

УДК 546.17.172.6-36+547.233.2'235.2'288.3

ХИМИЯ

Б. В. ИОФФЕ, В. А. ЧЕРНЫШЕВ

## О РЕАКЦИИ СОЛИ АНДЖЕЛИ С ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 5 IX 1973)

В связи с повышенным интересом, проявляемым к аминонитренам — реакционноспособным электронейтральным промежуточным частицам  $RR'N-N \leftrightarrow RR'\dot{N}=\dot{N}$ , играющим существенную роль в химии соединений со связями азот — азот (см. обзоры <sup>(1-3)</sup>), заслуживает более детального изучения реакция нитрогидроксиламината натрия  $Na_2N_2O_3$  (соли Анджели) с аминами, осуществленная еще в начале нашего века <sup>(4-7)</sup>. Уже в предварительном сообщении Анджели <sup>(4)</sup> предполагалось промежуточное

возникновение нитроксила  $HNO$ , а затем — частиц  $\begin{matrix} R \\ \diagup \\ N-N \\ \diagdown \\ R' \end{matrix}$  (по современной терминологии — аминонитренов), димеризацией которых объяснялось образование тетразенов как главных продуктов взаимодействия нитрогидроксиламината натрия с вторичными аминами. Более подробно были описаны продукты реакции с пиперидином <sup>(5, 6)</sup>; реакции с конином, диэтил- и диметиламином характеризуются как вполне аналогичные без описания эксперимента <sup>(5-7)</sup>. Несмотря на бедность имевшихся экспериментальных данных, Анджели полагал, что образование тетразенов из  $Na_2N_2O_3$  и вторичных аминов можно будет использовать как характерную для последних качественную пробу, подобную предложенной им же известной реакции на альдегиды.

Для подтверждения предположения о промежуточном образовании аминонитренов из соли Анджели, Лемал и Рейв <sup>(8)</sup> исследовали взаимодействие ее с четырьмя вторичными аминами разных гомологических рядов, подобранными с таким расчетом, чтобы соответствующие аминонитрены резко различались по реакционной способности (дибензиламин, пирролидин, морфолин и пиперидин). Сравнение продуктов этой серии реакций с продуктами щелочного расщепления, имеющих аналогичные заместители гидразидов арилсульфокислот (проходящего через стадию образования аминонитренов), по мнению Лемала и Рейва <sup>(8)</sup>, почти не оставляет сомнений в генерации аминонитренов из соли Анджели и вторичных аминов. Дезаминирование  $\Delta^3$ -пирролинов солью Анджели с образованием диеновых углеводов также трактовалось как разложение промежуточных аминонитренов <sup>(9)</sup>. Однако, по современным данным, для диалкиламинонитренов весьма характерно превращение в моноалкилгидразоны («диазен-гидразонная перегруппировка» <sup>(10, 11)</sup>), а также — в диалкилгидразоны <sup>(12)</sup>. Ни в одной из работ по реакции соли Анджели с аминами не содержится упоминаний о гидразонах, что плохо согласуется с предположением об аминонитренном механизме и свидетельствует о необходимости более тщательного анализа реакционных смесей.

Нами был осуществлен газохроматографический анализ \* продуктов

\* На хроматографе «Цвет-3» с программированием температуры от 60 до 140° (6 град/мин) в токе азота 30 мл/мин. Детектор ионизационно-пламенный, колонка стеклянная 2 м × 3 мм, наполненная хромосорбом W (60–80 меш) с 15% смешанной жидкой фазы (73% аписона L 21,5% трипропионитриламина, 5% карбовакса 20 M и 0,5% полиэтиленполиамины). Интегратор Такеда Рикен 2214, внутренний стандарт — нонан. Нормировочные коэффициенты установлены анализом искусственных смесей определяемых компонентов.

взаимодействия эквимолекулярных количеств соли Анджели и солянокислого диэтиламина в концентрированных водных растворах. При нагревании до 50° в течение 4 час. наблюдается расслоение и выделение газа (2,8 л/моль соли — азот с примесью закиси азота, этилена и этана). Анализ подвергалась высоленная и высушенная щелочью смесь органических веществ, состоявшая из не вступившего в реакцию диэтиламина (до 45 вес. %) и четырех главных продуктов реакции. Два из них были отождествлены с подлинными препаратами ожидаемых гидразонов: этилгидразона ацетальдегида (выход 14% от теоретического, считая на вступивший в реакцию амин) и диэтилгидразона ацетальдегида (выход 4%). Обнаружение в реакционных смесях этих гидразонов снимает отмеченное выше несоответствие с гипотезой промежуточного образования аминонитренов при взаимодействии соли Анджели и вторичных аминов. Основным продуктом реакции, однако, оказался совсем не тетразен (вопреки мнению Анджели), а заметно отличающееся от него по времени удерживания вещество, которое не удалось идентифицировать ни с одним из известных

Таблица 1

Физико-химические константы основного продукта взаимодействия соли Анджели с диэтиламином  $C_8H_{20}N_4$  и тетраэтилтетразена

| Константы                          | $C_8H_{20}N_4$ | Тетраэтилтетразен * |
|------------------------------------|----------------|---------------------|
| Т. кип., °C                        | 67,5 (8 мм)    | 87,5 (19 мм)        |
| $d_4^{20}$                         | 0,8517         | 0,8700              |
| $n_D^{20}$                         | 1,4358         | 1,4635              |
| $n_C^{20}$                         | 1,4331         | 1,4591              |
| $(n_F^{20} - n_C^{20}) \cdot 10^4$ | 94,8           | 162,0               |
| $\omega_{FCD}$                     | 21,8           | 34,9                |
| $MR_D$ { найдено                   | 52,89          | 54,57               |
| { вычислено **                     | 52,75 ***      | 53,08               |
| У.-ф.: $\lambda_{max}$ , (ε)       | 360 (40)       | 285 (8160) (13)     |
|                                    | 239 (860)      |                     |

\* Препарат приготовлен М. А. Кузнецовым действием щелочи на концентрированный кислый раствор диэтилдiazенибромиди и очищен перегонкой на колонке.

\*\* По связевым рефракциям Фогеля.

\*\*\* Для структуры азогидразина.

продуктов превращений аминонитренов. Соединение это, образующееся с выходом 39%, было выделено нами из реакционной смеси тщательной разгонкой на вакуумной колонке эффективностью 12 т. т. и оказалось зеленовато-желтой, своеобразно пахнущей подвижной жидкостью состава  $C_8H_{20}N_4$ , изомерной тетраэтилтетразену  $(C_2H_5)_2NN=NN(C_2H_5)_2$ , но резко отличающейся от него по свойствам. Сопоставление приведенных в табл. 1 физико-химических констант показывает, что Анджели не совершил бы ошибки и не принял продукт реакции  $Na_2N_2O_3$  с диэтиламином за тетразен, если бы выделил его в чистом виде и охарактеризовал уже применявшимися в то время методами.

Строение неизвестного соединения было установлено по спектру п.м.р. и подтверждено совокупностью всех его свойств. Спектр п.м.р. 20% раствора в  $CCl_4$ , снятый на приборе «Varian HR-100» при 32° с внутренним эталоном гексаметилдисиоксаном, состоит из 7 сигналов с отношением площадей 6:3:3:4:1:2:1, интерпретируемых следующим образом:

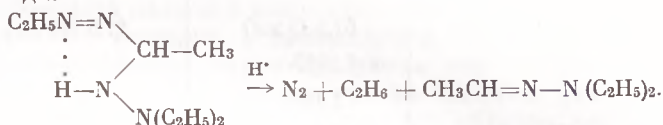
1) триплет 0,96 м.д.  $\delta$  ( $J=7,0$  гц) — две равноценные группы  $CH_3-CH_2$ ; 2) дублет 1,10 м.д. ( $J=6,4$  гц) — группа  $CH_3-CH$ ; 3) триплет 1,20 м.д. ( $J=7,2$  гц) — группа  $CH_3-CH_2$ ; 4) сложный мультиплет в области 2,0—

2,6 м.д. — часть АВ системы АВХ<sub>3</sub> ( $\delta_{\text{A}} 2,50$ ,  $\delta_{\text{B}} 2,37$  м.д.,  $J_{\text{AB}} = 12,1$ ,  $J_{\text{AX}} = 6,9$  гц) — диастереотипные протоны метиленовых групп двух равноценных этильных радикалов; 5) широкий синглет 3,0 м.д. — НН; 6) кватер 3,72 м.д. ( $J = 7,2$  гц) — группа NCH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>; 7) кватер 4,13 м.д. ( $J = 6,4$  гц) — протон группы CH—CH<sub>3</sub>, связанной с атомами азота.

Совокупность всех этих сигналов указывает на структуру геминального азогидразина:



Азогидразинная структура подтверждается рефрактометрическими данными, характерной для  $n \rightarrow \pi^*$ -перехода азогруппы длинноволновой полосой в электронном спектре, ответственной за желтую окраску вещества, и наличием в и.-к. спектре полосы валентных колебаний группы  $N-H \dots N$   $\nu=3285$   $\text{см}^{-1}$ . Восстанавливающая способность соединения такая же, как у триалкиламещенных гидразинов: с водным раствором азотнокислого серебра на холоду выпадает черный осадок и образуется газ, фелингова жидкость не дает осадка даже при нагревании. При действии разбавленных кислот на холоду разлагается с выделением смеси азота с этаном и этиленом, а в растворе обнаруживается газохроматографически диэтилгидразон ацетальдегида:

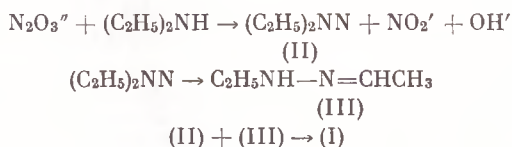


Тетраэтилтетразен, как известно, разлагается под действием кислот совершенно иначе, образуя азот, диэтиламин, ацетальдегид и этиламин. Присутствующий в реакционной смеси  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$  и диэтиламина диэтилгидразон ацетальдегида, вероятно, по крайней мере отчасти является вторичным продуктом разложения азогидразина.

Выделенный нами основной продукт реакции соли Анджели с диэтил-амином — первый представитель до сих пор не известного класса азогидразинов и может быть назван  $\alpha$ -(N',N'-диэтилгидразино)-азоэтаном или  $\alpha$ -(N',N'-диэтилгидразино)-диэтилдиазеном.

Из функциональных производных азосоединений ближайшими аналогами геминальных азогидразинов следует считать описанные лишь недавно геминальные азоспирты ( $\alpha$ -оксидиалкилдиазены)  $R=N=N-CH(OH)R'$  (<sup>14</sup>), свойства которых и условия образования (из алкоксидиазениевых солей и оснований в водных растворах) имеют много общего с полученным нами азогидразином.

Мы полагаем, что полученный из соли Анджели азогидразин(I) является вторичным продуктом взаимодействия промежуточного диэтиламинонитрена(II) и образующегося из него при диазенигидразонной перегруппировке гидронона(III) по схеме:



Веским доводом в пользу такой схемы образования азогидразина(I) мог бы служить синтез его из этилгидразона ацетальдегида и диэтиламинонитрена, генерируемого каким-либо иным способом.

Четвертый из выделенных продуктов реакции соли Анджели с диэтил-амином оказался бесцветной, гигроскопичной, смешивающейся с водой во

всех отношениях жидкостью состава  $C_8H_{11}N_3$ . Выход 10,4% от теоретического, т.кип. 85,5–85,8° при 12 мм,  $d_4^{20}$  0,9782;  $n_D^{20}$  1,4692;  $n_D^{20}$  1,4661;  $\Delta_{FC}$  108,8;  $\omega_{FCD}$  23,19;  $MR_D$  35,65.

Спектр п.м.р. состоит из триплета 1,35 м.д.  $\delta$  ( $J=7,2$  гц), двух синглетов 2,15 и 2,26 м.д. и квартета 3,92 м.д. ( $J=7,2$  гц) с соотношением интенсивностей 3:3:3:2 (раствор в  $CCl_4$ ; в  $CHCl_3$  химические сдвиги соответственно 1,39; 2,29; 2,36 и 4,01 м.д.). И.-к. спектр: в области валентных колебаний двойных связей и ароматических колец три сильные полосы 1630, 1565 и 1525  $cm^{-1}$ . У.-ф.: максимум при  $\lambda$  254 мμ ( $\epsilon$  970).

Состав этого вещества, данные спектроскопии и рефрактометрии, а также химические свойства (способность образовывать осадок с сулемой, растворимость) позволяют приписать ему структуру одного из изомерных диметилэтилтриазолов. По-видимому, это 3,5-диметил-1-этилтриазол-1,2,4. Для выяснения пути образования этого соединения требуются дополнительные исследования.

Предварительные опыты по действию соли Анджели на пиперидин и диметиламин показывают, что и в этих случаях тетразены — не основные продукты реакции. Из пиперидина образуются три кристаллических вещества, температуры плавления которых намного превышают температуру плавления бис-пентаметилентетразена  $C_5H_{10}NN=NNC_5H_{10}$ . Отвечающий последнему максимум поглощения при  $\lambda$  281 мμ имеется в электронном спектре органического слоя реакционной смеси, но выделить его осаждением спиртового раствора водой не удалось. Выход бис-пентаметилентетразена, оцененный по интенсивности поглощения при  $\lambda$  281 мμ, не превышает 3%.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
25 VIII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. В. Иоффе, М. А. Кузнецов, Усп. хим., 41, 241 (1972). <sup>2</sup> K. Sakai, A. Tanaka et al., Nippon Kagaku Zasshi, 92, 1065 (1971). <sup>3</sup> A. Tanaka, K. Sakai, Kagaku no ryoiki, 26, 840 (1972). <sup>4</sup> A. Angeli, Atti Reale Accad. dei Lincei, (5), 9, 1, 180 (1900). <sup>5</sup> A. Angeli, F. Angelico, Atti reale Accad. dei Lincei, (5), 10, 1, 164 (1904). <sup>6</sup> A. Angeli, V. Castellana, Atti reale Accad. dei Lincei, (5), 14, 1, 272 (1905). <sup>7</sup> A. Angeli, Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, 13, 1 (1908). <sup>8</sup> D. M. Lemal, T. W. Rave, J. Am. Chem. Soc., 87, 393 (1965). <sup>9</sup> D. M. Lemal, S. D. McGregor, J. Am. Chem. Soc., 88, 1334 (1966). <sup>10</sup> D. M. Lemal, F. Menger, E. Coats, J. Am. Chem. Soc., 86, 2395 (1964). <sup>11</sup> Б. В. Иоффе, Л. А. Карцова, Журн. орг. хим., 9, 1209 (1973). <sup>12</sup> Б. В. Иоффе, Л. А. Карцова, Журн. орг. хим., 8, 220, 1544 (1972). <sup>13</sup> W. R. McBride, E. M. Bens, J. Am. Chem. Soc., 81, 5546 (1959).