной формы: чем более стерически требователен заместитель, тем меньше равновесная концентрация циклического таутомера [32]). Введение второго заместителя в то же самое положение приводит к заметному смещению равновесия в сторону гидразона. Это легко понять, если учесть, что большинство исследованных тетрагидро-1,3,4-оксадиазинов существуют в конформации кресла [19, 32]. 1,3-Диаксиальные взаимодействия в конформере (Va) при наличии заместителя в положении 2 должны быть весьма заметны. Введение второго заместителя к этому атому углерода в ациклическом ряду равнозначно переходу от альдогидразонов к кетогидразонам, в которых нарушено $p-\pi$ -сопряжение. Очевидно, таким образом, что конформационные энергии алкильных групп в положении 2 выше, чем энергия делокализации в $p-\pi$ -сопряженной системе:

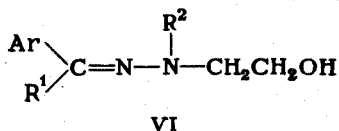


Va, R=Alk, R'=H; Vб, R=H, R'=Alk; Vв, R, R'=Alk

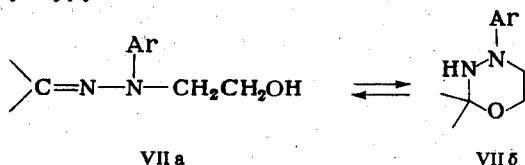
При наличии двух заместителей в положении 6 (и не более чем одного в положении 2), несмотря на 1,3-диаксиальные взаимодействия в конформере (Vб), циклическая форма оказывается все-таки несколько стабилизированной по сравнению с ациклической. Это вызвано, по-видимому, ослаблением внутримолекулярной водородной связи с участием третичной спиртовой группы гидроксизамещенного гидразона [11, 19].

Если в молекуле тетрагидрооксадиазина и в положении 2, и в положении 6 находится по два заместителя, то при прочих равных условиях равновесная концентрация циклического таутомера должна снижаться из-за энергетически невыгодного взаимодействия двух *син*-аксиальных алкильных группировок, что и было подтверждено экспериментально [11, 19]. При этом отталкивание алкильных группировок вызывает переход кресловидной конформации (Vв) в различные твист-формы 2,2,6,6-тетраметилтетрагидрооксадиазина [11].

Электронные эффекты заместителей в таутомерных (2-гидроксильный) гидразонах начинают играть определенную роль лишь при наличии арильных группировок. Гидразоны ароматических альдегидов VI ($R^1 = H, R^2 = 2\text{-бензотиазолил}$) [38] существуют исключительно в ациклической форме ($\pi-p-\pi$ -сопряженная система!), тогда как производные ацетофенона (VI, $R^1 = CH_3, R^2 = CH_2C_6H_5$), по имеющимся у нас данным - в виде смеси обеих форм (потеря $p-\pi$ -сопряжения в дизамещенных гидразонах кетонов), причем равновесная доля ациклической формы закономерно возрастает с усилением электронодонорного характера заместителя в арильном ядре):



Влияние арильной группировки на относительную стабильность обеих таутомерных форм в системах типа (VII) [10] качественно такое же, как и в арилгидразонах D-глюкозы, т.е. электроноакцепторные заместители стабилизируют циклическую структуру:

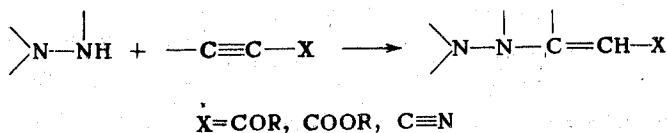


3. ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫЕ ЕНГИДРАЗИНЫ

В этом разделе рассматриваются такие енгидразины, в которых двойная связь сопряжена с электроноакцепторной группировкой. Образование сильно сопряженной системы стабилизирует енгидразинную структуру настолько, что в ряде случаев относительно устойчивыми становятся даже такие енгидразины, которые содержат рядом с двойной связью группу NH.

3.1. Методы получения

Функционально замещенные енгидразины могут быть получены при взаимодействии гидразинов с производными ацетилена, содержащими активированную связь $C\equiv C$ (Coispeau G., Elguero J.)



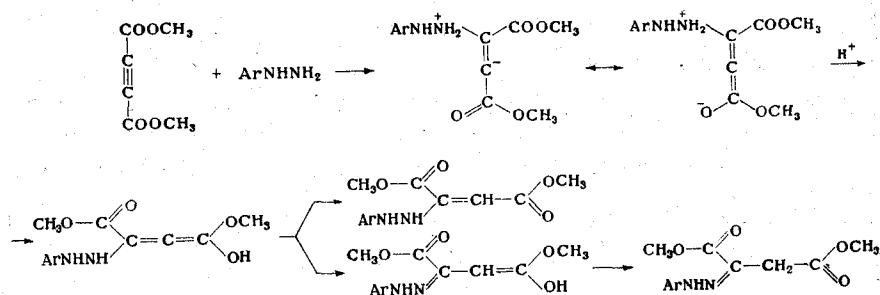
Первичный продукт присоединения по тройной связи, сопряженной со сложноэфирной или карбонильной группой, нередко способен циклизироваться, давая азотистый гетероцикл. В случае самого гидразина, его моно- и 1,1-дизамещенных установление структуры продукта присоединения затруднено еще и тем, что он может существовать в виде двух потенциально таутомерных форм — енгидразинной и гидразонной:



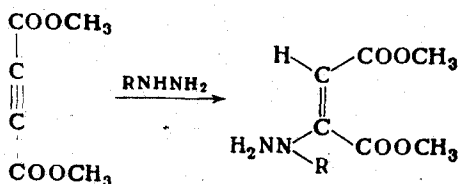
Это приводит к принципиальной непригодности таких методов доказательства строения аддуктов, которые основаны на их химических превращениях. Кроме того, структура продукта присоединения гидразина к активированному ацетиленовому соединению может зависеть от того, какому контролю — кинетическому или термодинамическому — подчиняется реакция.

Первичные аддукты гидразинов с производными ацетиленов были выделены еще в конце прошлого века [42], но их структуру нельзя считать доказанной. Даже в работах последних лет выводы о структуре первичных аддуктов противоречивы.

Например, по данным [43] диметилловый эфир ацетиленди- карбоновой кислоты с фенил-, 1,1-дифенил- и некоторыми гетарилгидразинами дает соответствующие гидразоны. Однако почти одновременно [44] было показано, что этот же эфир с самым гидразином и арилгидразинами дает смесь энгидра- зина и гидразона, которую в некоторых случаях можно раз- делить. При этом энгидразин и гидразон образуются парал- лельно, а не в результате взаимопревращений:

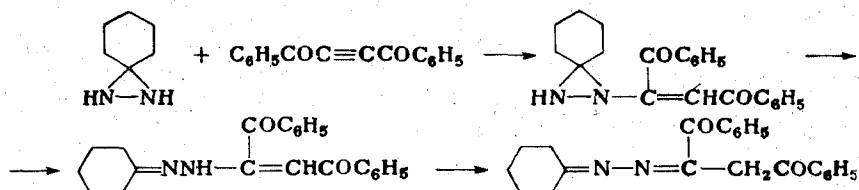


С моноалкилгидразинами ацетилендикарбоксилат реагирует по более нуклеофильному, замещенному атому азота [45]:



E-Конфигурация образующихся при этом энгидразинов была установлена с помощью ядерного эффекта Оверхаузера, и ре- акция, таким образом, идет как *цис*-присоединение.

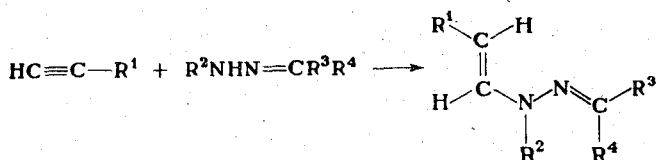
1,2-Дизамещенные или тризамещенные гидразины с ацети- лендикарбоксилатом дают лишь энгидразины [46, 47]. Интере- сно, что при взаимодействии 3,3-пентаметилендиазиридина с дибензоилацетиленом также удается выделить энгидразин, правда, легко изомеризующийся в энгидразон и далее в азин [48]:



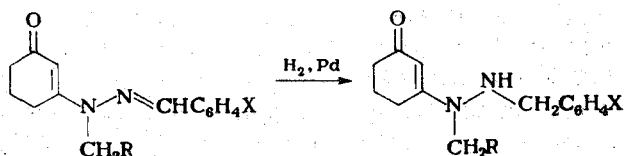
1,3,3-Тризамещенные диазиридины в аналогичных условиях превращаются в энгидразоны [48].

Сопряженные ениновые нитрилы присоединяют 1,1-диметил- и триметилгидразины с образованием смеси стереоизомерных по обоим кратным связям непредельных гидразонов или энгидразинов [49].

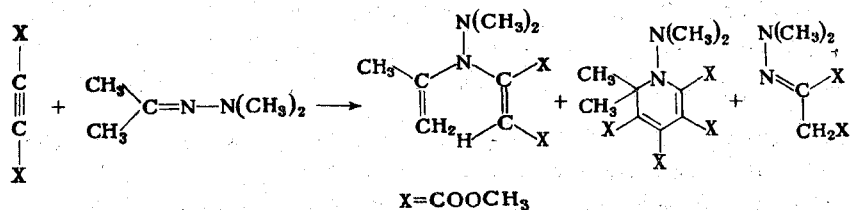
К активированным ацетиленам присоединяются также и монозамещенные гидразоны, образуя энгидразоны [50-53]. В этом случае реакция протекает как *цис*-присоединение [52]:



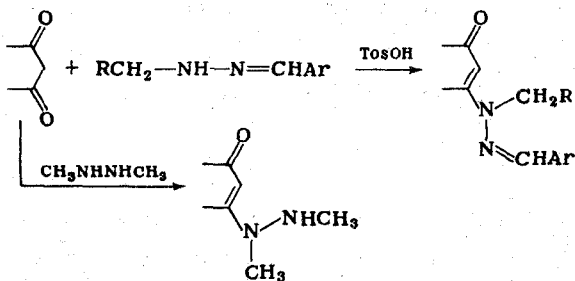
Как показало изучение УФ- и ПМР-спектров энгидразонов, в производных альдегидов (но не кетонов) реализуется π - p - π -сопряжение, хотя зависимость УФ-поглощения от структуры не всегда однозначна. Присоединение гидразонов к активированным ацетиленам может быть, вероятно, использовано и для получения энгидразинов, так как энгидразоны восстанавливаются водородом в присутствии палладиевых катализаторов лишь по связи $\text{C}=\text{N}$ [53-55]:



Производные энгидразинов образуются в результате присоединения к ацетилендикарбосилату и дизамещенных гидразонов, хотя в этом случае реакция протекает сложнее. Так, диметилацетилендикарбосилат реагирует с диметилгидразоном ацетона при -30°C в CH_2Cl_2 , давая смесь диалкенилгидразина, циклического диенгидразина и, главным образом, диметилгидразона [56]:

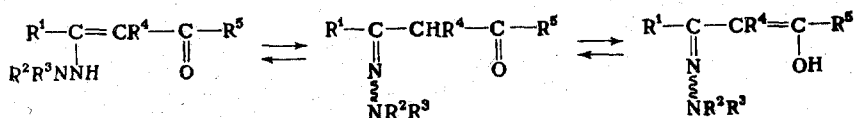


Енгидразины могут быть синтезированы также из циклических β -дикарбонильных соединений и 1,2-диметилгидразина [57]; β -кетоефиры реагируют гораздо хуже. Взаимодействие β -дикетон [53-55] и ацетоуксусного эфира [51] с монозамещенными гидразонами может служить методом синтеза енгидразонов. Однако область применения этой реакции ограничивается использованием в основном алкилгидразонов ароматических альдегидов:



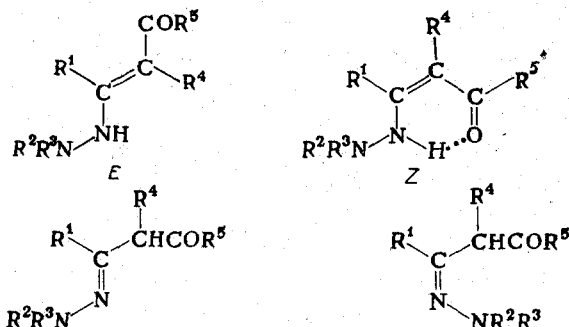
3.2. Таутомерия гидразон – енгидразин

Таутомерия гидразон – енгидразин потенциально возможна, если в α -положении к двойной связи $\text{C}=\text{C}$ енгидразина находится группа NH . Однако для простейших енгидразинов равновесие нацело сминуто в сторону гидразонной формы. Работы примерно двадцатилетней давности, в которых предполагалось существование такой таутомерии в ряду арилгидразонов алифатических карбонильных соединений, не получили подтверждения, и нужно полагать, что здесь равновесие очень сильно смещено в сторону гидразона. Таутомерия такого типа становится вполне реальной при переходе к гидразонам β -дикарбонильных соединений [Якимович С.И., Хрусталеv В.А.]. Если одна из карбонильных групп заменена азотистой функцией, то в таких системах принципиально возможна трехкомпонентная таутомерия енгидразин $\rightleftharpoons$ гидразонкетон $\rightleftharpoons$ гидразоненол:



Однако до сих пор ни в одном случае енольная структура не была зафиксирована и в равновесии находятся лишь первые две формы, причем каждая из них может существовать

в виде пары геометрических изомеров. Повышение, по сравнению с обычными гидрозами, равновесной концентрации энгидразинного таутомера нужно связывать со стабилизацией его длинной цепью сопряжения и образованием внутримолекулярной водородной связи в *Z*-изомере, который, как правило, более устойчив, чем *E*-изомер:



Количественные и полуколичественные оценки таутомерного и конфигурационного равновесия в таких сложных для изучения системах появились лишь в последнее десятилетие. Как и следовало ожидать, положения этих равновесий очень сильно зависят от природы заместителей. Варьирование заместителя в различных частях молекулы приводит к относительной стабилизации той или иной таутомерной формы. Точная оценка влияния структурных факторов на положение равновесия возможна не во всех случаях, так как характер электронного и стерического влияния заместителей может быть противоположным. Электронное влияние заместителя сказывается особенно сильно, если он образует единую сопряженную систему с энгидразинным или гидразонным таутомером. Стерические эффекты чаще всего заключаются в относительной дестабилизации одной таутомерной формы из-за нарушения ее копланарности, что приводит к нарушению *p*—*π*-сопряжения в гидразоне или *p*—*π*—*π*-сопряжения в энгидразине.

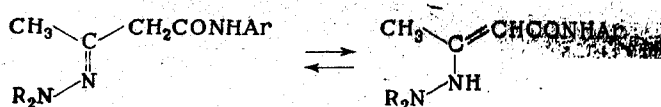
Влияние заместителя R^1 сильнее всего отражается на относительной устойчивости гидразонной формы. В ряду производных альдоэфиров ($\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^5=\text{OAlk}$) преобладающим таутомером является гидразон, стабилизированный *p*—*π*-сопряжением [58]. При переходе к производным *β*-кетоэфиров ($\text{R}^1=\text{Alk}$) доминирует почти во всех случаях энгидразинная форма [58, 59], поскольку в соответствующих гидразонах *p*—*π*-сопряжение нарушено. Однако при $\text{R}^1 = \text{трет-С}_4\text{H}_9$ несвязанные взаимодействия между этим сте-

рически требовательным заместителем и аминогруппой резко понижают устойчивость энгидразина, так что его равновесная концентрация составляет лишь 3% [60]. Возможно, что этот же фактор играет какую-то роль и в производных ароилуксусных эфиров ($R^1 = Ar$), но здесь следует также учитывать и более важную стабилизацию гидразона в результате $\pi-\pi$ -сопряжения [61]. $\pi-\pi$ -Сопряжение стабилизирует гидразонную форму и в случае производных α -этоксалилкарбоновых кислот ($R^1 = COOAlk$) [56, 62].

Изменение таутомерного состава при варьировании структуры аминогруппы сравнительно невелико, если R^2 и $R^3 = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, CH_2C_6H_5$, но при $R^2 = CH_3$ и $R^3 = C_6H_5$ или $R^2 = R^3 = \text{изо-}C_3H_7$ доля энгидразина обычно повышается [63-66]. Это связано, вероятно, как с неблагоприятными стерическими взаимодействиями в гидразонной форме, так и (при $R^3 = C_6H_5$) со стабилизацией *цис*-энгидразина.

Влияние заместителя R^4 (в α -положении дикарбонильного фрагмента) может сказываться на положении таутомерного равновесия несколько различным образом в ряду производных кетэфиров и diketонов. Введение алкильной группы смещает равновесие в сторону гидразона, однако в первом случае это смещение выражается значительно более резко [60, 62, 64], чем во втором [66-68], что следует соотносить с различной интенсивностью несвязанных взаимодействий между R^4 и группировками $COOAlk$ и $COAlk$, соответственно. Однако, если заместитель R^4 способен вступать в сопряжение с энгидразинной системой, то этот фактор может стать определяющим [61, 69]. Стабилизация энгидразинного таутомера максимальна в случае электроноакцепторных заместителей.

Электронное влияние заместителя R^5 в значительной мере определяет стабильность энгидразина. В ряду алкиловых эфиров ацетоуксусной кислоты изменения стерических и электронных эффектов алкильных групп невелики и незначительно смещают равновесие для производных различных эфиров [60, 65]. Замена сложноэфирной группировки диметил- или бензиламидной приводит к резкому снижению электроноакцепторных свойств заместителя COR^5 и как следствие - к дестабилизации энгидразинного таутомера [65]. У производных анилидов ацетоуксусной кислоты наблюдается корреляция между электронными свойствами заместителя в пара-положении и положением равновесия [65]:



Переход от производного β -кетокислоты к ее нитрилу сравнительно мало стабилизирует энгидразинный таутомер [58]; вероятно, более сильный электроноакцепторный эффект нитрильной группировки, который должен был бы сильнее стабилизировать энгидразинную форму, в значительной степени компенсируется тем, что в случае энгидразинонитрила нет дополнительной стабилизации внутримолекулярной водородной связью.

У производных β -дикетонов ($R^5 = \text{Alk}, \text{Ar}$) такая возможность сохраняется, и в алифатическом ряду это приводит к большей стабильности энгидразинкетонов [66–68], чем энгидразиноэфиров [60, 70]. В отличие от диметилгидразонов β -альдезидов, в которых равновесие нацело смещено в сторону гидразона, диметилгидразоны ароматических альдегидов представляют собой таутомерные смеси обеих форм. При этом введение электроноакцепторов в ароматическое ядро смещает равновесие в сторону энгидразина и имеет место корреляция с σ -константами заместителя [71]. Влияние стерических требований заместителя R^5 было показано в диметилгидразонах 2,4-диоксокарбоновых кислот [72]. Оказалось, что более чувствительна к этим требованиям гидразонная форма, равновесная концентрация которой падает при переходе от первичных алкильных заместителей к трет-бутильному.

В производных циклических β -дикетонов и β -кетозэфиров различной структуры влияние заместителей сохраняется таким же, как и в ациклических соединениях, но следует учесть, что для циклических производных в целом характерна большая стабильность энгидразинного таутомера [63, 68, 73].

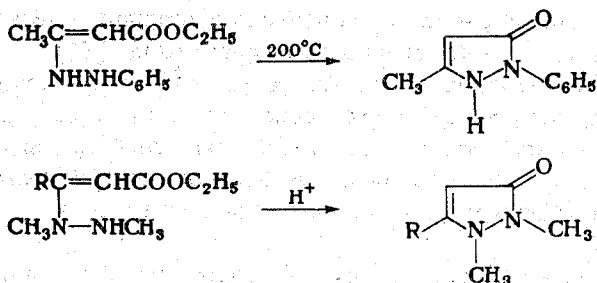
Как было показано на примере метилфенилгидразона ацетоксусного эфира [74] влияние растворителя на положение таутомерного равновесия сравнительно невелико. При переходе от бромбензола к диметилсульфоксиду равновесная концентрация энгидразинной формы лишь незначительно возрастает, но одновременно резко меняется ее конфигурационный состав. В малополярных растворителях обычно преобладает *цис*-изомер, хелатно стабилизированный внутримолекулярной водородной связью. В диметилсульфоксиде более выгодной

оказывается межмолекулярная водородная связь между энгидразином и молекулой растворителя, что приводит к резкому повышению концентрации *транс*-изомера.

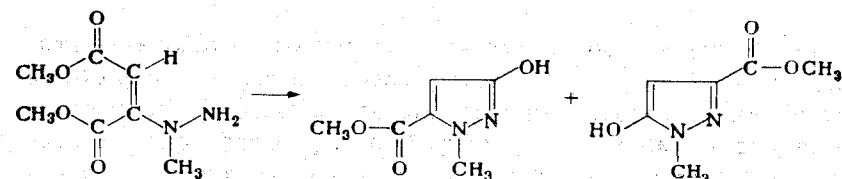
3.3. Реакции энгидразинов

В отличие от простейших энгидразинов, для их функционально замещенных известны и реакции, проходящие по гидразинной группе. Если энгидразин имеет концевую группировку NH_2 или NHCH_3 , он может вступать в реакции, характерные для обычных гидразинов: ацилирование по этой группе [47], образование гидразонов и окисление перманганатом калия в мягких условиях до тетразена (1,1-дизамещенные энгидразины) [45] или энгидразона формальдегида (тризамещенные энгидразины) [53].

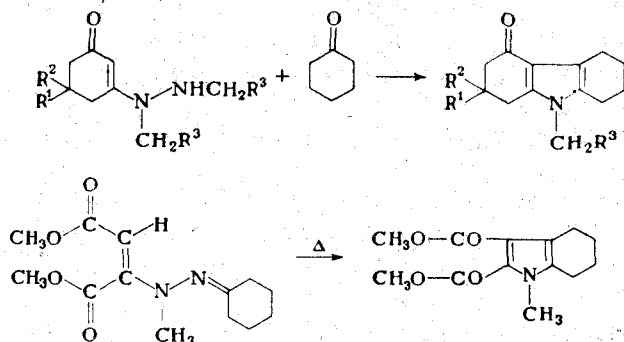
Циклизация в производные пиразола хорошо известна для таких энгидразинов, которые содержат при двойной связи карбонильные или сложноэфирные группировки [Coispeau G., Elguero J.]. Она может происходить как при нагревании энгидразина [75], так и в условиях кислотного катализа [47]:



При циклизации 1,1-дизамещенного энгидразина наблюдается образование смеси двух изомерных пиразолов в различных соотношениях в зависимости от условий циклизации [45]. Механизм этой реакции однозначно не установлен:



Обработка тризамещенных энгидразинов алициклическими кетонами [55, 57] или циклизация энгидразонов таких кетон [52] приводит с хорошим выходом к гидрированным карбазолам или индолам:



ЛИТЕРАТУРА

1. Grifantini M., Stein M.L., Temperilli A. *Farmaco Ed.Sci.*, 1968, v. 3, p. 197-203.
2. Гринштейн В.Я., Шеринь Л.А., Баум Р.К. и др. Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1968, с. 453-459.
3. Ebnöthes A., Jekker E., Lindemann A. e.a. *Helv.Chim. Acta*, 1959, v. 42, p. 533-563.
4. Гафт С.И., Захаров Н.А., Хромов-Борисов Н.В. и др. *ЖОрХ*, 1967, т. 3, с. 542-550; Niedrich H., Oehme C., Bergmann J. *J.prakt. Chem.*, 1974, Bd. 316, S. 741-749.
5. Niedrich H., Grupe R. *J.prakt.Chem.*, 1965, Bd. 27, S. 108-112.
6. Trepanier D.L., Richmann J., Rudzik A. *J.Med. Chem.*, 1967, v. 10, p. 228-234.; Leclerc G., Melonai P., Wermouth C.-G. *Bull.Soc.chim. France*, 1967, p. 1099-1100.
7. Gever G. *J.Am.Chem.Soc.*, 1954, v. 76, p. 1283-1285.
8. Плисов А.К. *Укр. хим. ж.*, 1928, т. 3, с. 125-131.
9. Kalm M.J. Пат. США 3251838, 1966; С.А., 1966, v. 65, p. 3891; Гольдин Г.С., Федоров С.Г., Циомо С.Н. и др. *ЖОрХ*, 1974, т. 10, с. 1628-1634.
10. Мильман Б.Л., Потехин А.А. *ХГС*, 1973, с. 902-906.
11. Потехин А.А., Боганькова Е.А. *ХГС*, 1973, с. 1461-1469.
12. Gever G., Hayes K. *J.Org.Chem.*, 1949, v. 14, p. 813-818.

13. Taguchi T., Ichibashi J., Matsuo T., e.a. J. Org.Chem., 1964, v. 29, p. 1097-1103.
14. Sommer F., Schult Z., Nassau M. Z.anorg. Chem., 1925, Bd. 147, S. 142-155.
15. Strumillo J., Kotelko A. Acta polon. pharm., 1969, v. 26, p. 254-258.
16. Trepanier D.L., Krieger P.E. J.Heterocycl. Chem., 1967, v. 4, p. 254-258.
17. Benoit G. Bull.soc.chim. France, 1939, p. 708-715.
18. Первеев Ф.Я., Ершова В.Н. ЖОХ, 1960, т. 30, с. 3554-3558.
19. Потехин А.А. ЖОрХ, 1971, т. 7, с. 16-24; Потехин А.А., Зайцев Б.Д. ХГС, 1971, с. 301-308; Потехин А.А., Баркова Т.Ф. ЖОрХ, 1973, т. 9, с. 1180-1185; Потехин А.А. В кн.: Вопросы стереохимии. Вып. 4. Киев, "Вища школа", 1974, с. 12-18.
20. Ferguson I.J., Katritzky A.R., Read D.M. JCS, Perkin II, 1976, p. 1861-1864, Потехин А.А., Шевченко С.М. ХГС, 1978, с. 1218-1223.
21. Slagel R.C. J.Org.Chem., 1968, v. 33, p. 1374-1378.
22. Howard J.C., Gever G., Neil A.B. e.a. J.Org. Chem., 1961, v. 26, p. 1082-1083.
23. Taguchi T., Matsuo T., Kojima M. J.Org.Chem., 1964, v. 29, p. 1104-1106.
24. Trepanier D.L., Sprangmanis V. J.Org.Chem., 1964, v. 29, p. 668-680.
25. Trepanier D.L., Sprangmanis V. e.a. J.Heterocycl.Chem., 1965, v. 2, p. 403-409; J.Org.Chem., 1967, v. 29, p. 2151-2155.
26. Trepanier D.L., Wagner E., Harris G. e.a. J. Med.Chem., 1966, v. 9, p. 881-885.
27. Гольдин Г.С., Батурина Л.С. ХГС, 1977, с. 127-129.
28. Mayer K.H., Petersen S. "Synthesis", 1971, p. 370-372.
29. Джонс П.Р. Усп. хим., 1966, т. 35, с. 1589-1637.
30. Whiting J.E., Edward J.T. Can.J.Chem., 1971, v. 49, p. 3799-3806; Sterk H. Monatsh., 1968, Bd. 99, с. 2107-2110.

31. Жданов С.Л., Оглоблин К.А., Потехин А.А. ЖОрХ, 1975, т. 11, с. 1825-1829; 1976, т. 12, с. 2095; Жданов С.Л., Потехин А.А. ЖОрХ, 1977, т. 13, с. 209.
32. Dorman L.C. J.Org.Chem., 1967, v. 32, p.255-260.
33. Потехин А.А., Иоффе Б.В. ДАН СССР, 1968, т. 179, с. 1120-1123; "Tetrahedron Letters", 1967, p. 3505-3508.
34. Heugenbaert F.C., Willems J.F. "Tetrahedron", 1966, v. 22, p. 913-923., Wiley R.H., Irick G., White H.K. J.Org.Chem., 1961, v. 26, p. 589-591.
35. Потехин А.А., Баркова Т.Ф. ЖОрХ, 1972, т. 8, с. 657.
36. Потехин А.А., Николаева Н.М. Авт. свид. 461929, 1974; Бюлл. изобр., 1976, № 8.
37. Потехин А.А., Карельский В.М. ЖОрХ, 1971, т. 7, с. 2100-2103.
38. Nagarajan K., Kulkarni C.L., Shah R.K. Indian J.Chem., 1971, v. 9, p. 748-754.
39. Гольдин Г.С., Балабина Т.А., Ушакова А.Н. и др. ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 2218-2223.
40. Лобанов П.С., Полторак А.Н., Потехин А.А. ЖОрХ, 1978, т. 14, с. 1086-1092.
41. Докичев В.А., Потехин А.А. ЖОрХ, 1977, т. 13, с. 2617.
42. Wislicenus W. Ann., 1888, Bd. 246, S. 306-338., Buchner E. Ber., 1889, Bd. 22, S. 2929-2932.
43. Nair M.D. Indian J.Chem., 1971, v. 9, p. 104-106.
44. Heindel N.D., Kennewell P., Pfau M. J.Org.Chem., 1970, v.35, p. 80-83.
45. Fehlaue A., Grosz K.-P., Slopianko M. e.a. Chem.Ber., 1975, Bd. 108, S. 1253-1260.
46. Diels O., Reese J. Ann., 1934, Bd. 511, S. 168-182.
47. Sucrow W., Grosz K.-P. Chem. Ber., 1976, Bd. 109, S. 2154-2158.
48. Heine H.W., Hoyer T.R., Williard P.G. e.a. J.Org. Chem., 1973, v. 38, p. 2984-2988.
49. Голодова К.Г., Якимович С.И. ЖОрХ, 1972, т. 8, с. 2019-2026.
50. Schmidt P., Echenberger K., Wilhelm M. e.a. Helv. Chim.Acta, 1959, v. 42, p. 349-359., Dorn H., Dicher H. Z.Chem., 1968, Bd.8, S. 420-421., Baumos R.,

- acquier R., Tarrago G. Bull.soc.chim. France, 1974, p. 1147-1150., Sucrow W., Mentzel C., Slopianka M. Chem.Ber., 1974, Bd. 107, S. 1318-1328.
51. Sucrow W., Slopianka M. Chem. Ber., 1972, Bd. 105, S. 3807-3813.
52. Bardakos V., Sucrow W., Fehlaue A. Chem. Ber., 1975, Bd. 108, S. 2161-2170.
53. Sucrow W., Slopianka M. Chem.Ber., 1972, Bd. 105, S. 2143-2155.
54. Sucrow W., Mentzel C., Slopianka M. Chem. Ber., 1973, Bd. 106, S. 450-459.
55. Sucrow W., Slopianka M., Mentzel C. Chem. Ber., 1973., Bd. 106, S. 745-750.
56. Nelsen S.F. J.Org.Chem., 1969, v. 34, p. 2248-2250.
57. Sucrow W., Wiese E. Chem.Ber., 1970, Bd.103, S. 1757-1773.
58. Ahlbrecht H., Henk H. Chem.Ber., 1976, Bd. 109, S. 1516-1529,
59. Фаворская Т.А., Якимович С.И., Хрусталеv В.А. и др. ЖОрХ, 1971, т. 7, с. 2440.
60. Якимович С.И., Хрусталеv В.А., Фаворская Т.А. ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 191-197.
61. Якимович С.И., Хрусталеv В.А., Каюкова Л.А. ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 2527-2532; Фаворская Т.А., Якимович С.И., Хрусталеv В.А. ЖОрХ, 1972, т. 8, с. 2250-2256.
62. Якимович С.И., Хрусталеv В.А. ЖОрХ, 1976, т. 12, с. 949-956.
63. Фаворская Т.А., Якимович С.И., Хрусталеv В.А. ЖОрХ, 1972, т. 8, с. 61-67.
64. Фаворская Т.А., Якимович С.И., Хрусталеv В.А. ЖОрХ, 1972, т. 8, с. 899-905.
65. Ahlbrecht H., Henk H. Chem.Ber., 1975, Bd. 108, S. 1659-1681.
66. Домнин Н.А., Якимович С.И., ЖОрХ, 1965, т. 1, с. 658-666.
67. Домнин Н.А., Якимович С.И. ЖОрХ, 1965, т. 1, с. 1024-1029.
68. Домнин Н.А., Якимович С.И., ЖОрХ, 1965, т. 1, с.611.
69. Якимович С.И., Зерова И.В., Старыгина Н.А. ЖОрХ, 1977, т. 13, с. 1168-1171.

70. Ahlbrecht H. "Tetrahedron Letters", 1971, p.545-548.

71. Якимович С.И., Зерова И.В., Гаврилова Н.Н. ЖОрХ, 1978, т. 14, с. 266-275.

72. Якимович С.И., Зерова И.В., Гаврилова Н.Н. ЖОрХ, 1977, т. 13, с. 263-271.

73. Фаворская Т.А., Игнатюк Л.Н., Якимович С.И. и др. ЖОрХ, 1970, т. 6, с. 1177-1186; Teuber H.-J., Cornelius D., Words E. Z.Naturforsch., 1966, Bd. 216, S. 88.

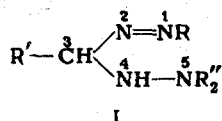
74. Ahlbrecht H., Heib M.Th. "Tetrahedron Letters", 1971, p. 549-552.

75. Auwers K., Wunderling H. Ber., 1932, Bd. 65, S.579-586.

ГЛАВА ШЕСТАЯ

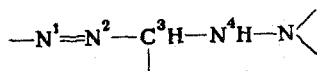
ГЕМИНАЛЬНЫЕ АЗОГИДРАЗИНЫ

Из известных в настоящее время типов производных гидразина последними были открыты геминальные азогидразины (I):

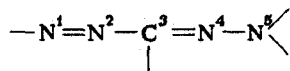


Обстоятельства их получения характерны для современной химии гидразинов: реакции, приводящие к этим интересным соединениям, были предсказаны на основе гипотезы об аминонитренах и осуществление их явилось веским подтверждением образования аминонитренов из гидразидов сульфокислот и из солей диазения.

Содержащаяся в геминальных азогидразинах новая функциональная группа



близка по составу и строению к "азогидразонной" функциональной группе так называемых формазанов*.

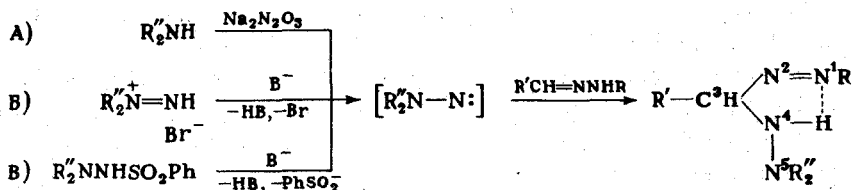


* Формазаны сравнительно хорошо изучены и образуют важный раздел традиционной химии гидразинов, но были известны только в ароматическом ряду. В самое последнее время появилось сообщение о получении небольших количеств 1,5,5-триметилформазана [Balch A.L., Bisot K.E., Enemark J.H., J.Am.Chem.Soc., 1975, v.97, p. 501-508]. Специальная литература о формазанах довольно обширна [см. новейшие обзоры: В.А.Чернышев 1976, Ю.П.Ки-таев 1978].

Формально азогидразины могут рассматриваться как 3,4-дигидроформазаны, что удобно с точки зрения номенклатуры, но отнюдь не отражает фактических взаимоотношений соединений этих классов. Переходы между ними путем гидрирования или дегидрирования (окисления) до сих пор неизвестны.

1. ПОЛУЧЕНИЕ

Первый представитель ряда геминальных азогидразинов - 3-метил-1,5,5-триэтил-3,4-дигидроформазан был получен в 1973 г. реакцией соли Анджели - нитрогидроксиламината натрия $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$ с солянокислым диэтиламином [1]. Его образование трактовали как результат присоединения диэтиламинонитрена, получающегося при действии $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$ на диэтиламин, к продукту перегруппировки этого аминонитрена - этилгидразону ацетальдегида. На основе этой гипотезы были открыты еще два пути синтеза азогидразинов (I), различающиеся способами генерации аминонитренов, и сейчас мы располагаем тремя различными методами их получения: А) из соли Анджели и вторичных аминов [1], Б) из гидразонов и солей диазения [2], В) из гидразонов и дизамещенных гидразидов сульфокислот [3]:



Два последних способа являются более универсальными и позволяют получать соединения с произвольным набором радикалов. Все три реакции осуществляются в мягких условиях при слабом нагревании до $50-55^\circ\text{C}$ (способ А), охлаждении приблизительно до -10°C (способ Б) или просто при комнатной температуре (способ В). Выделение азогидразинов из реакционных смесей осуществляется высаливанием щелочью или экстракцией пентаном с последующей перегонкой в вакууме при температурах до $75-85^\circ\text{C}$, причем выходы составляют 20-50%.

Перечисленными методами в настоящее время синтезированы девять нижеследующих азогидразинов [4]:

	R	R'	R''	Метод
Ia	C ₂ H ₅	CH ₃	(CH ₃) ₂	Б
Iб	C ₂ H ₅	CH ₃	(C ₂ H ₅) ₂	А,Б,В
Iв	C ₂ H ₅	CH ₃	(<i>изо</i> -C ₃ H ₇) ₂	Б,В
Iг	C ₂ H ₅	CH ₃	(CH ₂) ₅	В
Id	C ₂ H ₅	CH ₃	(CH ₂) ₆	В
Ie	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	(CH ₃) ₂	Б
Iж	C ₂ H ₅	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	(CH ₃) ₂	Б
Iз	C ₂ H ₅	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	(C ₂ H ₅) ₂	В
Iи	C ₄ H ₉	CH ₃	(CH ₃) ₂	В

2. ФИЗИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ, СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ

Табл.5 содержит физико-химическую характеристику всех известных азогидразинов, которые представляют собой зеленовато-желтые жидкости с характерным запахом и низкими температурами замерзания. Простейший представитель (Ia) смешивается с водой во всех отношениях, но растворимость в воде (и растворимость воды в азогидразинах) резко уменьшается увеличением молекулярной массы. С органическими растворителями (эфиром, ароматическими углеводородами и парафинами, спиртами, галогенпроизводными) вещества (I а-и) смешиваются во всех отношениях.

Оптические константы подтверждают структуру (I), причем спектральные данные свидетельствуют о весьма важной особенности строения азогидразинов, заключающейся в наличии внутримолекулярной водородной связи, стабилизирующей эти молекулы и уменьшающей склонность к разложению с выделением азота.

ИК-спектры азогидразинов содержат характеристическую полосу валентных колебаний связи N—H в области 3220–3255 см⁻¹, пониженная частота которой указывает на образование водородной связи (рис. 6.1). На примере соединения

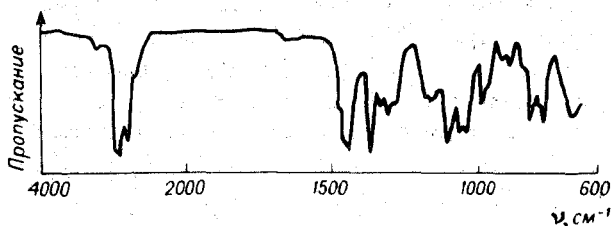
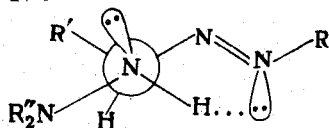


Рис. 6.1. ИК-спектр соединения Iб.

(Iб) было показано, что при переходе от чистого азогидразина к его 20 и 5% растворам с CCl_4 не меняется положение полосы N—H колебаний и не наблюдается появление новых полос, т.е. водородная связь является внутримолекулярной. Можно допустить, что возникает она за счет неподеленной пары N^1 .



Тогда из рассмотрения стерических взаимодействий в возникающем цикле видно, что увеличение объема группы NR_2'' должно приводить к ослаблению водородной связи, т.е. к увеличению $\nu(\text{N—H})$. В полном соответствии с этим для азогидразинов с $\text{R}''=\text{CH}_3$ $\nu(\text{N—H})$ лежит в интервале $3223\text{--}3229\text{ см}^{-1}$, а при переходе к большим заместителям увеличивается до $3240\text{--}3256\text{ см}^{-1}$ симбатно размерам заместителя.

В спектрах комбинационного рассеяния света положение полосы колебаний N—H в сравнении с ИК-спектрами почти не меняется. *Транс*-группировка N=N , в ИК-спектрах неактивная, дает в спектрах КРС полосу валентных колебаний умеренной интенсивности при 1560 см^{-1} . Частота ее слегка понижена в сравнении с частотами валентных колебаний связи N=N в азоалканах, что, возможно, также связано с существованием внутримолекулярной водородной связи.

УФ-спектры азогидразинов (I) имеют полосу $n \rightarrow \pi^*$ -перехода небольшой интенсивности в области $362\text{--}370\text{ нм}$, характерную для связи N=N в *транс*-конфигурации, положение и интенсивность которой мало меняется в разных растворителях (рис. 6.2). В сравнении с азоалканами и азо-

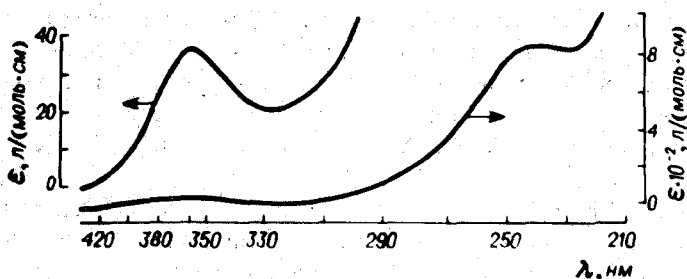


Рис. 6.2. Типичный электронный спектр геминального азогидразина Iб (табл. 5).

Физические константы геминальных азо

№	3,4-Дигидро- формазан	Т.кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	ρ_4^{20}	n_D^{20}
Ia	3,5,5 -Триметил- 1-этил -	44,5-45,0 (9)	-78	0,8556	1,4319
Iб	3-Метил-1,5,5- триэтил -	50,2-50,7 (5)	-38	0,8516	1,4361
Iв	3-Метил-1- этил- 5,5-диизопропил -	74,1-74,5 (6)	-15	0,8564	1,4427
Iг	3-Метил-1-этил- 5,5-пентаметилеи- н -	82,4-82,5 (4)	-24	0,9191	1,4659
Id	3-Метил-1-этил- 5,5-гексаметилен- н -	43,9 (0,3)	-	0,9286	1,4724
Ie	5,5-Диметил-1- этил-3-пропил -	71,9-72,1 (8)	-	0,8523	1,4374
Iж	5,5-Диметил-1- этил-3-изопропил -	74,4(18)- 75,3(19,5)	-28	0,8491	1,4353
Iз	1,5,5-Триэтил-3- изопропил -	71,5-72,3 (3)	-33	0,8484	1,4421
Iи	3,5,5-Триметил- 1-бутил -	77,0-77,4 (13)	-	0,8534	1,4387

спиртами наблюдается батохромный сдвиг максимума поглощения на ~ 10 нм, сопровождающийся увеличением экстинкции в 2-3 раза против обычного для этой группировки, $\epsilon \sim 14-17$. Наблюдаемые эффекты могут быть обусловлены частичным снятием запрета с $n \rightarrow \pi^*$ -перехода вследствие нарушения симметрии верхней занятой n_+ орбитали за счет участия неподеленной пары атома N^1 в образовании водородной связи. На присутствие алкилзамещенной гидразинной группировки указывает плечо $n \rightarrow \sigma^*$ -перехода в области 240 нм ($\epsilon \sim 10^3$).

Спектры ПМР (табл. 6, рис. 6.3). Характерным для азогидразинов является слабополюный уширенный мультиплет метинового протона при C^3 , расположенный в области $\delta = 4+4,5$ м.д. Помимо обычного расщепления за счет взаимо-

n_C^{20}	Δ_{FC}	ω_{FCD}	MR_D		УФ- спектр $\lambda_{\max}$ нм(ε) в эта- ноле	ИК- спектр $\nu(N-H)$, cm^{-1}
			найд.	выч.		
1,4291	97,6	22,6	43,71	43,43	362 (30)	3229
1,4334	96,1	22,0	52,90	52,75	363 (41)	3241
1,4397	95,3	21,5	61,94	62,04	367 (46,5)	3256
1,4630	103,9	22,3	55,52	55,34	370 (34)	3245
1,4694	105,1	22,2	59,84	59,99	369 (38)	3240
1,4347	96,1	22,0	52,98	52,75	362 (37)	3223
1,4325	96,2	22,0	52,98	52,75	370 (50)	3223
1,4393	98,8	22,0	62,42	62,04	370 (34)	3250
1,4359	97,6	22,2	53,06	52,75	365 (32)	3224

действия с α -протонами радикала R' почти во всех соединениях с $R''=CH_3$ наблюдается дополнительное увеличение мультиплетности на единицу вследствие спин-спинового

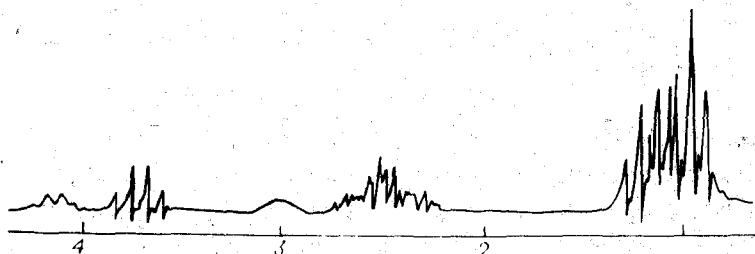


Рис. 6.3. Спектр ПМР соединения 1б (табл. 5).

Таблица 6

Спектры ПМР азогидразинов (I а-и)
 δ , м.д. J, Гц)

Со- еди- нение	R	R'	R''	C ³ H	NH
Ia	1,25 т ^{3x} 3,73 кв (7,4)	1,08 д (6,5)	2,32 с	4,20 Квинтет (6,5)	2,90 д (6,5)
Iб	1,13 т 3,67 кв (7,3)	1,14 д (6,4)	-	4,34 кв (6,4)	3,01 с
Iв	1,08 т 3,63 кв (7,4)	1,07 д (6,5)	-	4,21 кв (6,5)	2,95 с
Iг	1,19 т 3,74 кв (7,5)	1,20 д (6,7)	2,60 м(4Н) 1,49 м(6Н)	4,50 кв (6,7)	3,13 с
Ид	1,16 т 3,72 кв (7,4)	1,18 д (6,5)	2,82 м(4Н) 1,47 м(8Н)	4,46 кв (6,5)	3,38 с
Ie	1,14 т 3,69 кв (7,3)	Мульти- плеты 0,7- 0,98CH ₃ 1,1-1,78 (CH ₂) ₂	2,25 с	4,33 кв (6,5)	2,95 д (6,5)
Iж	1,20 т 3,77 кв (7,4)	-	2,26 с	4,16 т (6,8)	3,08 д (6,8)
Iз	1,15 т 3,66 кв (7,4)	-	-	4,02 д (6,3)	2,98 с
Iи	0,85- 1,90 м 3,69 т (7,2)	1,08 д (6,6)	2,31 с	4,18 кв (6,6)	2,93 с

* Для соединения (Iж) R'-CH-NH- система A₃B₃MXR, δ_A 0,90 д, δ_B 0,99 д, δ_M 2,0 октет, $J_{AM} \approx J_{MX} \approx J_{BM} \approx 6,8$ Гц, $J_{AB} \sim 0$. В соединении (Iз) RCH - система A₃B₃MX, δ_A 0,86 д, δ_B 0,98 д, δ_M 1,93 октет, $J_{AM} \approx J_{BM} \approx 6,8$ Гц, $J_{MX} \approx 6,3$ Гц, $J_{AB} \sim 0$.

взаимодействия N^4-H с J близкой к $J(NCHN)$. Протон N^4-H соответственно дает в спектре дублет. Проявление этого спин-спинового взаимодействия говорит о медленном в шкале времени ПМР-обмене протонов группы $N-H$, обусловленном, вероятно, участием этого протона во внутримолекулярной водородной связи. Размытый сигнал NH расположен в довольно узком интервале δ 2,90-3,38 м.д. Протоны радикала при N^1 поглощают в обычных для азоалканов и азоспиртов областях, в частности для α -метиленовых протонов типичны значения $\delta = 3,63 \pm 3,77$ м.д.

При переходе от бензола к CCl_4 мультиплет C^3-H сдвигается на $\sim 0,2$ м.д. в сильное поле, а сигнал α -углеродных протонов заместителя при N^1 - на 0,03-0,05 м.д. в слабое поле.

Наличие асимметрического углеродного атома C^3 приводит к появлению диастереотопных протонов и групп, неэквивалентность которых в ряде случаев проявляется в спектрах ПМР (см. табл. 6). Любопытно, однако, что в то время, как диастереотопные протоны или группы в заместителях при N^5 заметно неэквивалентны в спектрах ПМР, для α -метиленовых протонов заместителя при N^1 , также диастереотопных, лишь в спектре соединения (Iв) удалось заметить слабое дополнительное расщепление, которое можно отнести на счет их неэквивалентности [3].

В спектрах гетероциклических азогидразинов (Iг) и (Iд) почти все сигналы претерпевают слабопольный сдвиг в сравнении со спектрами ациклических аналогов, особенно заметный для наиболее близких к гетероциклу NH - и C^3H -протонов.

Масс-спектры азогидразинов [4] (рис. 6.4) характеризуются отсутствием молекулярных ионов даже при низких энергиях электронного пучка (12 эВ), наиболее тяжелые ионы отвечают по составу протонированным дизамещенным

^{**} В соединении (Iб) - система ABX_3 , δ_A 2,50, δ_B 2,37, δ_X 0,96 т, J_{BX} 6,6 Гц, J_{AB} -12,2 Гц, J_{AX} 7,3 Гц. Для соединения (Iв) - система A_2B_2X , δ_A 0,85 д, δ_B 0,88 д, δ_X 2,90 септет, $J_{AX} \approx J_{BX} = 6,6$ Гц, J_{AB} 0. В случае соединения (Iи) наблюдается спектр ABX_3 , δ_A 2,48, δ_B 2,31, δ_X 0,94 т, J_{AX} 7,2 Гц, J_{BX} 6,8 Гц, J_{AB} -12,2 Гц.

^{3*} Раствор в CCl_4 .

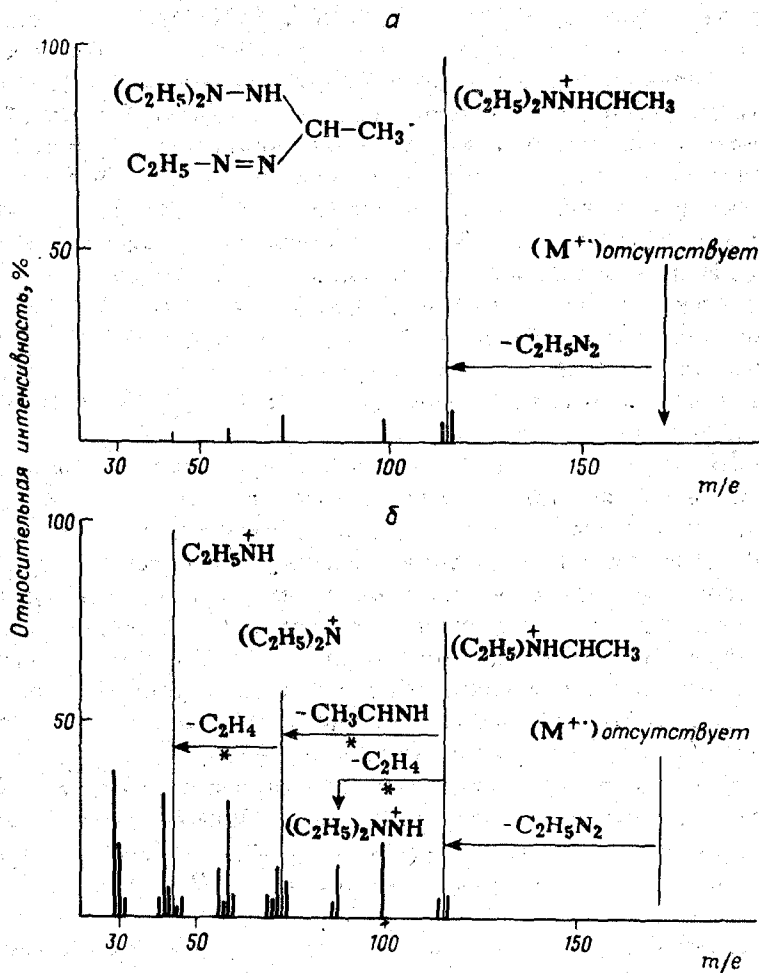


Рис. 6.4. Масс-спектры соединения Iб (табл.5) при 12 эВ (а) и 70 эВ (б).

гидразонам $[R'_2NNHCHR']^+$. При 12 эВ на долю этих ионов приходится более 80% полного ионного тока. Таким образом, одним из направлений распада молекулярных ионов $(I)^+$ является отщепление алкилдимидного фрагмента $R-N=N$, которое сходно с рассматриваемыми ниже процессами разложения азогидразинов при нагревании и действии кислот. От продуктов разложения - дизамещенных гидразонов $R'_2N-N=CHR'$ азогидразины отличает присутствие в масс-спектрах ионов $[R'_2NNH]^+$, являющихся в случае R' -изо- C_3H_7 (I ж, э)

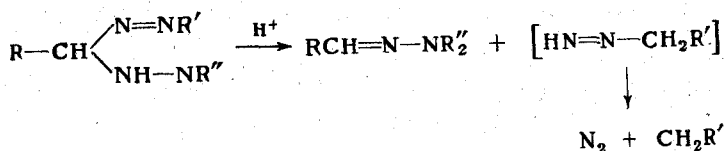
одними из самых интенсивных в спектре. Их образование можно отнести за счет потери ионом $[R_2''NNHCHR']^+$ фрагмента RCH (возможно, в виде элефина), что подтверждается наличием соответствующих метастабильных ионов. Для ионов $[R_2''NNHCHR']^+$ характерно также и другое направление распада — с разрывом связи N-N и образованием ионов $[R_2N]^+$ и далее, если $R''=C_2H_5$, $изо-C_3H_7$, ионов $[R'NH]^+$. Совокупность перечисленных ионов весьма характерна для масс-спектров азогидразинов, что позволяет отличать их от других азотсодержащих органических соединений.

3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Чистые и тщательно высушенные азогидразины могут храниться запаянными в ампулы довольно продолжительное время и не разлагаются при кратковременном нагревании даже до $150^\circ C$. Однако обычно в лабораторных условиях наблюдается их медленное разложение с выделением газа (азот, углеводороды) и образованием дизамещенных гидразонов.

Скорость распада быстро растет с повышением температуры, поэтому выделение азогидразинов из реакционных смесей перегонкой сопровождается частичным, а иногда и полным разложением продукта, вследствие чего даже в свежеперегнанных препаратах (I), по данным ПМР и ГЖХ, обычно присутствует 1-2% дизамещенных гидразонов:

Разложение азогидразинов во многом напоминает поведение их ближайших аналогов — *гем*-азоспиртов [5], также медленно разлагающихся уже при $18-25^\circ C$. Можно предположить, что процесс идет через промежуточное образование нестабильных монозамещенных диазенов $R-N=N-H$, распадающихся далее до соответствующих углеводородов и азота:



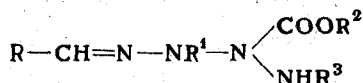
Весьма характерной особенностью *гем*-азогидразинов, резко отличающей их от азосоединений и гидразинов, является отношение к действию кислот. Даже разбавленные (0,1 н. растворы) минеральные кислоты уже на холоду быстро разлагают азогидразины с выделением газа (азот, углеводороды) и образованием дизамещенных гидразонов. По-видимому, протонированные азогидразины вообще неспособны к сущест-

вованию. Восстановительные свойства в ряду азогидразинов выражены слабее, чем у ди- и триалкилгидразинов. Так, азогидразины на холоду не окисляются окисью ртути, медленно восстанавливают аммиачный раствор азотнокислого серебра с образованием серебряного зеркала и серого осадка, лишь при нагревании до кипения реагируют с Фелинговой жидкостью с образованием бурого осадка.

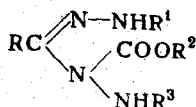
С водными растворами солей двухвалентной меди соединения (I) в первый момент дают глубокое красное окрашивание, но постепенное разложение, сопровождающееся выделением газа (азот, углеводороды), приводит к исчезновению первоначального цвета. С раствором сулемы выпадают белые, медленно сереющие осадки. При действии кислых спиртовых растворов 2,4-динитрофенилгидразина азогидразины быстро разлагаются также с выделением газа и образованием 2,4-динитрофенилгидразонов альдегидов, причем в случае $R \neq R'CH_2$ (I е-и) наряду с гидразоном альдегида $R'CHO$ получается до 30% 2,4-динитрофенилгидразона альдегида, соответствующего радикалу R. По аналогии с разложением азоспиртов этот факт можно объяснить промежуточным образованием монозамещенного диазена, который далее параллельно с распадом может изомеризоваться в гидразон.

4. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АЗОГИДРАЗИНОВ

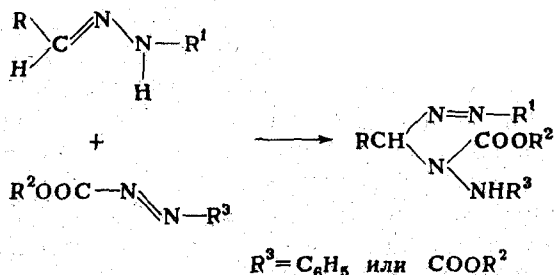
Азогидразины ароматического ряда пока не описаны, но известны их производные, образующиеся при взаимодействии фенилгидразонов альдегидов с эфирами азиδοкарбонов и фенилкарбоновой кислот. Аддукты эти получены давно [6], но им приписывалась сначала структура производных тетразанов



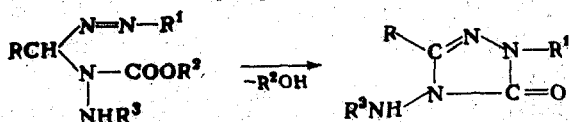
затем — структура гидразидинов [7]



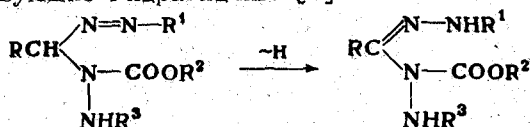
и только в 1964 г. было доказано, что они имеют азогидразинное строение [8]:



Свойства этих бифункциональных ароматических производных существенно отличаются от свойств алифатических азогидразинов [9]. При действии кислот или щелочей (а некоторые уже при нагревании) аддукты эфиров азокарбоновых кислот циклизуются с отщеплением спирта и превращаются в аминокпроизводные дигидротриазолона:

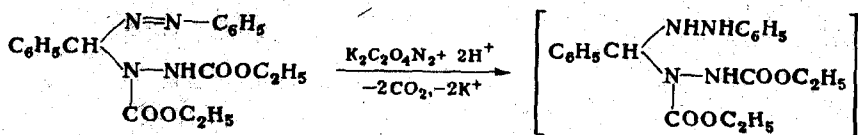


Промежуточной стадией такой внутримолекулярной конденсации является изомеризация карбалкоксиязогидразинов в соответствующие гидразидины [9]

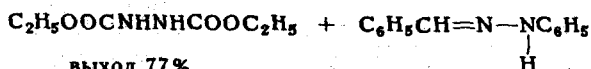


Весьма лабильные карбалкоксиягидразины удалось выделить при обработке карбалкоксиязогидразинов пиридином. При действии кислот и щелочей, при плавлении, а иногда просто при нагревании в инертном растворителе, они переходят в дигидротриазолоны.

Попытка селективного гидрирования карбалкоксиязогидразинов по связи $\text{N}=\text{N}$ диимином привела лишь к продуктам деструкции предполагаемого геминального бисгидразина:



α -Бензолазо(N, N' -дикарбэтоксигидразино) толуол



выход 77%

Производные азогидразинов получены также из диэтилового эфира азодикарбоновой кислоты и фенилгидразонов пропилового, масляного, изомасляного альдегидов, ацетона, циклопентанона и циклогексанона [10]. Кроме карбалкоксипроизводных ароматических азогидразинов в настоящее время известно дибензоильное производное, полученное присоединением фенилгидразона бензальдегида к азодибензоилу [9].

Какие-либо другие производные азогидразинов до сих пор неизвестны. Катион 5,5-диметил-1,2-дигидроформазаниа (1+) фигурировал в схеме, объясняющей разложение 1,1-диметилдiazенибромидов в водных растворах (см. стр. 179).

ЛИТЕРАТУРА

1. Иоффе Б.В., Чернышев В.А. ДАН СССР, 1974, т. 214, с. 336-339, Чернышев В.А., Автореф. канд. дисс. Л., ЛГУ. 1976.
2. Иоффе Б.В., Кузнецов М.А. ДАН СССР, 1974, т. 214, с. 576-579; Кузнецов М.А. Автореф. канд. дисс. Л., ЛГУ. 1974.
3. Иоффе Б.В., Кузнецова Л.М., Кузнецова М.А. ДАН СССР, 1976, т. 227, с. 1120-1123.
4. Иоффе Б.В., Кузнецов М.А., Чернышев В.А. и др. ЖОрХ, 1976, т. 12, с. 2273-2281.
5. Büttner G., Hünig S. Chem.Ber., 1971, Bd. 104, S. 1088-1103.
6. Busch M. u. Mitarbb. Ber., 1916, Bd. 49, S. 2345-2358., 1923, Bd. 56, S. 1600-1612.
7. Gillis B.T., Daniher F.A. J.Org.Chem., 1962, v. 27, p. 4001-4003.
8. Fahr E., Rupp H.D. Angew.Chem., 1964, Bd. 76, S. 684., Fahr E., Rind H. Angew.Chem., 1966, Bd. 78, S. 376-388.
9. Fahr E., Rupp H.D. Lieb.Ann., 1968, Bd. 712, S. 93-99; 100-106.
10. Pentimalli L., Rozzini S. Ann.Chimica, 1965, v. 55, p. 441; РЖХим, 1966, N 12, Ж 207.

**ОСНОВНЫЕ МОНОГРАФИИ, СПРАВОЧНЫЕ ИЗДАНИЯ И ОБЗОРЫ
ПО ХИМИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРАЗИНА**

Греков А.П. Органическая химия гидразина. Киев, "Техника", 1966. 235 с.

Греков А.П., Сухорукова С.А. Полимеры на основе гидразина. Киев, "Наукова думка", 1976. 215 с.

Зеленин К.Н., Иоффе Б.В. Щелочное расщепление четвертичных пиразолиниевых солей и их аналогов. Вестн. ЛГУ, 1968, № 16, с. 159-166.

Иоффе Б.В., Кузнецов М.А. N-нитрены, Усп. хим., 1972, т. 41, с. 241-271.

Карцева Л.А. Перегруппировки производных гидразина с миграцией заместителя к соседнему атому азота. В кн.: Современные проблемы органической химии. Вып. 3. Л., Изд. ЛГУ, 1974, с. 113-124.

Китаев Ю.П. (ред.) Химия гидразонов. М., "Наука", 1977. 208 с.

Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны. М., "Наука", 1974. 415 с.

Колла В.Э., Бердинский И.С. Фармакология и химия производных гидразина. Йошкар-Ола, Марийское книжное изд., 1976. 264 с.

Кост А.Н., Голубева Г.А. Исследования в области химии производных гидразина. В кн.: Проблемы органической химии. М., Изд. МГУ, 1970. с. 201-216.

Кост А.Н., Грандберг И.И. Альдазины и кетазины. Усп. хим., 1959, т. 28, с. 921-947.

Кост А.Н., Ершов В.В. Синтез и свойства пиразолинов. Усп. хим., 1958, т. 27, с. 431-458.

Кост А.Н., Сагитуллин Р.С. Моноалкилгидразины. Усп. хим., 1964, т. 33, с. 361-395.

Машковский М.Д. Биохимическая фармакология и роль в лечении психических заболеваний производных гидразина. Журн. ВХО, 1964, т. 9, с. 433-437.

Наумов Ю.А., Грандберг И.И. Перегруппировки, протекающие с разрывом N—N и N—O связей и образовани-

ем нитрильной группы. Усп. хим., 1966, т. 35, с. 21-42.

Овербергер Ч. Дж., Анселм Ж.-П., Ломбардино Дж. Г. Органические соединения со связями азот-азот. Пер. с англ. Под ред. и с дополн. Б.В. Иоффе. Л., "Химия", 1970 124 с.

Чернышев В.А. Химия формазанов. В кн.: Современные проблемы органической химии. Вып. 5. Л., Изд. ЛГУ, 1976, с. 136-163.

Шевченко С.М. Стереохимия насыщенных производных гидразина. В кн.: Современные проблемы органической химии. Вып. 6. Л., Изд. ЛГУ, 1978.

Шмитц Э. Трехчленные циклы с двумя гетероатомами. Пер. с нем. Под ред. И.К. Коробицкой. М., "Мир", 1970, с. 105-170 (диазиридины).

Якимович С.И., Хрусталева В.А. Таутомерия азотистых производных β -дикарбонильных соединений. В кн.: Реакционная способность и механизмы реакций органических соединений. Вып. 2. Л., Изд. ЛГУ, 1974, с. 239-266

[большая часть обзора посвящена таутомерии энгидразин $\rightleftharpoons$ энгидразон].

Brown E.V., Caglioti R., Paolucci G., Suckrow W. Hydrazine und Hydrazone. In Methodicum (Gesamtherausgeber F.Korte), Bd. 6, C-N-Verbindungen. Stuttgart, Georg Thieme Verlag, 1974. S. 75-131.

Coispeau G., Elguero J. Reaction des hydrazines avec les composés difonctionnels-1,3. Synthèse des dérivés du pyrazole. Bull.soc.chim. France, 1970, p. 2717-2736.

Elguero J., Marzin C. N-Heteroiminium Salts. In: Böhme H., Viehe H.G. Eds. Iminium Salts in Organic Chemistry. Part 1. Wiley, N. Y., 1976, p. 533-587. (Гидразониевые и азиниевые соли).

Ender S. Arylhydrazine und Arylhydrazone. Aromatische Hydrazoverbindungen, Tri- und Tetra-arylhydrazine. In: Houben-Weil Methoden der organischen Chemie. 4 Aufl. Bd. 10. Teil 2. Stuttgart, Georg Thieme Verlag, 1967, S. 169-756.

Evans R.F., Phil D. Recent Advances in the Organic Chemistry of Hydrazine. Rev. Pure Appl. Chem., 1962. v. 12, p. 146-164.

Katyal M., Dutt Y. Analytical Application of Hydrazones. "Talanta", 1975, v. 22, p. 151-166.

Kolbach D., Korunčev D. Azine. In Houben-Weil Methoden der organischen Chemie. 4 Aufl. Bd. 10. Theil 2. Stuttgart, Georg Thieme Verlag, 1967, S. 85-122.

Kauffmann Th. Reaktionen des Natriumhydrazids mit organischen Verbindungen. In: Neuere Methoden der präparativen Organischen Chemie (Herausgeg. von W. Foerst). Bd. 4, S. 62-87.

Müller E. Aliphatische Hydrazine und Hydrazoverbindungen. Di-, Tri und Tetraacylhydrazine. Aliphatische Triazene und Tetrazene. In Houben-Weil Methoden der Organischen Chemie. 4 Aufl. Bd. 10. Teil 2. Stuttgart, Georg Thieme Verlag, 1967, S. 1-71, 123-168, 823-832.

Neilson D.G., Roger R., Heatlie J.W.M. e.a. The Chemistry of Amidrazones Chem. Rev., 1970, v. 70, p. 151-166.

Patai S. (Ed.) The Chemistry of Hydrazo, Azo and Azoxy Groups. L.- N. Y., John Wiley, 1975. 1200 p.

Paulsen H., Stoyl D. The Chemistry of Hydrazides. In: J. Zabicky. The Chemistry of Amides. L.-N. Y., John Wiley, 1970, p. 515-600.

Raphaelian L.A. Hydrazine and its derivatives. Kirk-Othmer Encycl.Chem. Technol. 2 nd Ed. V. 11, 1966, p. 164-196.

Sisler H.H., Omietanski G.M., Rudner B. The Chemistry of Quaternized Hydrazine Compounds. Chem.Rev., 1957, v. 57, p. 1021-1047.

Strank W.G. Preparation and properties of unsymmetrical dimethylhydrazine. Chem. Engng. Prog., 1958, v. 54, p. 45-48.

Wharton J.T. Hydrazine. Birmingham Univ. Chem. Engr., 1962, v. 13, p. 45-53.

White E.H., Roswell D.F. The Chemiluminescence of Inorganic Hydrazides. Accounts Chem. Res., 1970, v. 3, p. 54-62.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
ГЛАВА ПЕРВАЯ. Структура производных гидразина . .	7
1. Экспериментальные значения структурных параметров производных гидразина	8
2. Данные квантовохимических расчетов	10
3. Природа барьеров вращения и инверсии в производных гидразина	18
4. Методы конформационного анализа производных гидразина	21
5. Конформация насыщенных производных гидразина	23
6. Динамическая стереохимия производных гидразина	29
7. $p-\pi$ -Сопряжение	35
8. $\pi-\pi$ -Сопряжение. Строение азинов	38
Литература	40
ГЛАВА ВТОРАЯ. Алифатические гидразины	46
1. Номенклатура и общая характеристика	46
2. Предельные гидразины	49
2.1. Физико-химические константы, спектры и основность	49
2.2. Методы синтеза	58
2.2.1. Синтез гидразинов из хлораминнов и аминов	58
2.2.2. Алкилирование гидразина и его производных	59
2.2.3. Восстановление соединений со связью азот - азот	61
2.3. Химические свойства предельных гидразинов	65
2.3.1. Окисление	66
2.3.2. Нитрозирование	68
2.3.3. Реакции с карбонильными соединениями	70

2.3.4. Реакции гидразинов с гидразонами..	75
3. Непредельные гидразины	76
3.1. Аллил- и кротилгидразины	76
3.2. Енгидразины	77
3.2.1. Синтез енгидразинов	80
3.2.2. Физические и химические свойства енгидразинов	83
3.3. Ацетиленовые гидразины	86
Литература	88
ГЛАВА ТРЕТЬЯ. Аминонитрены	95
1. Общие сведения	95
1.1. Терминология	95
1.2. Историческая справка	96
1.3. Структура аминонитренов по данным кван- товохимических расчетов	99
2. Методы генерации аминонитренов	102
2.1. Образование аминонитренов в реакциях окис- ления	103
2.2. Действие оснований на 1,1-дизамещенные соли диазения	106
2.3. Разложение гидразидов сульфокислот и их производных	107
2.4. Восстановление нитрозаминов	109
2.5. Разложение аддуктов аминонитренов	110
2.6. Реакция тозилазида с гидразидами лития..	111
2.7. Реакция соли Анджели со вторичными ами- нами	112
2.8. Действие дифторамина на амины и гидразо- ны	113
3. Реакции аминонитренов	114
3.1. Общая характеристика реакционной способ- ности аминонитренов	114
3.2. Разложение аминонитренов	117
3.3. Перегруппировки аминонитренов	126
3.4. Реакции аминонитренов с исходными соеди- нениями. Образование тетразенов	132
3.5. Присоединение по кратным связям	134
3.6. Реакция аминонитренов с гидразонами	138
3.7. Реакции аминонитренов с сульфоксидами, сульфидами и тозилазидом	138
Литература	140
ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ. Соли диазения	146
1. Номенклатура, строение и спектральные свой- ства	146

2. Способы получения солей диазения	153
2.1. Окисление производных гидразина	153
2.2. Алкилирование азосоединений и нитрозаминов	155
3. Реакции солей диазения	158
3.1. Кислотные свойства катионов диазения	158
3.2. Реакции разложения. Гидролиз и гидролиз катионов диазения	163
3.3. Восстановление солей диазения	165
3.4. Реакции солей диазения, идущие через азометинимины	167
3.5. Реакции с олефинами	173
3.6. Катионы диазения в роли диенофилов	178
3.7. Диазениевые катионы в реакциях сочетания	179
Литература	179
ГЛАВА ПЯТАЯ. Функционально замещенные гидразины	183
1. Вицинальные гидразиноспирты, гидразинотриолы и гидразиоамины	183
2. Кольчато-цепная таутомерия замещенных гидразонов	187
3. Функционально замещенные энгидразины	193
3.1. Методы получения	193
3.2. Таутомерия гидразон $\rightleftharpoons$ энгидразин	196
3.3. Реакции энгидразинов	200
Литература	201
ГЛАВА ШЕСТАЯ. Геминальные азогидразины	206
1. Получение	207
2. Физические константы, спектры и строение	208
3. Химические свойства	215
4. Функциональные производные ароматических азогидразинов	216
Литература	218
Основные монографии, справочные издания и обзоры по химии органических производных гидразина	219

Борис Вениаминович Иоффе
Михаил Анатольевич Кузнецов
Анатолий Алексеевич Потехин

ХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРАЗИНА

Редактор Л.Б. Мясникова
Техн. редактор Е.Н. Ненарокова
Корректор Т.И. Васина
ИБ № 381

Подписано в печать 24.X.1977г. М-13597
Формат 60х90¹/₁₆. Бумага типограф. № 2.
Печать ротап rint. Усл. печ. л. 14
Уч.-изд. л. 12,81. Тираж 1585. экз. Заказ № 903.
Цена 1 руб. 90 коп. Изд. № 1157.

Издательство "Химия", Ленинградское отделение,
191186, Ленинград, Д-186. Невский пр., 28

Тульская типография Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. г. Тула, проспект Ленина, 109.

Замеченные опечатки

Стр.	Строки	Напечатано	Должно быть
83	10 сверху	Пропущена схема реакции	Схема находится на стр.189 строки 5 и 6 сверху
180	5 и 6 сверху	Ошибочно помещена схема реакции со стр.83. Должна быть схема: $ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{NOCH}_3 \\ \text{CH}_3\text{SO}_4 \end{array} + \text{C}_5\text{H}_5\text{Na} \rightarrow $ $ \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{N}=\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{SO}_4\text{Na} + \text{CH}_3\text{OH} $	