

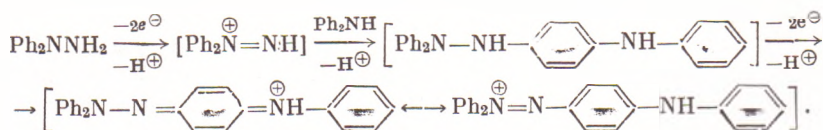
УДК 547.234'235.2'288.3

ХИМИЯ

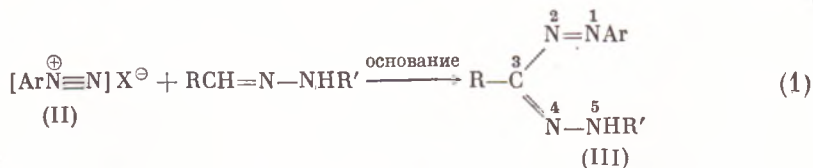
Б. В. ИОФФЕ, М. А. КУЗНЕЦОВ
**ПОЛУЧЕНИЕ 3,4-ДИГИДРОФОРМАЗАНОВ
ИЗ СОЛЕЙ ДИАЗЕНИЯ**

(Представлено академиком И. Я. Постовским 20 VIII 1973)

Соли диазения (I) — соединения общей формулы $(RR'N^+=NH)X^-$ — известны сравнительно давно ⁽¹⁾, но изучены довольно мало и сведения о них ограничиваются несколькими реакциями ⁽²⁻⁴⁾. Значительный интерес представляет аналогия между 1,1-дизамещенными диазениевыми солями и солями диазония (II), на существование которой указывает образование красителей при окислении 1,1-диарилгидразинов хлорным железом или красной кровяной солью в присутствии ароматических аминов и фенолов ⁽⁵⁻⁷⁾:

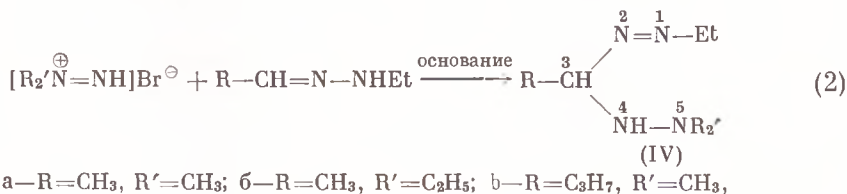


Нам представлялось интересным проследить эту аналогию на примере реакций сочетания с монозамещенными гидразонами. Известно ⁽⁸⁾, что при действии солей диазония на монозамещенные гидразоны альдегидов в щелочной среде получают формазаны (III):



Можно было ожидать, что в аналогичной реакции с диазениевыми солями получатся замещенные 1,2-дигидроформазаны — гидразидины $\text{R}'\text{NH}-\text{N}=\text{CR}-\text{NH}-\text{NR}_2''$.

Оказалось, что диалкилдиазениевые соли действительно легко вступают в реакцию с этилгидразонами альдегидов, но в результате нами были выделены не гидразидины, а изомерные им 3,4-дигидроформазаны (IVa — в):



относящиеся к новому классу соединений, первый представитель которого, 3-метил-1,5-триэтил-3,4-дигидроформазан (IVб), недавно получен в нашей лаборатории из нитрогидроксиламината натрия $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$ и солянокислого диэтиламина ⁽⁹⁾.

Физические свойства и параметры спектров п.м.р.
3,4-дигидроформазанов (IV а — в)

	IVa	IVб	IVв
Т. кип., °С (мм рт. ст.)	44,5—45,0 (9)	50,2—50,7 (5)	71,9—72,1 (8)
d_4^{20}	0,8556	0,8516	0,8523
n_D^{20}	1,4319	1,4361	1,4374
MR_D эксп	43,71	52,90	52,98
MR_D выч *	43,43	52,75	52,77
$\lambda_{\max}$, мμ (ε)	360 (30)	360 (41)	360 (37)
Химические сдвиги (δ) и константы спин-спинового взаимодействия (гц)			
C ₂ H ₅	1,25 т **, 3,73 кв (7,4)	1,23 т, 3,71 кв (7,3)	1,24 т, 3,75 кв (7,5)
NH	2,90 д (6,5)	3,02 с	2,96 д (6,8)
C ³ — Н	4,20 квинтет	4,14 кв (6,3)	4,13 кв (6,8)
R	1,08 д (6,5)	1,09 д (6,3)	Мультиплеты CH ₂ CH ₂ 1,1—1,6δ CH ₃ 0,8—1,0δ
R'	2,32 с	Система AA'X ₃ δ _X 0,95 т, δ _A 2,55 δ _{A'} 2,42 J _{AX} 7,4 J _{A'X} 7,2 J _{AA'} 12,4	2,29 с

* По связевым рефракциям Фогеля.

** Сокращения: с — синглет, д — дублет, т — триплет, кв — квинтет.

0,5 моля гидрозона растворяли в 1,5 молях триэтиламина, служившего основанием, охлаждали смесью льда и соли до $-5 \div -10^\circ$ и осторожно добавляли по каплям свежеприготовленный раствор 0,5 моля 1,1-диалкил-дiazенибромид в 5-моляльной НВг. Затем смесь подщелачивали избытком 30% NaOH, отделяли верхний органический слой и сушили NaOH. Триэтиламин отгоняли на ротонном испарителе при температуре бани до 45° , а остаток перегоняли в вакууме на колонке.

Из этилгидразона ацетальдегида и 1,1-диэтилдiazенибромид с выходом 39% получен 3-метил-1,5,5-триэтил-3,4-дигидроформазан (IVб). Тождественность этого соединения с препаратом, описанным ранее (9), доказана совпадением физических констант, времен удерживания при газохроматографическом анализе на двух насадках различной полярности*, спектрами п.м.р., у.-ф. спектрами, а также полным совпадением и.-к. спектров на всем интервале сканирования ($700-4000 \text{ см}^{-1}$).

Из 1,1-диметилдiazенибромид и этилгидразонов ацетальдегида и масляного альдегида получены, соответственно, 3,5,5-триметил-1-этил-3,4-дигидроформазан (IVа) (выход 37%) и 5,5-диметил-1-этил-3-пропил-3,4-дигидроформазан (IVв) (36%). Константы препаратов приведены в табл. 1. Строение полученных соединений полностью подтверждается их и.-к., у.-ф. спектрами и спектрами п.м.р. (см. табл. 1).

По данным г.ж.х. реакционных смесей, аналитический выход 3,4-дигидроформазанов составляет 60—70%. Побочными продуктами реакции являются диалкилгидразоны, получающиеся, по-видимому, при разложении дигидрофармазанов кислотой, содержащейся в вводимом в реакцию

* Газохроматографический анализ проводился в описанных ранее условиях (9). Дополнительно использовалась насадка из 7% смеси полиэтиленгликольоксида с 1,5% полиэтиленполиамина на Целите-545 (60—80 меш), предварительно обработанном спиртовым КОН.

растворе соли диазения, и тетразены — обычные продукты нейтрализации солей диазения. Смесь содержит также несколько процентов непрореагировавшего моноалкилгидразона (пропорционально тетразену).

При использовании других оснований (диэтиламин, NaOH , Na_2CO_3 , CaCO_3 и диметилформамид) выходы падают, хотя применение диэтиламина и NaOH еще допустимо. Повышение температуры резко снижает выход продукта, а при обратном порядке смешения реагентов его не получается вовсе. Последнее, скорее всего, связано с крайней чувствительностью 3,4-дигидроформазапов к действию кислот.

При реакции 1,1-диметилдиазенийбромид с этилгидразоном ацетона по приведенной методике соответствующий 3,4-дигидроформазан обнаружен не был. Все полученные 3,4-дигидроформазапы представляют собой желтые подвижные жидкости со своеобразным, не очень сильным запахом, медленно разлагающиеся при стоянии и очень быстро — под действием кислот. В их и.-к. спектрах характеристичной является полоса валентных колебаний $\text{N}=\text{N}$ при 3250 см^{-1} . Полосы валентных колебаний связи $\text{N}=\text{N}$ в районе 1600 см^{-1} не обнаруживается, как и следовало ожидать для транс-конфигурации азогруппы.

В у.-ф. спектрах полученных соединений присутствует полоса $n \rightarrow \pi^*$ -перехода малой интенсивности при 360 м.к. Таким же поглощением характеризуется группа $\text{N}=\text{N}$ в транс- α -азоспиртах $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{CHON}-\text{R}'$ (³, ¹⁰), которые можно считать ближайшими аналогами 3,4-дигидроформазапов. Малый коэффициент экстинкции позволяет предположить, что в 3,4-дигидроформазапах группа $\text{N}=\text{N}$ присутствует в транс-конфигурации, а пониженная частота валентных колебаний $\text{N}-\text{H}$ свидетельствует о существовании в них водородной связи. Оба эти признака подчеркивают аналогию между 3,4-дигидроформазапами и транс- α -азоспиртами.

В спектрах п.м.р. 1-этил-3,4-дигидроформазапов (IVa — в) * сигналы 1-этильной группы расположены в тех же областях, что и у соответствующим образом замещенных транс- α -азоспиртов, однако дальнейшее спин-спиновое взаимодействие через связь $\text{N}=\text{N}$, характерное для последних ($J \sim 2\text{ гц}$) (¹⁰), 3,4-дигидроформазапов значительно слабее и в спектрах п.м.р. не наблюдается.

Диссимметрия 3,4-дигидроформазапов (наличие оптически активного атома C^3) проявляется в неэквивалентности метиленовых протонов этильных групп при N^3 в спектре п.м.р. соединения (IVб), вызванной диастереотопностью этих протонов. В результате группа $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ имеет спектр вида $\text{AA}'\text{X}_3$. Любопытно, что диастереотопность метиленовых протонов этильной группы при N^1 в спектрах п.м.р. веществ (IVa — в) не проявляется.

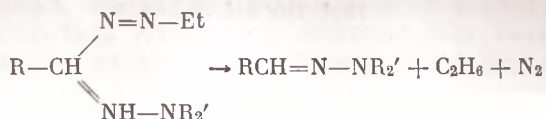
Для соединений (IVa, в) наблюдается спин-спиновое взаимодействие между протонами при C^3 и N^1 . Это говорит о медленном обмене протонов NH (или его отсутствии), обусловленном, вероятно, внутримолекулярной водородной связью. Константа взаимодействия $\text{H}-\text{C}-\text{N}-\text{H}$ практически равна константе взаимодействия $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ в группировке $\text{R}-\text{C}^3\text{H}$, что приводит к увеличению мультиплетности сигнала $\text{H}-\text{C}^3$ на единицу; линии мультиплета уширены. Соответственно, сигнал NH расщеплен в дублет.

Но в спектре 3-метил-1,5,5-триэтил-3,4-дигидроформаза (IVб), это взаимодействие проявляется слабо и приводит лишь к сильному уширению сигнала $\text{H}-\text{C}^3$.

В одном из опытов по синтезу 3-метил-1,5,5-триэтил-3,4-дигидроформаза попытка отогнать триэтиламин из реакционной смеси при нормальном давлении неожиданно привела к разложению продукта. Выделение газа, состоявшего из этана и азота в соотношении, близком к эквимолекулярному, началось уже при температуре 65° и закончилось при 120° . Остаток представлял собой смесь диэтилгидразона ацетальдегида с при-

* Спектры п.м.р. сняты на приборе «Varian HA-100D» при температуре $30-40^\circ$ для 30% растворов (IVa — в) в CCl_4 .

месью триэтиламина. Таким образом, разложение шло по уравнению:



Вероятно, этим же процессом объясняется накапливание диалкилгидразонов и азота в препаратах 3,4-дигидроформаза при стоянии при комнатной температуре.

Следует отметить, что чистые 3,4-дигидроформазаны выдерживают нагревание до более высокой температуры и могут перегоняться при 80–90° (температура масляной бани достигает 140°), но, возможно, что различные примеси, следы кислот, дефекты и активные центры стекла способны ускорять процесс распада, поэтому выделять и хранить эти вещества следует при возможно более низких температурах.

Описанный метод синтеза 3,4-дигидроформаза из солей диазения дополняет предложенный ранее ⁽⁹⁾ и позволяет получать дигидроформазаны с любыми радикалами.

Получение 3,4-дигидроформаза из солей диазения и моноалкилгидразонов альдегидов является веским доводом в пользу правильности сделанного ранее предположения о механизме образования 3,4-дигидроформаза при реакции соли Анджели со вторичными аминами ⁽⁹⁾.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
26 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. R. McBride, H. W. Kruse, J. Am. Chem. Soc., **79**, 572 (1957). ² D. M. Lemal, Aminonitrenes (1,1-Diazenes), in Nitrenes, N. Y., 1970. ³ S. Hönig, Helv. chim. acta, **54**, 1721 (1971). ⁴ Б. В. Иоффе, М. А. Кузнецов, Усп. хим., **41**, 241 (1972). ⁵ S. Hönig, Angew. Chem. Int. Ed., **1**, 640 (1962). ⁶ S. Hönig, F. Bruhne, Ann. Chem., **667**, 86 (1963). ⁷ S. Hönig, J. Chem. Ed., **46**, 734 (1969). ⁸ Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, **10** (3), 627 (1965). ⁹ Б. В. Иоффе, В. А. Чернышев, ДАН, **214**, № 2 (1973). ¹⁰ G. Böttner, S. Hönig, Ber., **104**, 1088 (1971).