

УДК 547.417.+541.144

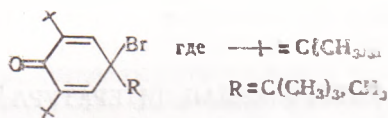
ХИМИЯ

Академик Г. А. РАЗУВАЕВ, Г. А. АБАКУМОВ, Е. С. КЛИМОВ,  
А. И. НЕЧУЕВ

# СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ ХИНОАЗИДОВ

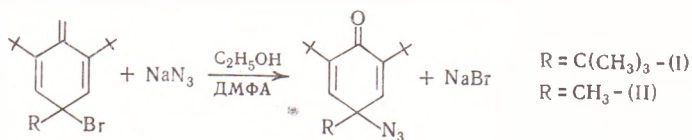
Интенсивное развитие химии азидов в последние годы обусловлено, с одной стороны, теоретическим интересом, с другой, — практическими возможностями синтеза труднодоступных азотсодержащих соединений (<sup>1-3</sup>). В этом плане значительный интерес представляют описанные недавно Мором и сотрудниками хиноны, содержащие азидные группы, распад которых приводит к цианокетенам (<sup>4</sup>).

Нас интересовала возможность замены подвижного атома брома на азидный фрагмент в хиногалогеидах строения.



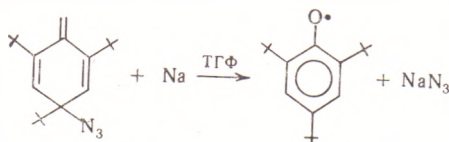
В качестве исходных реагентов использовали: 2,4,6-три-трет.-бутил-4-бром-циклогексадиен-2,5-он-1, 2,6-ди-трет.-бутил-4-бром-4-метилциклогексадиен-2,5-он-1 и азид натрия.

При проведении реакции между хинобромидом 2,4,6-три-трет.-бутил-фенола и азидом натрия в среде этилового спирта с небольшой добавкой воды нами был выделен 2,4,6-три-трет.-бутил-4-азидо-циклогексадиен-2,5-он-1 (I). 2,6-ди-трет.-бутил-4-азидо-4-метил-циклогексадиен-2,5-он-1 удалось синтезировать по реакции хинобромид фенола с  $\text{NaN}_3$  в диметилформамиде



Принятые структуры азидов нового типа подтверждаются элементарным анализом, криоскопическими измерениями, и.к. спектрами (наличие интенсивной двойной полосы поглощения при 1650, 1675  $\text{cm}^{-1}$  характеризует парахиноидную структуру, полоса при 2100  $\text{cm}^{-1}$  относится к азидной группе).

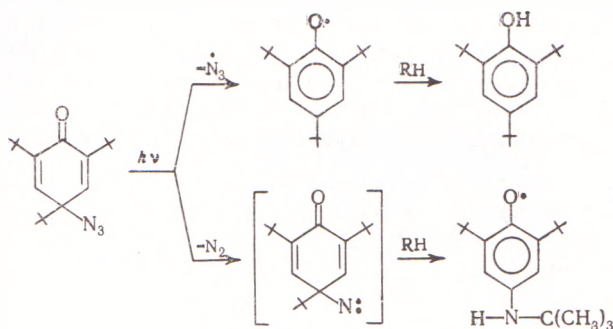
Интересной деталью в подтверждение сохранения хиноидного фрагмента в азидах может служить реакция (I) с металлическим натрием в ТГФ, в результате которой образуется стабильный 2,4,6-три-трет.-бутилфеноксильный радикал



Можно было предположить, что специфическое строение азидов будет приводить в некоторых реакциях к радикальным продуктам. В качестве объекта исследования был выбран азид (I).

Фотораспад (I) проводился в кварцевых ампулах при облучении ртутной лампой в бензоле и толуоле. По мере облучения окраска реакционной смеси меняется от бесцветной на зеленоватую и желтую. Первоначальный сигнал э.п.р. принадлежит 2,4,6-три-трет.-бутилфеноксильному радикалу — триплет (1 : 2 : 1) от двух эквивалентных *м*-протонов ароматического кольца. Конечный спектр представляет собой кватреть с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 2 : 1 (расщепление энергетического уровня неспаренного электрона ядром азота  $N^{14}$  и протоном, связанным с атомом азота:  $a_N = a_H = 4,5$  э) и относится к 2,6-ди-трет.-бутил-4-трет.-бутиламинофеноксильному радикалу.

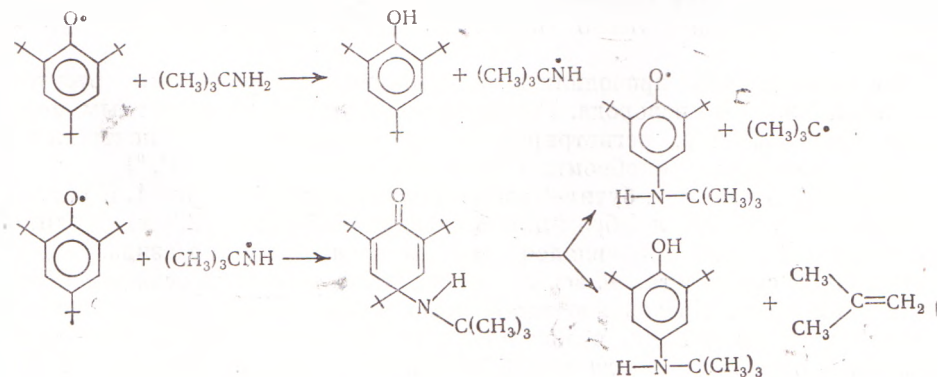
Мы полагаем, что реакция фотораспада азидов (I) имеет по крайней мере два направления:



Образование 2,4,6-три-трет.-бутилфеноксильного радикала можно объяснить отрывом  $N_3$  частицы, которая далее рекомбинирует, давая молекулярный азот. Гибель радикала приводит к соответствующему фенолу, наличие которого доказывается окислением реакционной смеси  $PbO_2$ , в результате чего в спектрах э.п.р. наблюдается появление описанного выше феноксила ( $RH$  — исходная молекула азидов или продукты реакции).

По другому пути азид распадается с выделением на первой стадии молекулярного азота и образованием реакционноспособного нитрена. Дальнейшие превращения последнего приводят к аминфеноксильному радикалу.

Для доказательства правильности интерпретации спектра э.п.р. 2,6-ди-трет.-бутил-4-трет.-бутиламинофеноксильного радикала последний был получен в бензольном растворе по реакции 2,4,6-три-трет.-бутилфеноксила с трет.-бутиламино. Известно, что в подобных системах образуются хиноамины, гомолитический распад которых приводит к аминфеноксильным радикалам, гетеролитический — к аминфенолам (<sup>5, 6</sup>):

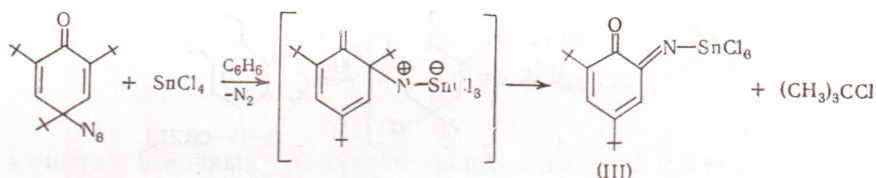


Следует отметить, что генерация описанного трет.-бутиламинофеноксильного радикала таким способом произведена впервые.

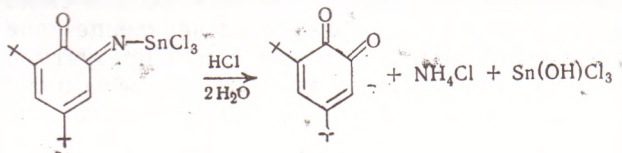
Вероятно, процесс фотораспада протекает сложнее. Наряду с указанными продуктами в реакционной смеси имеется изобутилен, наличие которого может быть связано с иными превращениями нитрена (например, с образованием реакционноспособного 2,6-ди-трет.бутил-4-иминоциклогексадиен-2,5-она-1).

Из литературных данных известно, что распад ароматических азидов под действием львоисовых кислот, в частности  $\text{SnCl}_4$ , протекает с образованием на промежуточной стадии комплекса азид — галогенид. Последний далее распадается с выбросом азота и регенерацией исходного галогенида (<sup>7</sup>). С этой точки зрения представляло интерес провести подобную реакцию с азидом (I).

Реакция проводилась в бензоле в мольных соотношениях азид —  $\text{SnCl}_4$  1 : 1. При смешении бензольных растворов реагентов наблюдалось выделение азота. Из реакционной смеси выпадал красный осадок, элементный анализ, и.к. спектры, криоскопические измерения которого показали наличие индивидуального соединения, содержащего фрагмент  $=\text{N}-\text{SnCl}_3$  и *o*-хиноидную группировку (полоса поглощения при  $1630\text{ см}^{-1}$  в и.к. спектрах). В продуктах реакции найден трет.-бутилхлорид. Эти данные позволяют предположить необычную для азидов схему взаимодействия:



Кислотным гидролизом (III) выделен 4,6-ди-трет.-бутилбензохинон-1,2,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{Sn(OH)Cl}_3$ .



При реакциях хиноазида (I) с галогенидами элементов III группы наблюдается образование парамагнитных продуктов, с.т.с. которых интерпретировать затруднительно. Характер спектров позволяет сделать заключение о расщеплении неспаренного электрона на магнитных ядрах металлов. При введении небольших количеств воды спектры э.п.р. трансформируются и принадлежат хелатным комплексам 4,6-ди-трет.-бутил-бензохинона-1,2. Этот факт свидетельствует о наличии в продуктах реакции азида с галогенидами легко гидролизующейся *o*-хиноиминной группировки.

Все эксперименты проводили в вакуумированных системах, в отсутствие следов влаги и кислорода. Растворители очищали по известным методикам. Спектры э.п.р. регистрировали на серийном радиоспектрометре РЭ-1301. Исходные хинобромиды получали по методикам (<sup>8, 9</sup>).

Синтез 2,4,6-три-трет.-бутил-4-азидо-циклогексадиен-2,5-она-1. К раствору 2,4,6-три-трет.-бутил-4-бром-циклогексадиен-2,5-она-1 (2,5 г) в этиловом спирте (170 мл) прибавлялся спиртово-водный раствор азид натрия. Реакционная смесь оставлялась на сутки, после чего азид осаждался при добавлении воды. Последнюю необходимо добавлять по каплям при непрерывном встряхивании, чтобы избежать выделения масла. Выпавшие кристаллы отфильтровывались и промывались водным спиртом (2 : 1).

После трехкратной перекристаллизации из спирта бесцветные кристаллы плавилась при 40–40,5° С. Выход 1,7 г (80% от теоретического).

Найдено %: С 70,88; Н 9,85  
Вычислено %: С 71,28; Н 9,57

Мол. вес найден 292, вычислен 303.

Синтез 2,6-ди-трет.-бутил-4-азидо-4-метил-циклогексадиен-2,5-она-1. К раствору 2,6-ди-трет.-бутил-4-бром-4-метил-циклогексадиен-2,5-она-1 (5 г) в 150 мл ДМФА прибавлялся раствор 1,1 г NaN<sub>3</sub> в этом же растворителе. Реакционная смесь оставлялась на сутки. Образовавшийся азид осаждался добавлением воды. Выпавшие бесцветные кристаллы отфильтровывались и перекристаллизовывались из спирта. После трехкратной перекристаллизации т. пл. 74,5–75° С. Выход 2,6 г (60% от теоретического).

Найдено %: С 69,1; Н 9,00  
Вычислено %: С 69,97; Н 8,81

Мол. вес найден 268, вычислен 261.

Реакция азида (I) с хлорным оловом. В H-образной ампуле смешивались бензольные растворы 1,89 г азида и 1,64 г SnCl<sub>4</sub>. При этом реакционная смесь окрашивалась в красный цвет. По мере выпадения осадка раствор светлел. Азот определялся вскрытием ампулы на предварительно откачанный ртутный манометр. Найдено 89 мл (72 мол. %). Трет.-бутилхлорид определялся хроматографически (Апиезон L на хромосорбе, колонка 1 м). Найдено 0,3 г (52 мол. %). Осадок промывали при пониженном давлении путем намораживания к нему чистого растворителя. Выделенное соединение — кристаллы красного цвета, разлагающиеся при нагревании, плохо растворимо в неполярных растворителях, лучше в нитробензоле. Медленно гидролизуеться влагой воздуха. Выход 1,64 г (60% от теоретического).

Найдено %: С 37,71; Н 4,99; N 3,70; Sn 26,29; Cl 23,91  
Вычислено %: С 37,89; Н 5,47; N 3,21; Sn 25,72; Cl 24,26

Мол. вес найден (в нитробензоле) 421, вычислен 443.

Институт химии  
Академии наук СССР  
Горький

Поступило  
17 XII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> P. A. S. Smith, O. L. Krbecek, W. Reseman, J. Am. Chem. Soc., v. 86, 2025 (1964).  
<sup>2</sup> Г. С. Акимов, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Журн. орг. хим., т. 4, 389 (1968).  
<sup>3</sup> H. Hoffmann, Chem. Ber., B. 95, 2563 (1962). <sup>4</sup> H. W. Moore, J. Am. Chem. Soc., v. 92, 1675 (1970). <sup>5</sup> Г. А. Разуваев, Г. А. Абакумов, Е. С. Климов, ДАН, т. 206, 889 (1972). <sup>6</sup> Г. А. Абакумов, Е. С. Климов, Г. А. Разуваев, ДАН, т. 205, 1093 (1972).  
<sup>7</sup> G. L'Abbe, Chem. Rev., v. 69, 345 (1969). <sup>8</sup> E. Müller, K. Ley, Ber., B. 88, 601 (1955).  
<sup>9</sup> А. А. Володькин, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1108.