

УДК 547.556.7

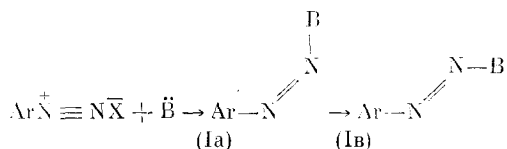
ХИМИЯ

Ю. А. УСТЫНЮК, О. А. СУББОТИН, В. Н. ГРУЗДНЕВА,
Л. М. БУЧНЕВА, Л. А. КАЗИЦЫНА

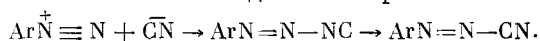
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ДИАЗОЦИАНИДОВ И ДИАЗОЭФИРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КАТИОНОВ ДИАЗОНИЯ С ЦИАНИДОМ КАЛИЯ И МЕТИЛАТОМ НАТРИЯ, МЕТОДОМ Я.М.Р. ¹³C

(Представлено академиком О. А. Реутовым 10 VII 1975)

Взаимодействие арилдiazониевых солей с нуклеофилами интенсивно изучается в течение 80 лет, однако до сих пор ряд важных вопросов о строении первичных продуктов и механизмах их дальнейших превращений остается неясным и вызывает оживленные дискуссии (¹). Согласно представлениям, получившим развитие и обоснование в работах многочисленных авторов (¹, ²), стадией, определяющей скорость реакции катионов ArN_2^+ с нуклеофилами (HO^- , RO^- , RS^- , ArO^- , CN^- , N_3^- и т. д.), является образование син-азосоединения (Ia), которое внутримолекулярно перегруппировывается в более термодинамически устойчивый антиизомер (Iв).



По-видимому, образование Ia протекает на первой стадии в большинстве случаев и характер процесса существенно не зависит от типа растворителя, хотя последний оказывает определяющее влияние на направление и скорости последующих превращений Ia. Существенные трудности в установлении строения промежуточного и конечных продуктов возникают для амбидентных анионов. Примером может служить многолетняя дискуссия о строении диазоцианидов ($B=CN$). Ганч (³) впервые выделил лабильный и стабильный изомеры диазоцианидов, приписав им строение Ia, $B=CN$ и Iв, $B=CN$ соответственно. Эта точка зрения оспаривалась в разное время Ортоном (⁴), Ходгсоном и Марсденом (⁵), Л. А. Казицыной, О. А. Реутовым с сотрудниками (⁶), которые предполагали существование нитрил-изонитрильной, но не геометрической изомерии, поскольку различия в химических свойствах и и.-к. спектрах стабильного и лабильного изомеров казались слишком значительными для геометрических изомеров:



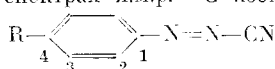
В пользу первоначальной точки зрения Ганча приводились данные физико-химических исследований Ле-Февром с сотрудниками (⁷), но было установлено, что данные по и.-к. спектрам, полученные этими авторами (⁸), ошибочны (⁶). Несмотря на весьма детальное исследование польских авторов (⁹), вопрос о типе изомерии диазоцианидов по-прежнему оставался окончательно нерешенным.

В настоящей работе мы исследовали спектры я.м.р. ¹³C на природном содержании изотопа трех пар изомерных диазоцианидов в хлороформе (табл. 1) и спектр продукта реакции $(n-O_2NC_6H_4N_2)^+BF_4^-$ с KCN в ацето-

нитриле при низкой температуре. Все 6 соединений содержат в спектрах сигнал группы CN в области 109–116 м.д., что однозначно указывает на принадлежность их к ряду цианидов; сигналы изонитрильных групп всегда расположены в более слабом поле (155–160 м.д.) (10). Таким образом, концепция Ганча окончательно подтверждается. Сигналы всех углеродных атомов в спектре син-изомеров, кроме сигнала C₁, находятся в более сильном поле по сравнению с сигналами антиизомеров. Для сигналов C₁ наблюдается противоположная тенденция. Эти закономерности могут быть,

Таблица 1

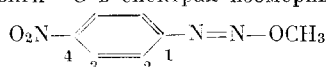
Химические сдвиги в спектрах я.м.р. ¹³C изомерных диазопианидов



Соединение	R	Изомер	Химические сдвиги, м.д. (отн. TMS)						Т. изм., °C
			C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	CN	R	
I	CH ₃ O	лаб.	150,48	121,10	114,45	165,72	111,90	56,10	-10
II		стаб.	148,36	127,20	115,16	167,5	116,43	56,09	+25
III	Br	лаб.	154,35	123,33	127,80	130,08	110,45	—	-10
IV		стаб.	152,05	125,30	133,30	132,90	115,39	—	+25
V	O ₂ N	лаб.	158,58	125,22	121,53	149,04	109,34	—	-10
VI		стаб.	155,25	125,3	124,90	151,76	114,75	—	+25

Таблица 2

Химические сдвиги ¹³C в спектрах изомерных диазоэфиров



Соединение	Изомер	Химические сдвиги, м.д. (отн. TMS)					Условия измерений
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	OCH ₃	
VII	стаб. анти	138,52	124,65	123,00	149,56	59,10	CHCl ₃ , +25°
VIII	лаб. син	145,75	124,40	120,50	150,71	59,69	CH ₃ CN, -40°

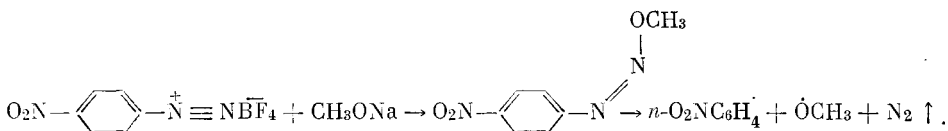
по-видимому, использованы при определении геометрической конфигурации других соединений ряда Ar—N=N—X.

При взаимодействии борфторида *n*-нитрофенилдиазония в CH₃CN с эквимолярным количеством насыщенного водного раствора KCN при -20° происходит образование син-дiazонитрила, что подтверждается спектром я.м.р. ¹³C, который идентичен наблюдаемому для лабильного изомера этого соединения. Однако в этом растворе происходит быстрое превращение син-изомера в антиизомер и через 20–25 мин. содержание последнего составляет около 80 %.

Проблема установления строения первичного продукта катионов арилдиазония является важной также в случае их реакций с alkohолями щелочных металлов. Устойчивые антиизомеры выделены и хорошо охарактеризованы (11). Однако при взаимодействии ArN₂⁺ с alkohолями в неполярных апротонных растворителях при температурах выше -20° происходит восстановительное дediaзотирование, приводящее к продуктам радикальной природы (бензол и азобензол для C₆H₅N₂BF₄), образование которых сопровождается эффектами х.и.д.п.я. в спектрах я.м.р. (12–14).

Авторы предполагают (¹²⁻¹⁴), что образование конечных радикальных продуктов протекает через стадию образования промежуточного продукта. Маловероятно, что таким продуктом является антидiazоэфир, достаточно устойчивый в условиях проведения реакции.

Мы исследовали взаимодействие эквимольных количеств борфторида *n*-нитрофенилдиазония и CH₃ONa в растворе CH₃CN при -40° с помощью я.м.р. ¹³C. В этих условиях образующийся продукт устойчив, но при нагревании до -10-0° происходит его самопроизвольное разложение с бурным выделением азота. Химические сдвиги в спектрах антидiazоэфира и продукта реакции приведены в табл. 2. Полученные данные показывают, что последний представляет собой син-дiazоэфир. Закономерности в различиях спектров син- и антиизомеров соединений Ag-N=N-X, найденные при изучении изомерных diaзоцианидов, справедливы и для diaзоэфиров.



В заключение отметим, что, с нашей точки зрения, представляется весьма перспективным поиск реакций diaзониевых солей, протекающих аналогично образованию анионных — комплексов Мейзенгеймера для замещенных бензолов с сильными электроноакцепторными заместителями (¹⁵). Возможность их осуществления вытекает из больших положительных значений констант σ⁺, определенных нами ранее.

Изомерные diaзоцианиды синтезированы по методике (⁶), антидiazоэфир — по методике (¹¹). Константы полученных соединений соответствуют приведенным в литературе.

Спектры я.м.р. ¹³C — {H} измерялись на спектрометрах XL-100-15 (Вариан) при пониженных температурах для I, III, V и син-дiazоэфира VIII, для остальных соединений — на спектрометре CFT-20 (Вариан) в импульсном режиме при полной развязке от протонов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Zollinger, Accounts Chem. Res., v. 6, 335 (1973). ² C. D. Ritchie, Accounts Chem. Res., v. 5, 348 (1972). ³ A. Hantzsch, O. W. Schulze, Chem. Ber., B. 28, 666 (1895). ⁴ K. J. P. Orton, J. Chem. Soc., v. 83, 796 (1903). ⁵ H. H. Hodgson, E. Marsden, J. Chem. Soc., 1944, 395. ⁶ Л. А. Казыцина, Э. С. Козлов, О. А. Реутов, ДАН, 160, 600 (1965). ⁷ R. J. W. Le Fèvre, D. Anderson, J. Chem. Soc., 1947, 445, 457. ⁸ N. Sheppard, G. B. B. Sutherland, J. Chem. Soc., 1947, 435. ⁹ J. Suszko, T. Ignasiak, Bull. Acad. Pol. sci., ser. sci. chim., v. 18, 669 (1970). ¹⁰ Г. Леву, Г. Нельсон, Руководство по ЯМР-¹³C, «Мир», 1975. ¹¹ E. Bamberger, Chem. Ber., v. 28, 236 (1895). ¹² E. Lippmaa, T. Pekk et al., Org. Magn. Res., v. 5, № 9, 441 (1973). ¹³ S. Begar, S. Hauff et al., Tetrahedron Letters, 1972, 2581. ¹⁴ А. Ф. Левит, А. Л. Бучаченко и др., ДАН, т. 203, 628 (1972). ¹⁵ Химия нитро- и нитрозогруппы, под ред. Г. Фойера, т. 2, «Мир», 1973.