

УДК 547.234 : 541.6

## СОЛИ ДИАЗЕНИЯ

М. А. Кузнецов

Дан обзор литературы по соединениям вида  $[R^1R^2N=NR^3]^+X^-$  — солям диазения. Рассмотрены строение и свойства, обсуждены методы синтеза и разнообразные химические превращения этих реакционноспособных производных гидразина.

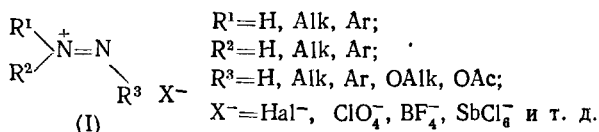
Библиография — 122 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1054
II. Способы получения . . . . .	1055
III. Строение и спектральные характеристики . . . . .	1061
IV. Кислотные свойства катионов диазения . . . . .	1065
V. Реакции солей диазения . . . . .	1069

## I. ВВЕДЕНИЕ

Соли диазения — это новый класс азотистых соединений общей формулы (I), содержащих функциональную группу  $\text{>}\overset{+}{\text{N}}=\text{N}\text{<}$ , не являющуюся частью ароматической системы.



Катионы солей диазения называют катионами диазения или диазениевыми катионами. Название солей строят в соответствии с номенклатурой, предложенной для соединений, содержащих два атома азота, расположенные рядом<sup>1</sup>. В полном названии указывают все заместители и их положение в катионе, а также анион. Например:  $[\text{Me}_2\overset{+}{\text{N}}=\text{NH}] \text{Br}^-$  — 1,1-диметилдiazенийбромид;  $[(\text{PhCH}_2)_2\overset{+}{\text{N}}=\text{NOEt}] \text{BF}_4^-$  — 2-этоксидиазенийтетрафторборат,  $[\text{Ph}_2\overset{+}{\text{N}}=\text{NPh}] \text{ClO}_4^-$  — трифенилдiazенийперхлорат.

Ближайшими аналогами солей диазения, с одной стороны, являются хорошо известные соли диазония, а с другой — соли иммония  $[\text{R}_2\overset{+}{\text{N}}=\text{CR}_2]\text{X}^-$ ; поэтому можно ожидать некоторого сходства в структуре и свойствах этих соединений, которое, как будет показано ниже, действительно существует. Поведение солей диазения почти полностью определяется строением катиона; природа аниона не имеет большого значения. По числу и характеру заместителей в катионе диазениевые соли подразделяют на несколько групп, заметно различающихся по стабильности, свойствам и степени изученности.

Наиболее подробно исследованы 1,1-дизамещенные соли ((I)  $R^3=H$ ), привлекающие внимание исследователей по ряду причин. Во-первых, они интересны 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, или аминонитренам  $[R_2\dot{N}=\ddot{N} \leftrightarrow \leftrightarrow R_2N-\ddot{N}:]$ , нестабильным секстетным частицам, играющим большую роль в химии производных гидразина<sup>2-4</sup>. 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 синтетическую ценность.

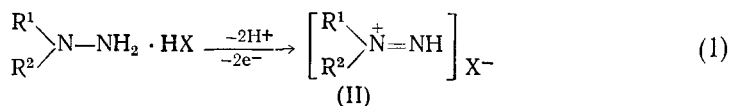
Свойства изомерных им 1,2-дизамещенных солей диазения, напротив, практически не изучались. Также немногочисленны сведения о тризамещенных солях, за исключением так называемых алкоксидиазениевых солей ((I)  $R^3=OAlk$ ). Полностью незамещенные и монозамещенные соли диазения пока не известны. По-видимому,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

Литература, посвященная солям диазения, обширна, но до сих пор весьма мало систематизирована. Ранее получение и свойства солей диазения частично рассматривались в обзорах по аминонитренам<sup>2,3</sup>, а также в обзоре по реакционноспособным азотсодержащим промежуточным веществам<sup>5</sup>, однако, на наш взгляд, недостаточно полно. Кроме того, за последние годы в этой области появилось много новых важных работ. Поэтому кажется необходимым описать современное состояние химии солей диазения.

## II. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

### 1. Окисление производных гидразина

В 1957 г. МакБрайдом<sup>6</sup> было установлено, что, в то время как окисление простейших 1,1-диалкилгидразинов в щелочной или нейтральной среде (превращение, известное еще со времен Э. Фишера) приводит к 2-тетразенам, в кислой среде на холоду после потребления двух эквивалентов окислителя образуются неизвестные ранее соединения, спектральные и химические свойства которых соответствуют структуре «диазоподобных веществ» (II):



Катионы в (II) МакБрайд рассматривал как протонированные аминонитрены (1,1-дизазены)<sup>2-5</sup>, и потому несколько позже<sup>7</sup> предложил называть их 1,1-дизамещенными катионами диазения, а соли (II) — солями диазения.

С тех пор окисление несимметричных дизамещенных гидразинов в кислой среде (1) стало обычным и практически единственным способом получения 1,1-дизамещенных диазениевых солей. Для 1,1-диалкилгидразинов окислителями чаще всего служили галогены и галогенаты щелочных металлов<sup>6-25</sup>. Кроме того, использовали соли переходных металлов

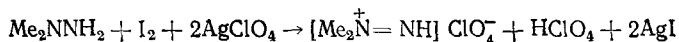
[Ce(IV)<sup>25</sup>, Hg(II)<sup>26</sup>, Cu(II)<sup>27</sup>] и надкислоты<sup>28</sup>. Хюниг постулировал образование катионов диазения при окислении ряда 1,1-диарилгидразинов FeCl<sub>3</sub> и K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>29, 30</sup>. Однако в последнем случае окисление вели в слабокислой (CH<sub>3</sub>COOH) и даже щелочной (пиридин, аммиак) среде, а в этих условиях 1,1-дизамещенные соли диазения сколько-нибудь длительное время существовать не могут (см. ниже); поэтому утверждение Хюнига вызывает определенные сомнения. Сообщают<sup>14</sup>, что при окислении бромом арилзамещенных гидразинов получены только продукты разложения. Однако скорее всего в этом случае идет не окисление, а обычное бромирование ароматического ядра, аналогичное бромированию анилинов, и соли диазения не образуется вовсе. Проводили химическое окисление обычно в водных растворах и лишь однажды — в ацетонитриле<sup>14</sup>.

Соли диазения получали электрохимическим окислением на платиновых электродах 1,1-диарил- и 1-алкил-1-арилгидразинов в ацетонитриле<sup>14, 31–37</sup>, а также 1,1-диметилгидразина в водном растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>25, 38</sup>. 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<sup>39</sup>. Не удалось окислить в этих условиях и 1,1-дибензилгидразин<sup>14</sup>.

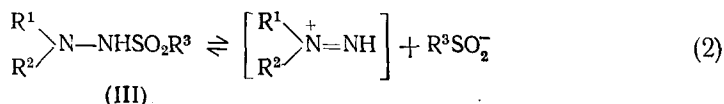
Из данных кулонометрии<sup>31–34, 36–38, 40, 41</sup>, а также потенциометрического титрования KIO<sub>3</sub><sup>42</sup> 1,1-дизамещенных гидразинов в кислых растворах следует, что в соответствии с уравнением (1) идет двухэлектронное окисление с образованием сравнительно устойчивых и дальше не окисляющихся частиц. В спектре ЭПР, снятом при окислении 1,1-диметилгидразина Ge(IV) в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, наблюдается сигнал 1,1-диметилгидразиниевого катион-радикала [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 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<sup>25</sup>. В то же время 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<sup>25</sup>.

Получающиеся при окислении с практически количественными выходами 1,1-дизамещенные соли диазения наиболее устойчивы в сильноокислых растворах при температуре ниже 5°, но даже в этих условиях медленно разлагаются, причем с ростом температуры скорость разложения увеличивается<sup>6</sup>. Соли с арильными заместителями устойчивы только в неводных растворах.

Лишь однажды соль типа (II) была выделена в сухом виде — Мак Брайд получил кристаллический 1,1-диметилдiazений перхлорат<sup>6</sup>:

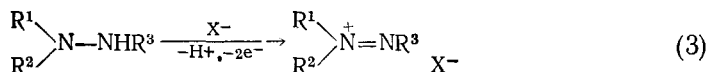


Следует отметить, что формально как соли диазения можно рассматривать вполне устойчивые гидразиды сульфокислот (III). Утверждают, что в полярной среде как в кислых<sup>17</sup>, так и в нейтральных и щелочных растворах<sup>43</sup> они могут обратимо диссоциировать на катионы диазения и анионы сульфоновых кислот:



Существование такого равновесия подтверждается рядом экспериментов по обмену в гидразидах остатков сульфокислот<sup>43</sup> (см. главу V данного обзора), из которых, в частности, следует, что легче всего диссоциируют 1,1-диалкилгидразиды. Однако даже для них положение равновесия (2), по-видимому, сильно сдвинуто влево, так как в спектрах ПМР их растворов не удалось обнаружить сигналов, соответствующих катионам диазения<sup>43</sup>. Сама диссоциация 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 тризамещенные соли ((I),  $R^3 = \text{Ar}$ , *трет* — Bu) могут быть получены химическим ( $\text{Ag}^+$ )<sup>44</sup> и электрохимическим<sup>34, 37, 44-46</sup> окислением соответствующих тризамещенных гидразинов.

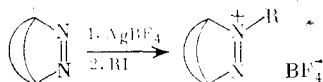


Однако анодное окисление триметилгидразина в ацетонитриле в присутствии кислоты не идет, а в нейтральной и щелочной среде образуется диметилгидразон формальдегида<sup>39</sup>. Вместе с тем считают, что через образование триметилдиазениевого катиона проходит химическое окисление триметилгидразина в кислых водных растворах, а также реакция диссоциации 1,1,2-триметил-2-тозилгидразина<sup>47</sup>, аналогичная реакции (2). Другие трехзамещенные гидразины, не имеющие у  $\alpha$ -углеродных атомов заместителей протонов, способных к отщеплению, в нейтральной и щелочной среде удается окислить электрохимически до соответствующих катионов диазения; однако, будучи протонированы, они не окисляются даже в водных растворах<sup>44</sup>.

## 2. Алкилирование азосоединений и N-нитрозаминов

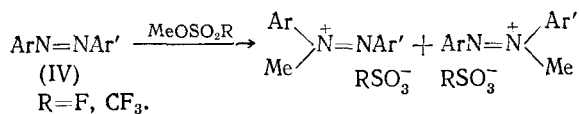
Помимо анодного окисления трехзамещенных гидразинов, хорошим методом синтеза трехзамещенных солей диазения является действие на азосоединения сильных алкилирующих агентов. В результате с выходом 60—90% получаются сухие кристаллические, довольно устойчивые на воздухе соли.

Так, был проалкилирован 2,3-диазабицикло[2,2,1]гептен и ряд родственных азосоединений с симметричным окружением азогруппы<sup>44, 47, 48</sup>.



$R = \text{Me, Et, } m\text{-pet} - \text{Bu}$

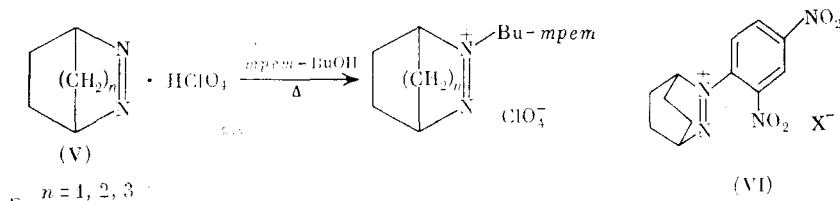
получена серия 1-метил-1,2-диарилдиазениевых солей<sup>49</sup>:



Если в (IV)  $\text{Ar} \neq \text{Ar}'$ , то алкилирование преимущественно, а иногда и исключительно идет по атому азота, связанному с более электронодонор-

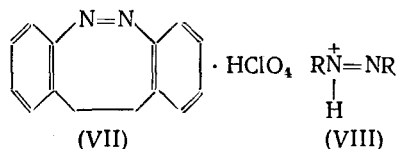
ным заместителем. При наличии в ядре электроноакцепторного заместителя соседний с ним атом азота вообще не алкилируется<sup>49</sup>.

Неожиданно легко и гладко (с выходом 85—90%) приводит к тризамещенным солям диазения кипячение перхлоратов бициклических азосоединений (V) в трет-бутиловом спирте<sup>50</sup>:



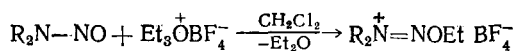
Любопытно, что во всех приведенных примерах введение в молекулу трет-бутильного радикала не сопровождается выделением изобутилена<sup>44</sup>. В еще более мягких условиях (25°, эфир) из 2,3-дизабицикло [2,2,2]октена и 2,4-динитробромбензола с выходом 83% получается соль (VI), X=Br<sup>50</sup>.

Аналогично алкилированию идет протонирование азосоединений<sup>50-52</sup>. Из спектров ПМР некоторых азосоединений в сильноокислых средах при низкой температуре<sup>51, 52</sup>, а также из данных, полученных методом ЭСХА (электронной спектроскопии для химического анализа) для перхлоратов азобензола, пиридазина и *o,o'*-азодибензила (VII)<sup>52</sup>, следует, что при протонировании как *цис*-, так и *транс*-азосоединений получают несимметричные классические ионы (VIII),



т. е. 1,2-дизамещенные катионы диазения, а не какой-либо из мостиковых ионов с протоном, расположенным симметрично относительно обоих атомов азота. По-видимому, многие факты, ранее трактовавшиеся как доказательства образования неклассических ионов и ставшие причиной длительной дискуссии о структуре протонированных азосоединений (см.<sup>51, 52</sup> 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 в приближениях ППДП/2 и МЧПДП/2 для протонированных азометана и азобензола, ион (VIII) более стабилен, чем любой из возможных мостиковых ионов<sup>52</sup>. Таким образом, соли азосоединений можно рассматривать как 1,2-дизамещенные соли диазения.

В 1962 г. Хюниг с сотр. реакцией алифатических N-нитрозаминов с триэтилоксоний тетрафторборатом впервые получили алкоксидазениевые соли<sup>53</sup>:



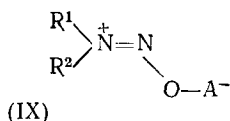
С тех пор алкоксидазениевые соли получали алкилированием как чисто алифатических, так и алкиларилзамещенных N-нитрозаминов триалкилоксоний тетрафторборатами<sup>53-57</sup>, триалкилоксоний гексахлорантимонатами<sup>58</sup>, алкилгалогенидами в присутствии  $SbCl_5$ <sup>55, 57</sup> и  $AgClO_4$ <sup>54, 55</sup>, ди-

метилсульфатом <sup>58-60</sup> и хлористым бензоилом <sup>61</sup> (строго говоря, в последнем случае получается уже не алкокси-, а ацилоксидазениевая соль). Алкилирование идет очень легко и гладко: достаточно смешать реагенты в подходящем растворителе ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  и т. п.) и (иногда) слегка нагреть. Выходы алкоксидазениевых солей близки к количественным, очевидно поэтому другими путями получать их не пытались.

В сухом виде алкоксидазениевые соли представляют кристаллические вещества; лишь некоторые низшие гомологи при комнатной температуре являются маслообразными жидкостями. В отсутствие влаги они могут храниться месяцами без разложения; они растворяются без разложения во многих растворителях, в том числе и в воде, но разлагаются при подщелачивании растворов <sup>55</sup>. Токсичность их ниже, чем у исходных нитрозаминов, и прямо пропорциональна электрофильности катиона. При подкожном введении многие алкоксидазениевые соли вызывают у крыс обширные саркомы <sup>62</sup>.

### 3. Другие источники получения солей диазения

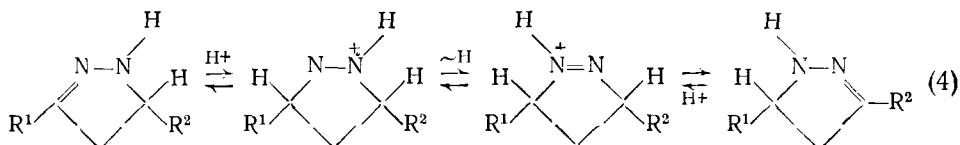
С кислотами Льюиса N-нитрозамины образуют комплексы, которым на основании ИК- и ПМР-спектров приписывается структура (IX), аналогичная алкоксидазениевым солям <sup>63, 64</sup>:



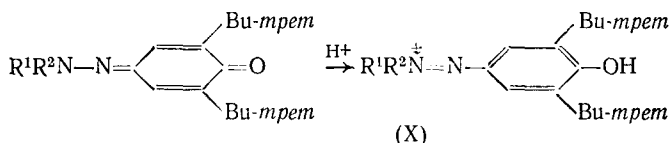
$\text{A} = \text{BF}_3, \text{AgCl}_3, \text{SbCl}_5$  и т. д.

На основании УФ-спектров растворов диалкилнитрозаминов в смеси трихлоруксусной кислоты с циклогексаном сделан вывод о протонировании нитрозаминов, по крайней мере частично, по атому кислорода, т. е. об образовании солей оксидазения <sup>65</sup>.

C-Аналоги нитрозаминов — гидразоны — обычно протонируются и алкилируются по атому азота. Тем не менее для объяснения изомерных превращений 2-пиразолинов в кислой среде допускается их C-протонирование с образованием диазениевого фрагмента <sup>66</sup>:



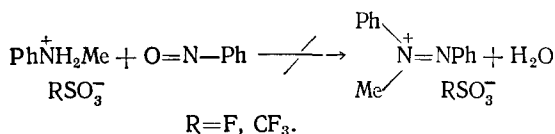
Сообщают также <sup>67</sup>, что при растворении моногидразонов 2,6-ди-*трет*-бутилхинона в смеси  $\text{CF}_3\text{COOH} : \text{C}_3\text{F}_7\text{COOH}$  состава 1:1 образуются ионы (X) — трехзамещенные катионы диазения:



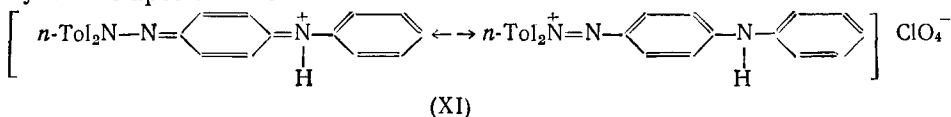
Однако в этом случае ближайшая аналогия — O-протонирование N-нитрозаминов, а катион (X) является фенилогом оксидазениевого катиона.

Единственная пока попытка получить соль диазения путем конденса-

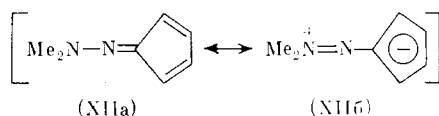
ции нитрозосоединения с солью вторичного амина успеха не имела<sup>49</sup>:



Иногда фрагмент  $\text{>}\overset{+}{\text{N}}=\text{N}$  присутствует только в одной из нескольких граничных структур, возможных для данного соединения. Однако если вклад этой структуры велик, то свойства таких соединений могут быть сходны со свойствами обычных солей диазения. Так, к ряду трехзамещенных солей диазения можно отнести красители типа (XI), выделенные Хюнигом<sup>5, 29, 30, 68</sup> при окислении 1,1-диарилгидразинов в присутствии ароматических аминов.

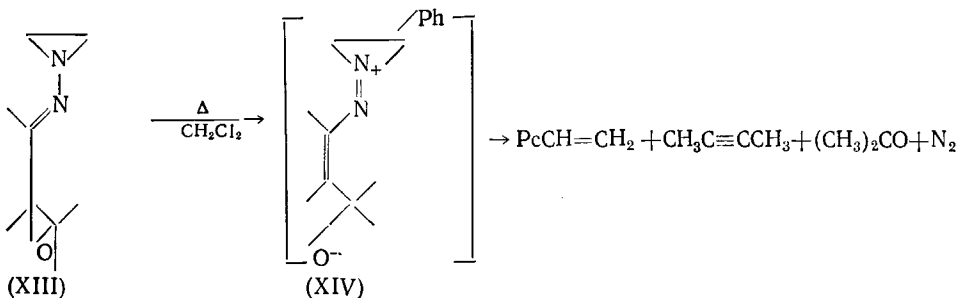


Интересны также соединения, которые можно рассматривать как своего рода внутримолекулярные соли диазения. Примером является диметилгидразон циклопентадиенона (XII)<sup>59, 60</sup>.



Значительный вклад структуры (XIIб) подтверждается большим дипольным моментом этого соединения (3,3 Д), значительно превышающим дипольный момент обычных гидразонов<sup>69</sup>, и, по-видимому, объясняется выгодностью образования ароматического циклопентадиенильного аниона.

Образование другой внутримолекулярной трехзамещенной соли диазения (XIV) предполагается как промежуточная стадия распада гидразона (XIII)<sup>70</sup>:

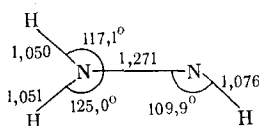


Наконец, в масс-спектре поверхностной ионизации 1,1-диметил-2,2-дейтерогидразина до 70% ионов наиболее интенсивной в спектре линии  $(\text{M}-\text{H})^+$  получалось в результате отрыва атома дейтерия, т. е. имело массу  $\text{M}-2$ , на основании чего утверждается, что этот ион имеет структуру 1,1-дизамещенного катиона диазения<sup>71</sup>.

По аналогии с участием ди- и тризамещенных катионов диазения в ряде реакций ди- и тризамещенных гидразинов высказывались предположения об образовании монозамещенных катионов диазения на промежуточных стадиях соответствующих реакций монозамещенных гидразинов. Например, допускали образование метилдiazениевого катиона при окислении метилгидразина и разложении его тозилата в кислой среде<sup>17</sup>. Однако монозамещенные катионы диазения, в противоположность ди- и тризамещенным, крайне неустойчивы (если вообще образуются) и достоверных данных об их существовании сейчас нет.

### III. СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Почти все имеющиеся в литературе сведения о структуре солей диазения получены путем квантовохимических расчетов их катионов. Для простейшего катиона диазения  $N_2H_3^+$  методом *ab initio* на базе STO-3G в результате полной оптимизации геометрии найдено<sup>72</sup>, что такая частица может существовать (ей соответствует энергетический минимум), является плоской и имеет следующее строение (длины связей приведены в ангстремах):



Полуэмпирическим методом ППДП/2 длина связи азот — азот в  $N_2H_3^+$  была определена в 1,23 Å<sup>73</sup>, т. е. несколько меньшей, чем в предыдущем случае<sup>72</sup>. Помимо различия методов расчета, причиной расхождения может быть то, что полной оптимизации геометрии в<sup>73</sup> не проводили, а принятая в расчетах  $N_2H_3^+$  тригональная гибридизация обоих атомов азота и равная длина всех связей N—H (1,01 Å) лишь довольно грубо моделируют оптимальную геометрию. Тем же полуэмпирическим методом для оксидиазениевого катиона найдена плоская структура с длиной связи  $\overset{+}{N}=N$ , равной 1,24 Å, и предпочтительно трансoidной конформацией по связи N—O<sup>73</sup>. Несмотря на некоторые различия, из приведенных данных видно, что длина связи  $\overset{+}{N}=N$  в катионах диазения близка к обычной для связи  $\overset{+}{N}=N$  в незаряженных частицах (1,238 Å в транс-дiazене  $HN=NH$ <sup>74</sup>).

Также методом ППДП/2 рассчитана электронная структура ряда простейших замещенных катионов диазения<sup>73</sup>. Оказалось, что порядок  $\pi$ -связи  $\overset{+}{N}=N$  в алкил- и арилзамещенных катионах очень высок (0,95—0,96), т. е. эта связь в соответствии с канонической структурой (I) является практически двойной. В алкоксидиазениевых ионах порядок  $\pi$ -связи несколько ниже (0,86—0,89), а кратность связи N—O повышена, что указывает на существование в этих частицах заметного  $p$ — $\pi$ -сопряжения<sup>73</sup>.

Согласно канонической структуре (I), двойная связь между атомами азота возникает за счет «обобществления» неподеленной пары электронов N (1). Однако, несмотря на высокий порядок  $\pi$ -связи, заселенности  $p_z$ -орбиталей обоих атомов азота далеко не равны: заселенность  $p_z$ -орбитали атома N (1) остается существенно больше (1,15—1,20 для алкил-дiazениевых и 1,30—1,37 для алкоксидиазениевых катионов\*) а  $p_z$ -орбитали атома N (2) — меньше единицы<sup>73</sup>. Еще хуже обычная формула (I)

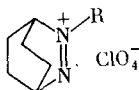
\* Расчеты методом Хюккеля 2-метокси-1-метил-1-арилдiazениевых катионов дают еще большую заселенность  $p_z$ -орбитали N(1) — около 1,49<sup>55</sup>.



отражает распределение зарядов на атомах: из результатов расчета для 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, <sup>52</sup>), причем заряд распределяется в основном в соответствии с электроотрицательностями атомов, и в итоге значительная часть положительного заряда оказывается на атомах водорода. Например, 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 <sup>52</sup>. Эти выводы подтверждаются экспериментально: методом ЭСХА показано, что при переходе от азобензола к его перхлорату (фактически, к 1,2-дифенилдиазений перхлорату)  $E_b(N\ 1\ s)$  — энергия связи  $1\ s$  электронов атомов азота — увеличивается незначительно. Для азобензола  $E_b(N\ 1\ s) = 404,5\ эВ$ , 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  $\sim 2\ эВ$ . Раздвоение полосы говорит о неэквивалентности двух атомов азота в перхлорате, причем найденная экспериментально величина расщепления удовлетворительно согласуется с вычисленной на основании расчетных данных по распределению заряда в транс-1,2-дифенилдиазениево м катионе <sup>52</sup>. Сходная картина наблюдается в рентгеноэлектронных спектрах перхлоратов пиридазина и *o,o'*-азодибензила (VII) <sup>52</sup>.

В результате делокализации положительного заряда в катионах диазения на атоме 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 концев атома азота в катионе фенилдиазония (0,20) и атома углерода в иммониевых ионах ( $\sim 0,2$ ) <sup>73</sup>. По-видимому, это определяет способность алкоксидиазениевых солей, подобно солям диазония и иммония <sup>75</sup>, вступать в реакции сочетания (см. главу V). Вместе с тем сравнительно небольшой заряд на атоме N(2) в алкилзамещенных катионах диазения (0,03—0,10) предполагает меньшую активность соответствующих солей в реакциях этого типа.

В УФ-спектре 1,1-диметилдиазенийперхлората наблюдается поглощение при 280 нм ( $\epsilon\ 150$ ) <sup>7</sup>, для перхлората (XV)  $\lambda_{\max} = 311\ нм$  ( $\epsilon \sim 100$ ) <sup>50</sup>.



(XV) R = мет - Bu;

(XVI) R = 2,4-динитрофенил

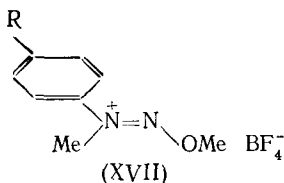
1-Метил-1-фенилдиазенийперхлорат имеет  $\lambda_{\max} = 313\ нм$  ( $\epsilon\ 6700$ ) <sup>37</sup>, а 1,1-дифенилдиазенийперхлорат —  $\lambda_{\max} = 330\ нм$  ( $\epsilon\ 9600$ ) <sup>31, 37</sup>. Батохромный сдвиг и гиперхромный эффект проявляются еще сильнее при переходе к солям с тремя ароматическими заместителями: трифенилдиазенийперхлорат имеет  $\lambda_{\max} = 430\ нм$  ( $\epsilon\ 15\ 400$ ) <sup>37, 45</sup>, 1,1-ди-*n*-толил-2-(*n*-диметиламинофенил)-диазенийперхлорат —  $\lambda_{\max} = 535\ нм$  ( $\epsilon\ 55\ 000$ ) и 1,1-ди-*n*-толил-2-(*n*-анилинофенил)-диазенийперхлорат (XI) —  $\lambda_{\max} = 556\ нм$  <sup>29, 68</sup>. Для 1,1-диметил-2-(2',4'-динитрофенил)-диазенийперхлората наблюдали  $\lambda_{\max} = 232\ нм$  ( $\epsilon\ 22\ 400$ ) <sup>46</sup>, а для соли (XVI) в ацетонитриле  $\lambda_{\max} = 286\ нм$  ( $\epsilon\ 7400$ ) <sup>50</sup>.

По своей природе длинноволновая полоса в УФ-спектрах алкилзамещенных солей диазения (точнее, их катионов) аналогична длинноволновому поглощению алифатических азометиннов, но не, казалось бы, наиболее близкому  $n \rightarrow \pi^*$ -переходу в насыщенных азосоединениях <sup>76, 77</sup>. Как в

группировке  $\text{>}\ddot{\text{N}}=\text{N}\text{<}$ , так и в  $\text{>C=N}\text{<}$  рядом с  $\pi$ -связью имеется лишь одна неподеленная пара, поэтому в УФ-спектрах соединений обоих классов присутствуют полосы  $n\rightarrow\pi^*$ -перехода с близкими энергиями и коэффициентами экстинкции. Появление в азосоединениях у соседнего атома азота второй неподеленной пары приводит к качественно иной картине, так как в результате взаимодействия несвязывающих орбиталей образуются гибридные орбитали  $\psi_+$  и  $\psi_-$ . Энергия одной из них меньше, а другой — примерно на столько же больше, чем энергия «чистой»  $n$ -орбитали; при этом, например, в *транс*-азометане, по данным фотоэлектронной спектроскопии<sup>78</sup>, расщепление несвязывающих уровней достигает 3 эВ. Поэтому самый длинноволновый переход  $\psi_+\rightarrow\pi^*$  в *транс*-азосоединениях (или  $\psi_-\rightarrow\pi^*$  — в *цис*-) <sup>76</sup> требует меньшей энергии, чем обычный  $n\rightarrow\pi^*$ -переход в катионах диазения, а различие в симметрии между орбиталями  $\psi_+$  или  $\psi_-$ , с одной стороны, и практически локализованной орбиталью неподеленной пары — с другой, приводит к различию в правилах отбора, а значит, и в интенсивностях соответствующих полос поглощения в УФ-спектрах солей диазения и азосоединений.

Для алкоксидиазениевых солей с алкильными заместителями характерен максимум поглощения в районе 217—226 нм с  $\epsilon\sim 7\text{--}9\cdot 10^3$ <sup>55</sup>, отвечающий  $\psi_2\rightarrow\psi_3$ -переходу во фрагменте  $\text{>}\ddot{\text{N}}=\text{N}-\text{O}\text{<}$ ,  $\pi$ -электронная система которого вследствие  $p\rightarrow\pi$ -сопряжения изоэлектрона аллильному аниону<sup>73</sup>. Поэтому УФ-спектры алифатических алкоксидиазениевых солей заметно отличаются от УФ-спектров других солей диазения, но схожи со спектрами также изоэлектронных аллильному аниону алкилгидразонов<sup>76, 79</sup> и енаминов<sup>80</sup>, для которых существование  $p\rightarrow\pi$ -сопряжения доказано<sup>81</sup>.

Если в алкоксидиазениевых солях  $\text{R}^1=\text{Ag}$ , то наблюдается батохромный сдвиг, но экстинкция практически не меняется. Сдвиг  $\lambda_{\text{max}}$  в УФ-спектрах 2-метокси-1-метил-1-арилдiazениевых солей (XVII) от полосы поглощения соединения, принятого за стандарт, согласуется с данными расчетов методом Хюккеля<sup>82</sup> и удовлетворительно описывается уравнением Гаммета<sup>55</sup>

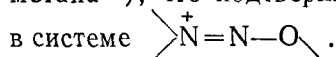


По данным УФ-спектроскопии, чисто ионный характер имеют лишь соли диазения с анионами, обладающими слабыми электронодонорными свойствами (I)  $\text{X}^-=\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  и т. д.). С более электронодонорными анионами катионы диазения образуют ионные пары<sup>7</sup>, и в УФ-спектрах солей ((I),  $\text{X}^-=\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) появляется длинноволновая полоса переноса заряда<sup>50, 82</sup>. При уменьшении полярности растворителя интенсивность этой полосы возрастает<sup>82</sup>. Максимум поглощения с увеличением донорных свойств аниона и акцепторных свойств катиона диазения сдвигается в сторону меньших энергий<sup>50, 82</sup>.

Инфракрасные спектры получены лишь для алкоксидиазениевых солей. Чисто алифатические соли имеют в ИК-спектре интенсивную полосу при 1540—1575  $\text{см}^{-1}$ <sup>53-55</sup>, обусловленную валентными колебаниями  $\text{N}=\text{N}$ -связи. Для соединений (XVII) эта полоса ослабевает и сдвигается к 1510  $\text{см}^{-1}$ , так что ее присутствие в некоторых случаях маскируется

сильным поглощением ароматического ядра при  $\sim 1500 \text{ см}^{-1}$ . Кроме того, если анионом служит  $\text{BPh}_4^-$  или  $\text{SbCl}_6^-$ , то в районе  $1000\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$ , обычно закрытом поглощением анионов  $\text{BF}_4^-$  или  $\text{ClO}_4^-$  видна сильная полоса, которую приписывают валентным колебаниям связи  $\text{N}=\text{O}^{55}$ .

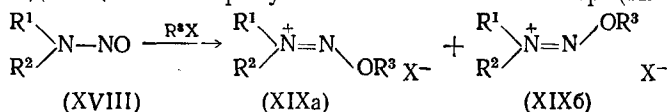
В среднем частота валентных колебаний  $\text{N}=\text{N}$ -связи в алкоксидиазениевых солях оказывается несколько ниже частоты валентных колебаний связи  $\text{N}=\text{N}$  в алифатических азосоединениях ( $1574 \text{ см}^{-1}$  для азометана<sup>83</sup>), что подтверждает вывод о существовании  $p$ - $\pi$ -сопряжения в системе



В спектрах ПМР диазениевых солей характеристичны сигналы протонов при  $\alpha$ -углеродных атомах заместителей, причем в 1,2-ди и тризамещенных солях диазения химические сдвиги сигналов радикалов при соседних атомах азота разнятся весьма мало ( $0,1\text{--}0,3 \text{ м. д.}$ ). При  $\text{R}^3 \neq \text{OAlk}$  для  $\alpha$ -метильных групп типичен интервал  $\delta$ , равный  $4,3\text{--}5,1 \text{ м. д.}$ <sup>11, 15, 19, 44, 49, 67</sup>, в более слабом поле располагаются сигналы  $\alpha$ -метиленовых ( $\delta = 4,7\text{--}5,4 \text{ м. д.}$  для этильных радикалов<sup>19, 44</sup> и  $\delta = 5,5\text{--}6,0 \text{ м. д.}$  в случае аллильных<sup>44</sup> и бензильных<sup>44</sup> протонов) и  $\alpha$ -метиновых протонов ( $\delta = 5,6\text{--}6,2 \text{ м. д.}$ <sup>19, 44, 47</sup>). В алкоксидиазениевых солях наблюдается та же зависимость химического сдвига от вида  $\alpha$ -протонов, но соответствующие сигналы смещены на  $\sim 0,5\text{--}0,8 \text{ м. д.}$  в сильное поле<sup>55</sup>. В то же время сигналы  $\alpha$ -протонов алкоксильного радикала в этих солях находятся в интервале  $\delta = 4,5\text{--}5,2 \text{ м. д.}$ , т. е. в более слабых полях, чем сигналы  $\alpha$ -протонов в спиртах и эфирах ( $\delta = 3,2\text{--}4,1 \text{ м. д.}$ <sup>84</sup>).

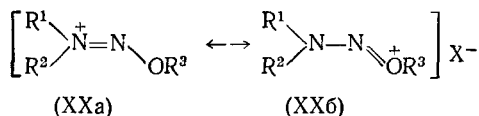
*трет*-Бутильные заместители при атомах азота во всех диазениевых солях поглощают в районе  $\delta = 1,47\text{--}1,75 \text{ м. д.}$ <sup>44, 47, 51, 55</sup>. Протон группы  $\text{N}-\text{H}$  в диазамещенных солях диазения из-за быстрого (в шкале времени ПМР) обмена обычно дает общий сигнал с протонами растворителя. Если же обмен удастся замедлить, то поглощение  $\text{N}-\text{H}$ -протона наблюдается в очень слабом поле ( $\delta = 12,9\text{--}16,6 \text{ м. д.}$ <sup>24, 51, 52</sup>).

Вследствие высокого порядка связи азот—азот для диазениевых солей возможна *син*—*анти*-изомерия. Поэтому в спектрах ПМР солей (XIX) даже при  $\text{R}^1 = \text{R}^2$  присутствуют два сигнала, отвечающие протонам при  $\alpha$ -углеродных атомах радикалов в *син*- и *анти*-положениях по отношению к алкоксильной группе<sup>55, 58</sup>. При алкилировании нитрозаминов ((XVIII),  $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$ ), которые сами обычно представляют собой смесь *син*- и *анти*-изомеров, получают обе изомерные алкоксидиазениевые соли (XIXa) и (XIXб). Исключение составляют нитрозамины с *трет*-Бу, когда даже для  $\text{R}^3 = \text{Me}$  образуется только *анти*-изомер (XIXa)<sup>55, 57</sup>.



У 1,1-дизамещенных диазениевых солей *син*—*анти*-изомерию до последнего времени не наблюдали. В обычных условиях съемки спектров ПМР ( $\text{NBu/H}_2\text{O}$ ,  $25\text{--}30^\circ$ ) идет быстрый обмен  $\text{N}-\text{H}$ -протонов с растворителем и оба заместителя  $\text{R}^1$  и  $\text{R}^2$  дают общий сигнал в спектре ПМР. При замене  $\text{NBu/H}_2\text{O}$  на  $\text{DBu/D}_2\text{O}$  вид спектра меняется: наблюдается уширение линий и размывание тонкой структуры мультиплетов, что могло бы рассматриваться как следствие медленного обмена протонов у  $\alpha$ -углеродных атомов заместителей на дейтерий<sup>19</sup>. Однако интегральная интенсивность сигнала  $\alpha$ -протонов почти не уменьшается и, кроме того, оказывается, что такой же вид приобретают спектры ПМР в  $\text{NBu/H}_2\text{O}$  при понижении температуры до  $0^\circ$ , причем в этом случае в слабых полях

Резюмируя изложенные выше расчетные и экспериментальные данные о структуре солей диазения, можно сказать, что в соответствии с канонической структурой (I) связь  $\overset{+}{\text{N}}=\text{N}$  в этих соединениях практически двойная. В алкоксидиазениевых солях вследствие существования во фрагменте  $\overset{+}{\text{N}}=\text{N}-\text{O}$  заметного  $p-\pi$ -сопряжения ее порядок несколько ниже, поэтому структура алкоксидиазениевых солей на языке валентных схем должна описываться не одной, а по меньшей мере наложением двух структур (XXa) и (XXб)

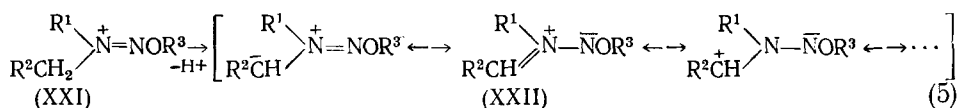


#### IV. КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА КАТИОНОВ ДИАЗЕНИЯ

Весьма кислыми являются  $\alpha$ -протоны заместителей во фрагменте

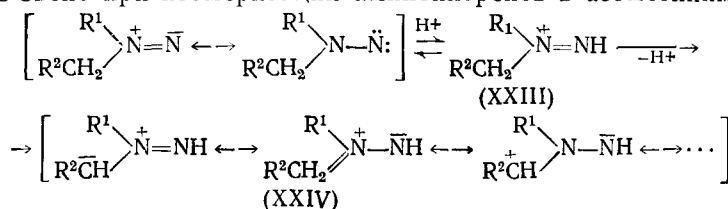
Отрыв нуклеофилом протона от  $\alpha$ -углеродного атома при N(1) по схеме (5) предложен в качестве первой стадии большинства реакций алкоксидиазениевых солей (XXI)<sup>5</sup>, причем экспериментом по дейтеробме-

ну показано, что эта стадия является необратимой<sup>85</sup>.

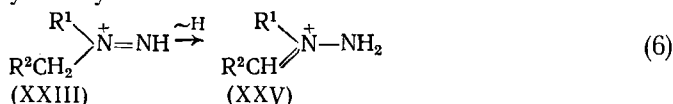


Очень легко теряет протон метильная группа в 1,1-диметил-2-(2',4'-динитрофенил)-диазениевом катионе<sup>46</sup>, также имеющем сильный электроноакцепторный заместитель при втором атоме азота.

Аналогичный отрыв протона от  $\alpha$ -углеродного атома с образованием биполярных азометиниминов (XXIV) считается возможным для 1,1-замещенных катионов диазения (XXIII), и допускается<sup>43, 86</sup> как промежуточное звено при изомеризации аминонитренов в азометинимины:

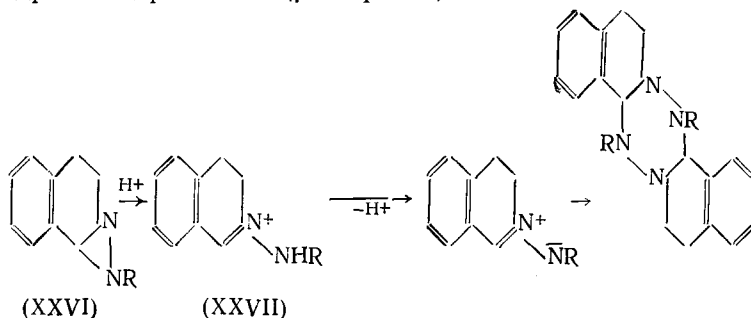


Помимо этого, рассматривали и другой сходный процесс — перенос  $\alpha$ -протона к концевому атому азота<sup>15, 17–19, 24, 26, 27, 46, 87</sup>



Практически полное отсутствие дейтерообмена  $\alpha$ -протонов в 1,1-диалкил-диазениевых катионах в DBr/D<sub>2</sub>O<sup>24</sup> согласуется с результатами, полученными для алкоксидиазениевых солей<sup>85</sup>, и позволяет сделать вывод о необратимости отрыва  $\alpha$ -протона от катиона (XXIII) и об отсутствии в растворах солей диазения ранее предполагавшегося<sup>15, 18, 19, 26, 27</sup> таутомерного равновесия (XXIII)  $\rightleftharpoons$  (XXV). Трактовавшиеся прежде как возможное следствие дейтерообмена изменения в ПМР-спектрах 1,1-диалкил-диазениевых солей при переходе от HBr/H<sub>2</sub>O к DBr/D<sub>2</sub>O<sup>19</sup>, как было сказано выше, вызваны замедлением обмена N—H-протона\*.

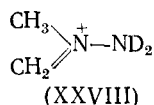
Изомерные катионам диазения структуры типа (XXV) ранее уже рассматривал Шмитц<sup>88–90</sup>, предположивший образование (XXVII) в результате раскрытия диазиридинового кольца в (XXVI), а также при действии гидразингидрата на *o*-( $\beta$ -хлорэтил)-бензальдегид.



\* Однако авторы работы<sup>15</sup> утверждают, что у них есть доказательства дейтерообмена в 1,1-диметилдiazенийбромиде в DBr/D<sub>2</sub>O и CF<sub>3</sub>COOD, хотя экспериментальных фактов не приводят. Вполне возможно, что это утверждение вызвано сходной ошибкой в интерпретации результатов.

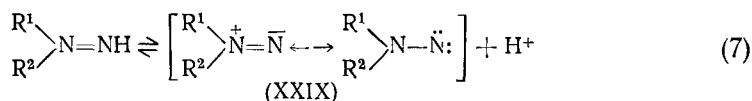
Под действием оснований катион (XXVII) отщепляет протон, давая соответствующий азометинимин и затем продукты димеризации, однако соли (XXVII) устойчивы и Шмитцу удалось выделить хлорид (XXVII)  $R=Me$ <sup>89</sup> и пикрат (XXVII)  $R=H$ <sup>90</sup>,

При ионизации 1,1-диметил-2,2-дидейтерогидазина электронным ударом свыше 95% ионов пика  $(M-H)^+$  получают за счет отрыва водорода от метильной группы; эти ионы можно представить в виде (XXVIII)



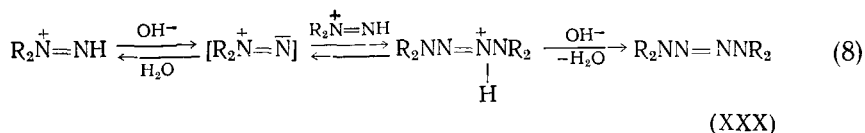
В спектрах поверхностной ионизации их около 30%, остальная часть ионов этого типа возникает в результате отрыва дейтерия от атома азота<sup>71</sup>.

В дизамещенных катионах диазения альтернативой отрыва протона от  $\alpha$ -углеродного атома служит потеря N—H-протона, причем последний процесс, по-видимому, протекает обратимо и довольно быстро. Уже в первой работе по солям диазения<sup>6</sup> отмечено, что 1,1-дизамещенные катионы диазения являются N—H-кислотами, сопряженными соответствующим аминонитренам (XXIX), и предположено существование в растворах кислотно-основного равновесия (7)



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

Влияние кислотности среды можно легко проследить. В то время как кислые растворы солей диазения (I),  $R^3=H$ , на холоду довольно устойчивы, подщелачивание приводит к смещению равновесия (7) вправо и к образованию продуктов, типичных для протекающих с участием аминонитренов реакций. Так, при нейтрализации кислых растворов этих солей приливанием к ним раствора щелочи с хорошими выходами получают соответствующие 2-тетразены (XXX)<sup>6-10, 13, 15, 20, 23, 27, 28, 91</sup>, образование которых рассматривают как результат взаимодействия промежуточно образующихся аминонитренов с окружающими их катионами диазения<sup>2, 7</sup>:



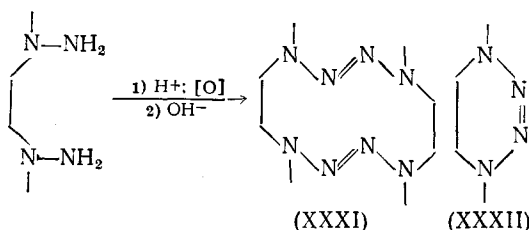
Реакция (8) запатентована как метод синтеза 2-тетразенов<sup>9</sup>, которые до недавнего времени считались ее единственными продуктами.

Но при противоположном способе нейтрализации — добавлением раствора соли (I),  $R^3=H$ , к раствору щелочи — и при низкой концентрации соли выход тетразена мал<sup>7, 20</sup>, так как в таком варианте образующиеся аминонитрены практически лишены окружения из электрофильных катионов диазения. Вместе с тем эти условия благоприятствуют внутримолекулярным превращениям аминонитренов, и в результате удастся зафиксировать практически весь набор продуктов, типичных для реакций, идущих с участием аминонитренов: моно- и дизамещенные гидразоны, тетразены, геминальные азогидразины<sup>20</sup>. Такой результат служит вес-

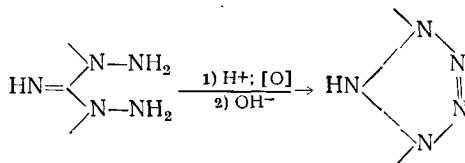
ким доводом, подтверждающим образование аминонитренов при действии оснований на 1,1-дизамещенные соли диазения, и говорит о том, что реакция нейтрализации кислых растворов этих солей может служить удобным источником аминонитренов в весьма мягких условиях<sup>20</sup>.

Нейтрализация отдельно приготовленных, но затем слитых вместе растворов двух различных солей диазения (I)  $R^3=N$  приводит к смеси всех трех тетразенов (симметричных, и несимметричного) в статистически ожидаемом соотношении<sup>6-8, 27</sup>. Совместная нейтрализация большего числа солей приводит к соответствующему увеличению числа тетразенов, причем их количества также близки к ожидаемым статистически<sup>7</sup>.

При попытке синтеза тетрагидротетразина (XXXII) путем внутримолекулярного замыкания тетразеновой цепочки был выделен лишь двенадцатичленный *бис*-тетразен (XXXI)<sup>31</sup>,



хотя по сообщению МакБрайда в совершенно аналогичных условиях удалось включить тетразеновый фрагмент в пятичленный цикл<sup>6</sup>:



В концентрированных растворах 1,1-диалкилдиазениевых солей образование тетразенов начинается уже при pH 0,5—1<sup>7</sup>, поэтому при окислении соответствующих гидразинов в слабокислой среде обычно сразу получают тетразены или продукты других превращений аминонитренов, но не соли диазения.

При переходе от 1,1-диалкил- к 1,1-диарилзамещенным солям диазения основность соответствующих аминонитренов должна падать, а равновесие (7) смещаться вправо. Возможно, именно вследствие этого 1,1-дифенилдиазенийперхлорат существенно менее стабилен, чем 1-метил-1-фенилдиазенийперхлорат<sup>37</sup>, 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<sup>51, 52</sup>.

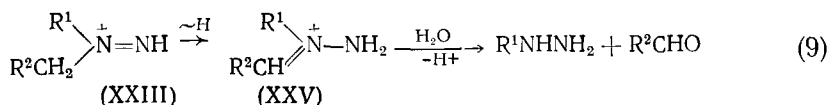
Сравнивая склонность к отщеплению N—H- и  $\alpha$ -C—H-протонов в дизамещенных катионах диазения можно сделать чисто качественный вывод, что в большинстве случаев более кислым и подвижным является N—H-протон. Однако количественного сравнения кислотности этих водородных атомов никто не проводил, и, как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

## V. РЕАКЦИЯ СОЛЕЙ ДИАЗЕНИЯ

## 1. Реакции разложения

Сведения о путях распада солей диазения достаточно противоречивы и запутаны\*, что, вероятно, объясняется большим числом вторичных реакций, в которые могут вступать первичные продукты разложения. Поэтому неудивительно, что иногда констатируется лишь сам факт разложения соли и не делается попыток установить строение продуктов, а тем более механизм распада<sup>6, 13, 46</sup>.

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  $\alpha$ -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 1,1-дизамещенных диазениевых катионов (9)<sup>17, 18, 26, 27</sup>, последняя стадия которого аналогична легко идущему гидролизу катионов иммония<sup>75, 92</sup>.



На холоду реакция (9) почти незаметна, но с ростом температуры ее скорость быстро увеличивается и при кипячении гидролиз заканчивается за несколько минут. 1,1-Дизопропилдiazенийбромид гидролизуетсa труднее, чем соли с первичными заместителями; если в (XXIII)  $\text{R}^1$  — первичный радикал и  $\text{R}^1 \neq \text{R}^2\text{CH}_2$ , то гидролиз проходит по обоим возможным направлениям, но если радикал  $\text{R}^1$  — вторичный, то образуются исключительно  $\text{R}^2\text{CHO}$  и  $\text{R}^1\text{NHNH}_2$ <sup>18, 26</sup>. 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 посредством определения образующихся карбонильных соединений<sup>26</sup>.

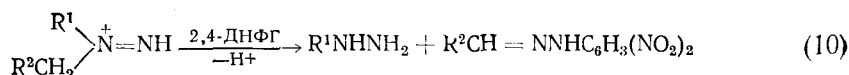
Продукты гидролиза — моноалкилгидразин и (чаще всего) альдегид — далее могут реагировать между собой, что, возможно, и служит причиной появления соответствующих моноалкилгидразонов в некоторых превращениях с участием 1,1-диалкилдiazениевых катионов<sup>27, 38</sup>. Впрочем, нет оснований исключить и другие возможные пути образования гидразонов. Например, превращение катиона (XXIII) в азометинин (XXIV) с перегруппировкой последнего в гидразон, т. е. реакцию, являющуюся предположительно заключительной стадией так называемой «дiazен-гидразонной» перегруппировки аминонитренов<sup>2, 86</sup>, или же саму diazen-гидразонную перегруппировку аминонитренов, находящихся в равновесии (7) с 1,1-дизамещенными катионами диазения. Тогда, наоборот, первичным следует считать образование моноалкилгидразона, а моноалкилгидразин и альдегид рассматривать как вторичные продукты гидролиза моноалкилгидразона. Если к тому же учесть, что в качестве одной из промежуточных стадий diazen-гидразонной перегруппировки предлагается протонирование аминонитрена в ион диазения<sup>2</sup>, а для

\* Например, по одним данным<sup>6</sup> разложение 1,1-диалкилдiazениевых солей в кислых растворах есть реакция первого порядка по соли диазения, но в более поздней работе<sup>15</sup> вскользь отмечается, что разложение 1,1-диметилдiazенийбромида в НВГ подчиняется уравнению второго порядка по соли диазения.



самой перегруппировки удовлетворительного механизма до сих пор нет<sup>2, 5, 93</sup>, то видно, что окончательные выводы о механизме гидролиза 1,1-диалкилдиазениевых катионов делать еще рано.

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<sup>18, 24</sup>

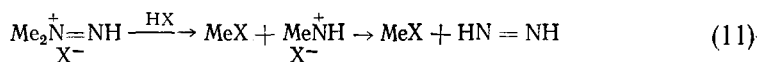


В случае  $\text{R}^1 \neq \text{R}^2\text{CH}_2$  течение реакции (10) сходно с гидролизом (9), но 1,1-диизопропилдиазенийбромид с реактивом 2,4-ДНФГ на холоду совсем не дает осадка<sup>18, 24</sup>. Для взаимодействия с 2,4-ДНФГ также можно допустить по меньшей мере два механизма: предварительный гидролиз или же непосредственную реакцию 2,4-ДНФГ с изомерной катиону диазения частицей (XXV), причем более определенного выбора сделать пока нельзя<sup>24</sup>.

По-видимому, сходны с гидролизом 1,1-диалкилдиазениевых солей процессы распада алкоксидиазениевых<sup>55</sup> и некоторых других тризамещенных солей диазения<sup>46</sup> в присутствии воды. В пользу предварительного отрыва  $\alpha$ -протона говорит, например, то, что с увеличением его кислотности стабильность алкоксидиазениевых солей падает<sup>55</sup>. Во многом аналогичен реакции (9) предложенный Норманом<sup>87</sup> механизм образования бензилгидразина и бензальдегида при окислении 1,1-дибензилгидразина тетраацетатом свинца, включающий изомеризацию катиона диазения в частицу вида (XXV) и ее ацетоллиз.

Другим направлением распада, обычным для 1,1-дизамещенных солей диазения, является образование тетраэнов и их последующее разложение. При этом получаются первичные и вторичные амины, альдегиды и азот<sup>94</sup>. Такой процесс играет заметную роль в слабокислых или сильно концентрированных растворах, а также для очень кислых катионов диазения<sup>6, 7, 37</sup>. Наблюдали также, что после перемешивания раствора 1,1-диизопропилдиазенийбромида при 0° в течение 4-х часов нейтрализация приводит к образованию 60% диизопропиламина и только 23% 1,1,4,4-тетраил-2-тетразена<sup>13</sup>. Причина и механизм столь глубокого разложения неясны.

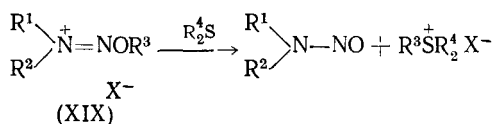
К распаду катионов диазения может приводить их атака галогенид-ионами. Так, утверждают<sup>17</sup>, что в концентрированных HCl или HBr идет взаимодействие 1,1-диалкилдиазениевых катионов с анионами Cl<sup>-</sup> или Br<sup>-</sup> с образованием алкилгалогенидов и, в конечном итоге, димиды, который в этих условиях быстро разлагается, восстанавливая часть реагентов.



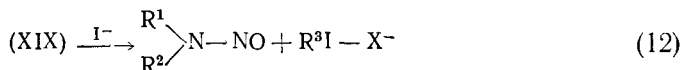
Реакция быстро идет при кипячении, но и при стоянии раствора 1,1-диметилдиазенийбромида в HCl при комнатной температуре выделяются CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>3</sub>Br и N<sub>2</sub>. Следует, однако, отметить, что общий объем выделившихся газов не превышает 10% от рассчитанного по (11), и роль таких процессов, по-видимому, невелика.

В то время как атака алкоксидиазениевых солей жесткими нуклеофилами обычно начинается с отрыва протона от  $\alpha$ -углеродного атома заместителя при N(1), мягкие нуклеофилы отщепляют заместитель при атоме кислорода. Так, соли (XIX) легко дезалкилируются в исходные нитро-

замины сульфидами<sup>58</sup>



и иодид-ионами<sup>55, 82</sup>:

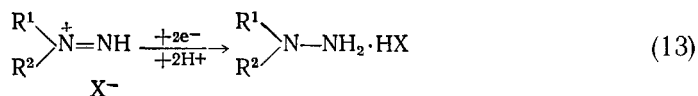


причем реакция (12) при комнатной температуре идет практически мгновенно.

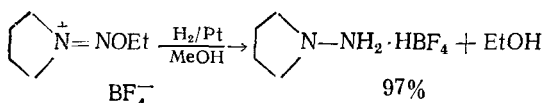
В присутствии иодид-ионов неустойчивы и другие соли диазения в связи с тем, что анион  $\text{I}^-$  способен восстанавливать диазениевые катионы<sup>15, 50</sup>. Помимо этого, катионы диазения могут восстанавливаться первичными продуктами своего распада или других реакций (примеры будут рассмотрены ниже), что также приводит к их исчезновению.

## 2. Восстановление солей диазения

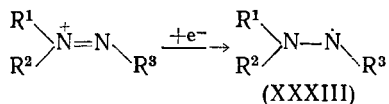
1,1-Дизамещенные соли диазения могут быть восстановлены в исходные гидразиниевые соли как химическим ( $\text{SnCl}_2^6, 28$ ,  $\text{HI}^{15}$ ), так и электрохимическим<sup>31-33, 37, 38</sup> путем с выходами, близкими к количественным:



Аналогично — до тризамещенных гидразинов — обычно идет электрохимическое восстановление тризамещенных диазениевых солей<sup>37, 45, 46</sup>, однако алкоксидиазениевые соли при гидрировании дают дизамещенные гидразины<sup>53, 54</sup>. Например:



В апротонной среде электрохимическое восстановление тризамещенных солей диазения является одноэлектронным<sup>44, 45, 48, 82, 95</sup> и останавливается на стадии образования гидразильных радикалов (XXXIII)



Кроме того, обратимое одноэлектронное восстановление может наблюдаться и в сильнощелочных водных растворах, но при уменьшении pH ускоряется протонирование радикала (XXXIII), а получающийся при этом катион-радикал легко восстанавливается до гидразина — суммарный процесс становится двухэлектронным<sup>44</sup>.

По данным полярографии, типичные значения потенциала полуволны ( $E_{1/2}$ ) одноэлектронного восстановления алкилзамещенных диазениевых солей находятся в диапазоне  $-0,5 \div -0,8 \text{ В}$ <sup>44, 48</sup>, для солей с фенильными заместителями лежат около  $0 \text{ В}$ <sup>31, 37, 45</sup>, а введение в катион

диазения 2,4-динитрофенильной группы сдвигает потенциал полуволны до  $+0,2\text{ В}$ <sup>46, 50</sup>. Для 2-метокси-1-метил-1-арилдiazениевых солей (XVII) значение  $E_{1/2}$  меняется от  $-0,35$  до  $-0,04\text{ В}$ , причем было показано, что зависимость  $E_{1/2}$  от заместителя в ароматическом ядре удовлетворительно описывается уравнением Гаммета<sup>82</sup>. 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. Поэтому неудивительно, что для солей (XVII) изменения  $E_{1/2}$  также хорошо коррелируют с разностями энергий НСО, рассчитанными методом Хюккеля<sup>82</sup>.

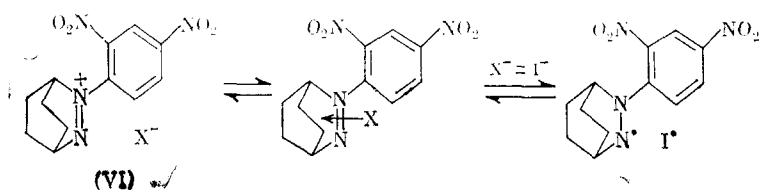
Восстановление является побочной реакцией во многих превращениях солей диазения, причем восстановителями служат другие компоненты реакционной смеси. Найдено, например, что 1,1-диметилдiazений-бромид восстанавливается в исходный гидразин ацетальдегидом<sup>41</sup>. Первичные продукты взаимодействия 1,1-дифенил-<sup>33,34</sup> и 1-метил-1-фенилдiazенийперхлората<sup>34</sup> с *транс*-стильбеном — тетрагидроциннолины, а также получающиеся при реакции алкоксидiazениевых солей с основаниями Шиффа триазолидины<sup>53, 96–98</sup> в условиях реакции восстанавливают diaзениевые соли, т. е. соли диазения могут выступать как окислители.

Наконец, катионы диазения могут восстанавливаться за счет противоиона, возможно, через образование донорно-акцепторных комплексов, к рассмотрению которых мы сейчас перейдем.

### 3. Донорно-акцепторные взаимодействия в растворах солей диазения

В зависимости от структуры заместителей и природы противоиона группа  $\text{>N}^+=\text{N}\text{<}$  может выступать как частичный или даже полный акцептор электрона. Выше уже было сказано, что по данным УФ-спектроскопии свободные катионы диазения существуют лишь в растворах diaзениевых солей с анионами, являющимися плохими донорами электронов, в полярных растворителях. В остальных же случаях катионы диазения образуют с противоионами ионные пары и донорно-акцепторные комплексы<sup>7, 50</sup>. 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 НСО акцептора — катиона диазения — и верхней занятой орбитали (ВЗО) донора — противоиона, а также с уменьшением полярности растворителя. В предельном случае электрон переносится полностью — происходит одноэлектронное восстановление катиона диазения и образуется радикальная пара.

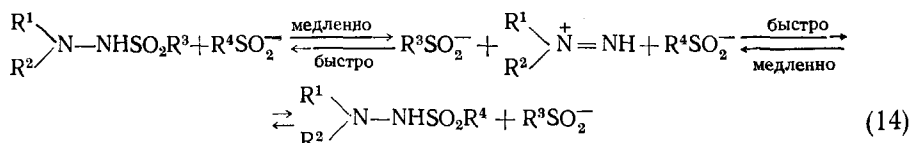
Установлено<sup>50</sup>, что УФ-спектр перхлората (VI),  $\text{X}^-=\text{ClO}_4^-$  в растворах разной полярности изменяется мало; у бромида при переходе от водного раствора к ацетонитрилу и хлористому метилу появляется сильная длинноволновая полоса переноса заряда, а иодид, хотя еще является солью в воде, в неполярных растворителях дает зеленые парамагнитные растворы — ионная пара превращается в пару радикальную:



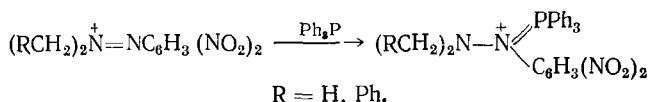
В то же время замена в (VI),  $X^- = I^-$ , 2,4-динитрофенильного радикала на *трет*-бутильный ослабляет акцепторные свойства катиона, и даже в малополярных растворителях полного переноса электрона не происходит<sup>50</sup>.

Другим примером является взаимодействие ряда алкоксидазениевых солей (XVII) с NaI<sup>82</sup>. При комнатной температуре идет быстрое дезалкилирование согласно схеме (12), но при  $-46^\circ$  в ацетонитриле удается зафиксировать образование донорно-акцепторных комплексов алкоксидазениевых 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<sup>82</sup>.

По-видимому, те же закономерности справедливы для обменных процессов с участием 1,1-диалкилгидразидов сульфокислот, подробно изученных Лемалом<sup>2, 43</sup>. Он обнаружил, что в полярных растворителях в присутствии солей сульфоновых кислот в гидразидах может протекать обмен остатка сульфокислоты (14). С помощью спектроскопии ПМР показано, что при смешении растворов гидразида и соли сульфоновой кислоты начальная скорость обмена не зависит от концентрации сульфоната металла, из чего сделан вывод, что стадией, определяющей скорость реакции, является диссоциация гидразида на катион диазения и сульфинат-анион, т. е. осуществляется  $S_N1$ -механизм<sup>43</sup>:



В результате обмена с бисульфитами 1,1-диалкилгидразиды сульфокислот образуют малодиссоциированные гидразиды серной кислоты, но с такими прекрасными нуклеофилами, как ионы  $N_3^-$ ,  $OCN^-$ ,  $SCN^-$  и  $S_2O_3^{2-}$ , никаких признаков взаимодействия не наблюдается<sup>2, 43</sup>. Была выдвинута гипотеза, что эта селективность катионов диазения и устойчивость получающихся гидразидов обусловлены выгодностью взаимодействия неподеленной пары электронов атома N(2) с вакантной *d*-орбиталью серы, вследствие чего кратность связи N—S в гидразидах должна быть повышена. С этих позиций объяснили и тот факт, что фосфины, атом фосфора в которых также имеет подходящие по энергии вакантные *d*-орбитали и, следовательно, мог бы образовывать частично двойную связь с атомом азота, дают аддукты с 1,1-дизамещенными<sup>2, 43</sup> и тризамещенными<sup>46</sup> катионами диазения. Например:



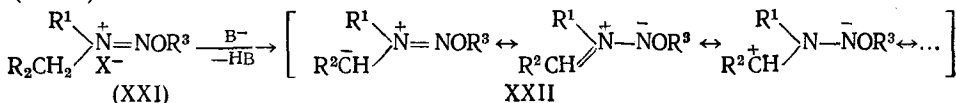
Однако в свете сказанного в начале главы кажется более правильным трактовать все рассмотренные выше случаи как обычное донорно-акцепторное взаимодействие. Видно, что прочные комплексы катионы диазения образуют с ионами-восстановителями, которые имеют высоко расположенную ВЗО и легко отдают электрон, восстанавливая ион диазения в гидразильный остаток; нуклеофильность же аниона здесь действительно не играет заметной роли. Аддукты с фосфинами также образуются за счет переноса электрона от фосфора к азоту, а не наоборот; согласно данным самого Лемала при гидролизе этих аддуктов получают соответствующие гидразины и окись фосфина<sup>2, 43</sup>. 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<sup>43</sup> также укладывается в общие закономерности донорно-акцепторных взаимодействий.

Наконец, можно отметить, что по данным работ<sup>34, 45</sup> трифенилдиазениевый катион дает прочный комплекс с пиридином — соединением, в котором нет низко лежащих вакантных орбиталей, способных эффективно взаимодействовать с неподеленной парой N(2) в катионе диазения. Существование комплекса, на наш взгляд, вполне аналогичного аддуктам диазениевых катионов с фосфинами, обеспечивается взаимодействием НСО трифенилдиазениевого катиона с неподеленной парой электронов атома азота в пиридине. В пользу этого говорит также отсутствие комплексообразования с 2,6-лутидином, где атом азота стерически экранирован<sup>34, 45</sup>.

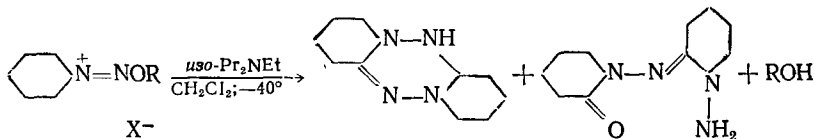
Возможно, что через стадию образования донорно-акцепторных комплексов с иодид-ионами проходит восстановление 1,1-диметилдиазениевых катионов в системе KI/HCl<sup>45</sup>, причем в кислой среде идет двух-электронное восстановление до гидразиниевой соли.

#### 4. Реакции солей диазения, идущие через 1,3-дипольные частицы

Выше (глава IV) уже отмечалось, что действие оснований на соли диазения может приводить к необратимому отрыву  $\alpha$ -протона от заместителей при первом атоме азота и образованию 1,3-дипольных частиц — азометиниминов. Реакции, начинающиеся с этой стадии, наблюдали для различных типов солей диазения, но наиболее характерны они для алкоксидиазениевых солей (XXI), свойства которых во многом определяются дальнейшими превращениями соответствующих 1,3-диполей (XXII).



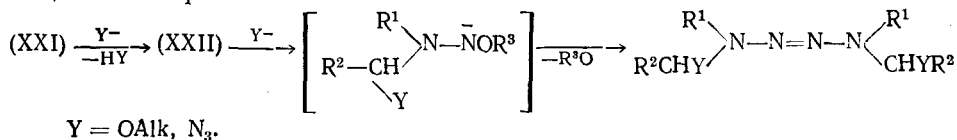
При генерации азометиниминов слабонуклеофильными основаниями получают димерные продукты, в частности, производные 1,2,4,5-тетразина<sup>5</sup>:



Для реакций, в которых предполагается участие азометиниминов, образование полностью или частично (скорее всего, вследствие окисле-

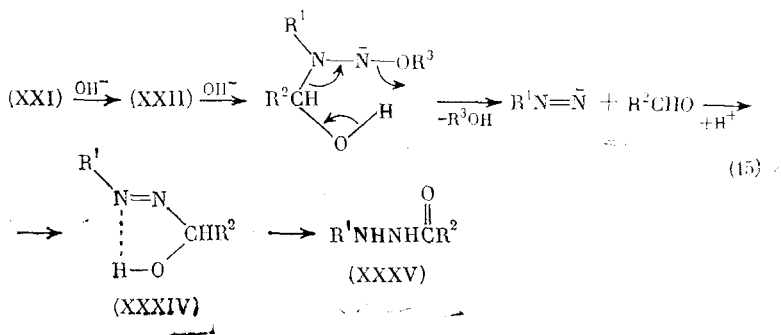
ния) насыщенного тетразинового цикла весьма типично<sup>2, 5, 99, 100</sup>. Ранее считали, что к пергидротетразинам приводит согласованная димеризация самих азометиниминов «голова к хвосту», однако, во-первых, взаимодействие двух таких нестабильных промежуточных частиц маловероятно по статистическим причинам, а во-вторых, как было недавно отмечено<sup>100</sup>, согласованный процесс здесь является запрещенным. Поэтому скорее всего димеры являются продуктами взаимодействия азометиниминов с исходными соединениями.

Более нуклеофильные основания сами реагируют с первоначально образующимися цвиттер-ионами. Так, действие на алкоксидазениевые соли в спиртовом растворе алкоголят- или азид-ионов приводит к  $\alpha$ -замещенным тетраzenам<sup>5, 101</sup>



Механизм последней стадии пока неясен, но возможно, что реакция идет через соответствующий аминонитрен или 1,1-дизамещенный катон диазения<sup>101</sup>.

Весьма неожиданными оказываются продукты взаимодействия алкоксидазениевых солей с  $OH^-$ -ионами<sup>53, 57, 85, 102-104</sup>. В эту реакцию вступают лишь соли с алифатическими радикалами, и в случае ациклических соединений<sup>57, 85, 103</sup> она приводит к *транс*-азоспиртам (XXXIV), для образования которых предложен следующий механизм:



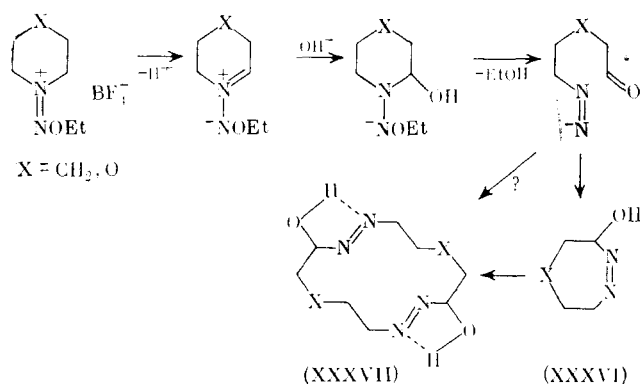
Межмолекулярное течение реакции (15) доказывается кинетическими данными, образованием кросс-продуктов при добавлении в реакционную смесь как постороннего монозамещенного диазена, так и альдегида, а также независимым синтезом ряда азоспиртов из альдегидов и монозамещенных диазенов<sup>84, 103</sup>. Любопытно, что распад на диазен и альдегид очень напоминает рассмотренный выше гидролиз 1,1-диалкилдиазениевых катионов и (по крайней мере, формально) его можно рассматривать как гидролиз алкоксидазениевого катиона до альдегида и алкоксигидразина  $R^1NHNHOR^3$ , сопровождающийся отщеплением  $R^3OH$ . Следует отметить, что 1,1-диизопропилзамещенные алкоксидазениевые соли хотя и разлагаются водной щелочью, однако азоспиртов при этом не образуют<sup>57 \*</sup>.

\* Также безрезультатны были попытки Хюнита получить азоспирт с четвертичным спиртовым атомом углерода из ацетона и *трет*-BuN=NH<sup>85</sup>. Однако недавно появилось сообщение об успешном проведении такой реакции на примере синтеза  $MeEtC(OH)N=NPh$ <sup>105</sup>.

Азоспирты (XXXIV) легко изомеризуются, и иногда в результате реакции (15) удается выделить лишь гидразид (XXXV) <sup>84</sup>.

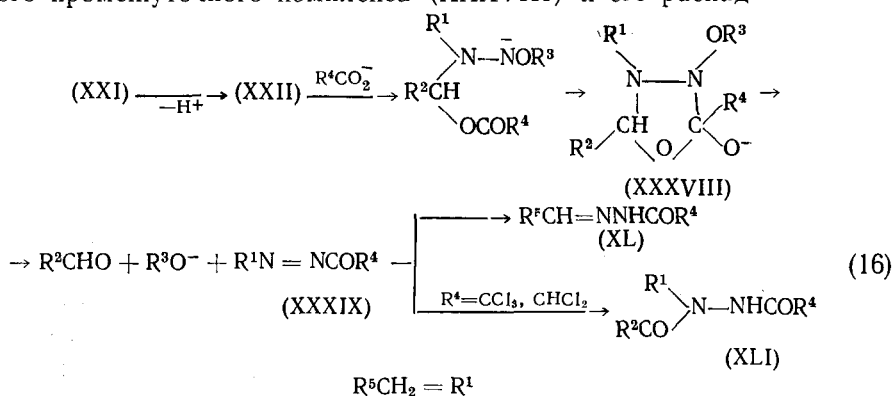
Все полученные таким путем азоспирты имели *транс*-конфигурацию, дополнительно стабилизированную внутримолекулярной водородной связью. Действие оснований на алкоксидиазениевые соли, полученные из N-нитрозопирролидинов и N-нитрозо-4,4-диметилпиперидина, должно приводить (и, по-видимому, приводит) к циклическим *цис*-азоспиртам, однако при попытке выделения они разлагаются <sup>103, 104</sup>. При введении же в реакцию (15) производных самого пиперидина и морфолина были получены не семичленные *цис*-азоспирты (XXXVI), как предположили вначале <sup>53</sup>, а их димеры — 14-ти членные циклы (XXXVII), содержащие

только *транс*-связи  $N=N$  <sup>102, 104</sup>:



Снятые в ходе реакции УФ-спектры показывают, что на первой стадии образуется *цис*-азоспирт (XXXVI), который затем быстро переходит в (XXXVII) <sup>102-104</sup>.

Взаимодействие алкоксидиазениевых солей с карбоксилат-ионами приводит с хорошими выходами к ацилдиазенам (XXXIX) <sup>106-108</sup>. Предполагаемая схема реакции включает образование пятичленного циклического промежуточного комплекса (XXXVIII) и его распад <sup>5, 108</sup>

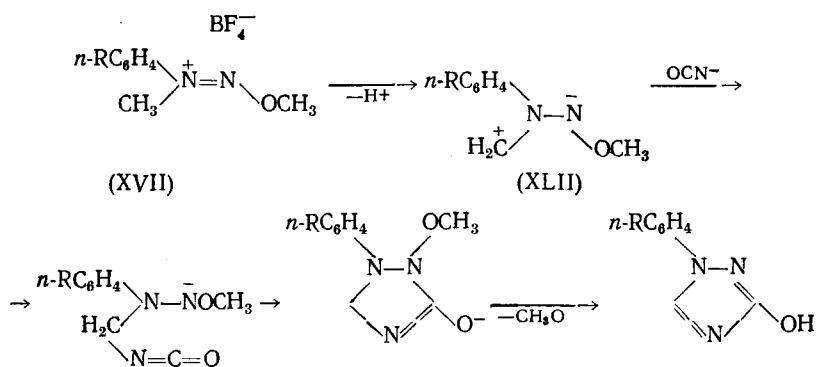


Течение реакции (16) мало зависит от растворителя, а также от природы заместителя R<sup>1</sup>, однако выделить ацилдиазены удастся только при отсутствии в R<sup>1</sup> атомов водорода у α-углеродного атома. В противном случае идет немедленная изомеризация (XXXIX) в ацилгидразон

(XL)<sup>107, 108</sup>. Если первичный радикал R<sup>2</sup>CH<sub>2</sub> в (XXI) заменить на изо-пропильный, то выход соответствующего ацилдиазена падает почти вдвое. В реакцию (16) охотно вступают анионы как ароматических, так и алифатических карбоновых кислот, однако для ацетат-иона выход несколько ниже. В случае ди- и трихлорацетат-ионов, по мнению Хюнига, получающиеся вначале ацилдиазены, по-видимому, способны вновь присоединять альдегид с образованием гидразидов (XLI)<sup>108</sup>. Взаимодействие (XXI) с формиат-ионами идет совсем иначе и будет рассмотрено позже.

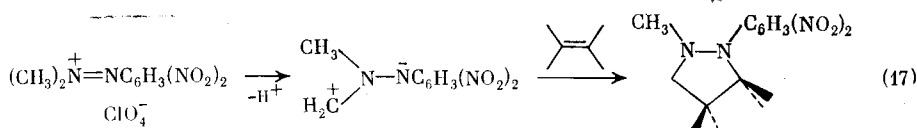
Получаемые таким образом арил- и алкилацилдиазены (XXXXIX) могут служить источником монозамещенных диазенов<sup>108, 109</sup>, а также являются хорошими ацилирующими агентами. Поэтому существенно, что реакция (16) идет с выходом 80—90% с анионами N-защищенных аминокислот и, следовательно, может применяться для их активации в синтезе пептидов<sup>108</sup>.

Весьма сходно с (16) протекает реакция 2-метокси-1-метил-1-арил-диазиниевых солей (XVII) с цианат-ионами<sup>108</sup>. В результате с выходом 40—70% получаются 3-гидрокси-1-арил-1,2,4-триазолы:



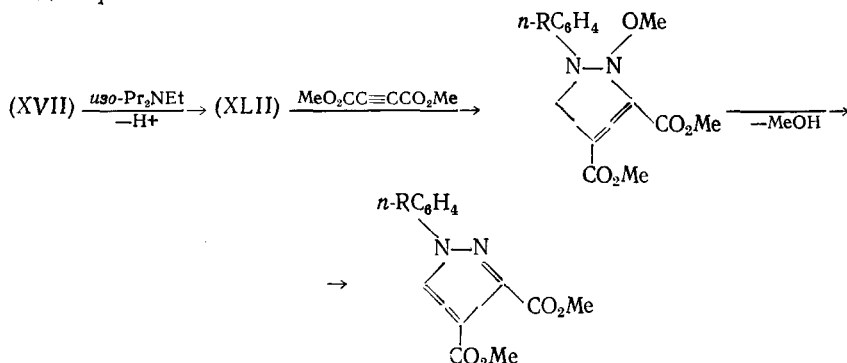
В рассмотренных реакциях обращает на себя внимание аномальное поведение алкоксидиазениевых солей с изопропильными радикалами. Такие же явления наблюдаются при гидролизе и гидразинолизе 1,1-диалкилдиазениевых солей — также оказывается, что соли с вторичными радикалами реагируют гораздо хуже. В обоих случаях общей стадией скорее всего является первоначальный отрыв  $\alpha$ -протона, поэтому можно предположить, что процесс этот для вторичных радикалов по сравнению с первичными затруднен. Но чем это вызвано, пока неясно.

Общим свойством получающихся из диазениевых солей азометининов, как и других 1,3-диполей, является их способность вступать в реакции 1,3-биполярного присоединения по кратным связям с образованием пятичленных гетероциклов<sup>99</sup>. По этому типу идет взаимодействие 1,1-диметил-2-(2',4'-динитро)фенилдиазенийперхлората с олефинами<sup>46</sup>:



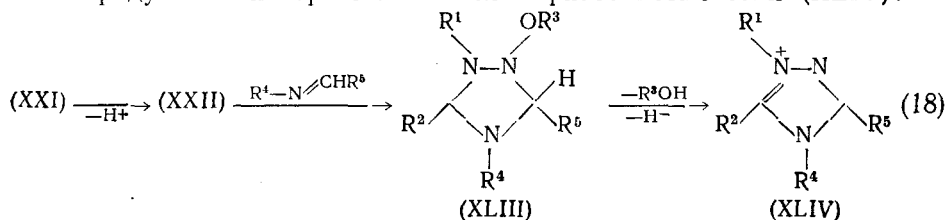


а также алкоксидиазениевых солей (XVII) с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты<sup>108</sup>



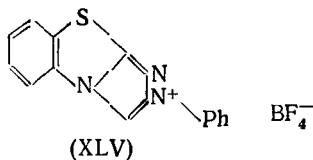
При этом реакция (17) в случае *цис*- и *транс*-бутенов-2 идет с сохранением конфигурации, что говорит в пользу ее согласованного механизма.

Наиболее широко изучено 1,3-биполярное присоединение при взаимодействии алкоксидиазениевых солей со связью  $\text{C}=\text{N}$ <sup>56, 96-98</sup>, конечными продуктами которого являются *s*-триазолиевые соли (XLIV):



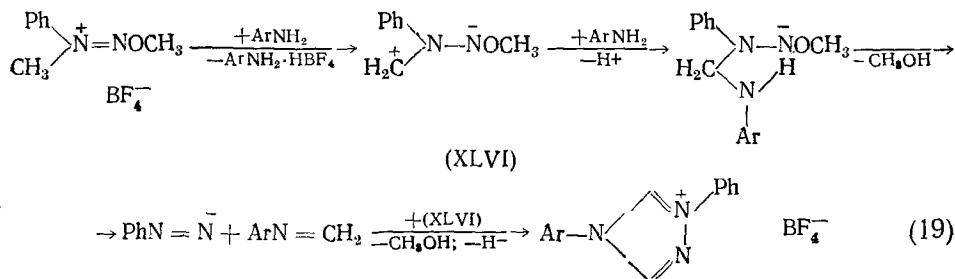
Считают, что отщепление гидрид-иона при переходе (XLIII) → (XLIV) осуществляется вторым катионом диазениевой соли<sup>56, 98</sup>, однако выходы в расчете на исходную диазениевую соль часто превосходят 50%, поэтому допускают, что катион соли (XXI) способен принимать больше одного гидрид-иона.

Реакция (18) лучше всего идет в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 0—20°; отщепление протона от (XXI) осуществляется самим иминным компонентом, в качестве которого использовали различные азотистые гетероциклы<sup>56, 96, 97</sup>, основания Шиффа<sup>96-98</sup>, азины и гидразоны<sup>98</sup>. При этом установлено, что в реакцию с основаниями Шиффа и гетероциклами могут вступать любые алкоксидиазениевые соли ((XXI),  $\text{R}^1=\text{Alk}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{R}^2=\text{Alk}$ ), но с азинами и гидразонами реагируют лишь более активные 1-арилзамещенные соли ((XXI),  $\text{R}^1=\text{Ar}$ )<sup>56, 98</sup>. В ряду шестичленных гетероциклов использовали пиридин, 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 (XLV)<sup>56</sup>.



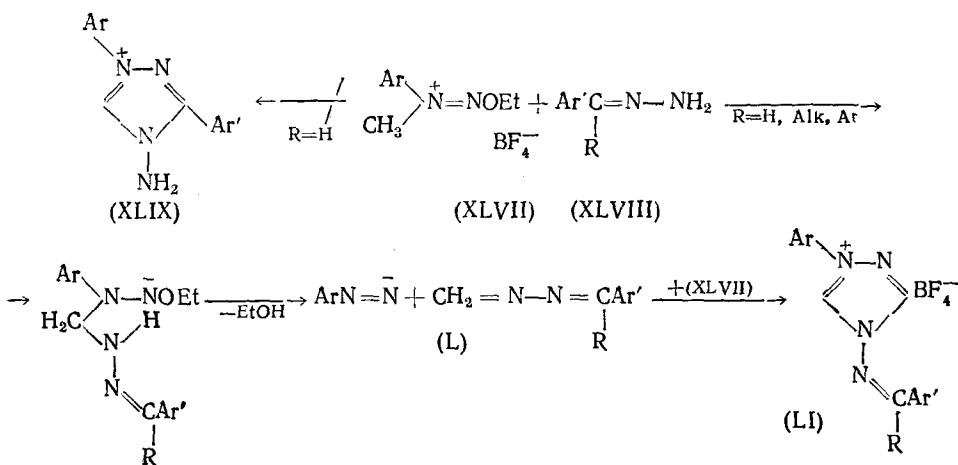
Основания Шиффа могут получаться непосредственно в реакционной смеси из амина и альдегида — выход при этом не уменьшается. Оказа-

лось также возможным получать *s*-триаэолиевые соли (XLIV) при введении в реакцию только амина. Второй компонент — альдегид — получается из алкоксидиазениевой соли по реакции, аналогичной (16). Например <sup>96</sup>:



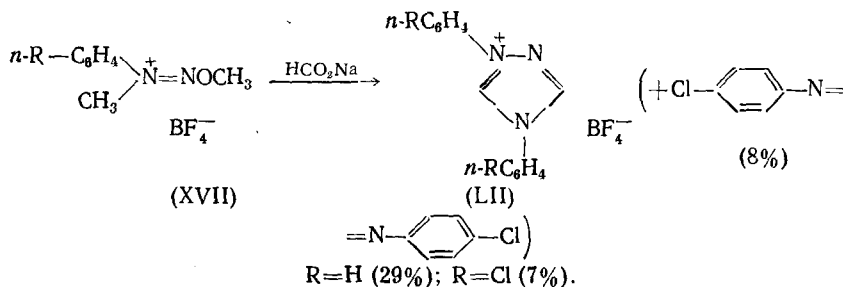
В азилах ароматических альдегидов в реакцию (18) вступает только одна связь  $\text{C}=\text{N}$  <sup>98</sup>. По-видимому, положительный заряд на возникающем при этом триаэолиевом кольце (XLIV) дезактивирует оставшуюся иминную группировку. Наличие в азине электронодонорных заместителей облегчает взаимодействие, азины нитробензальдегидов, напротив, инертны по отношению к алкоксидиазениевым солям. В реакцию не удалось также ввести чисто алифатические азины и азины ароматических кетонов <sup>98</sup>.

Из незамещенных гидразонов (XLVIII) рассчитывали синтезировать *N*-аминотриаэолиевые соли (XLIX). Однако вопреки ожиданиям сначала идет полностью аналогичное реакции (19) образование смешанного азина (L), и лишь из него получается триаэолиевая соль (LI) <sup>98</sup>:



Гидразоны алифатических карбонильных соединений в эту реакцию не вступают. Также не удалось выделить продуктов при взаимодействии алкоксидиазениевых солей с оксимами и амидами <sup>98</sup>,  $\text{CS}_2$  и  $\text{Ph}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$  <sup>108</sup>. Возможно, что отсутствие продуктов циклоприсоединения для некоторых типов соединений объясняется не столько их инертностью как диполярофилов, сколько малой основностью, неспособностью к отрыву протона от соли (XXI) и генерации диполя (XXII). Поэтому не исключено, что при добавлении в реакционную смесь ненуклеофильного основания (например *изо*- $\text{Pr}_2\text{NEt}$ ) все же удалось бы выделить соответствующие аддукты.

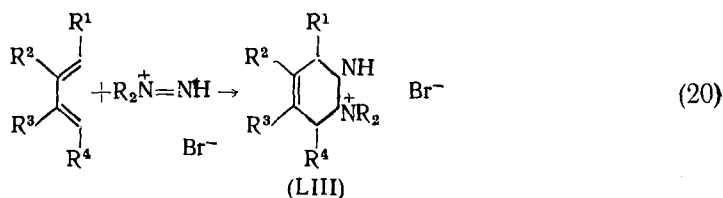
Наконец, еще одним примером реакции, идущей, по-видимому, через стадию 1,3-диполярного циклоприсоединения, является взаимодействие алкоксидиазениевых солей (XVII) с формиат-ионами, где вместо ожидаемых формилдiazенов (XXXIX),  $R^4=H$ , удалось выделить лишь небольшие количества триазолиевых солей (LII), содержащих два арильных остатка<sup>56</sup>:



Если в соли (XVII)  $R=Cl$ , то дополнительно получается 4,4'-дихлоразобензол. Механизм этой реакции неясен; установлено лишь, что при использовании формиата натрия, меченного  $^{14}C$ , триазольный цикл не содержит метки<sup>56</sup>.

### 5. Катионы диазения в роли диенофилов

1,1-Диалкилзамещенные катионы диазения оказались очень активными диенофилами, способными на холоду вступать в реакцию Дильса — Альдера со многими диенами. При этом с хорошими выходами получаются  $\Delta_4$ -тетрагидропиридазиниевые соли (LIII):



Реакция (20) была открыта авторами работ<sup>10, 11</sup>, а затем подробно исследована в<sup>12-14, 110</sup> для различных диенов и диазениевых солей. Почти во всех случаях выход (LIII) 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-диметилдiazенийбромидом с выходом 80%. Однако с еще менее активным *транс-транс*-1,4-дифенилбутадиеном-1,3 реакция (20) все же не идет<sup>13</sup>. Структурная направленность реакции обычна для диенового синтеза: из 1-замещенных диенов (пиперилен) получаются *орто*-изомеры, из 2-замещенных (изопрен, хлоропрен) — *пара*-изомеры аддуктов (LIII)<sup>10, 12-14</sup>.

По-видимому, существенное значение имеет разветвленность алкильных радикалов в катионе диазения, так как 1,1-диизопропилдiazенийбромид в синтез ввести не удалось, очевидно из-за стерических препятствий<sup>13</sup>. 1,1-Дибензилдiazениевый катион реагирует обычным путем, но для арилзамещенных катионов диазения направление реакции меняется: вместо диенового синтеза идет присоединение по одной из кратных связей диена<sup>14</sup>, которое будет рассмотрено ниже. Изменение харак-

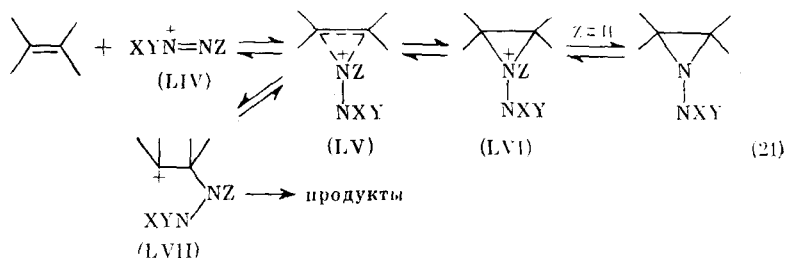
тера взаимодействия, очевидно, обусловлено сопряжением связи  $N^+=N$  с арильными заместителями<sup>14</sup>, но какие конкретные последствия сопряжения являются здесь определяющими, сейчас неясно.

Известно, что в диеновом синтезе диен обычно выступает как донор, а диенофил — как акцептор электронов. Поэтому высокая активность катионов диазения, а также их аналогов — катионов иммония<sup>141</sup> и даже катионов диазония<sup>142</sup> — в реакции Дильса — Альдера не удивительна.

При взаимодействии 1,1-диметилдiazенилбромид с изопреном однажды выделили небольшое количество (12%) диметилгидразона тиглинового альдегида<sup>10</sup>, но с тех пор больше никто не наблюдал образования подобных гидразонов параллельно с реакцией (20).

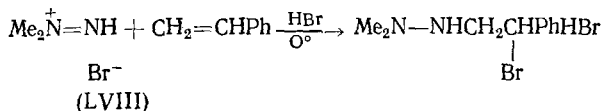
## 6. Реакции с олефинами

Формально взаимодействие солей диазения с олефинами можно рассматривать как обычную реакцию электрофила (катиона диазения) с кратной связью. Поэтому неудивительно, что схема (21), предложенная<sup>33, 34</sup> для его описания, является лишь частным случаем общего механизма присоединения электрофилов к ненасыщенным системам<sup>113</sup> (см. также<sup>144</sup>)



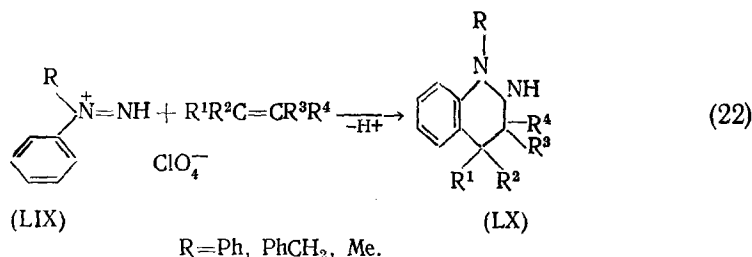
Согласно схеме (21), реакция начинается с атаки олефина катионом диазения (LIV) и образования  $\pi$ -комплекса (LV), который находится в равновесии с катионом азиридиния (LVI) (фактически, с  $\sigma$ -комплексом) и с карбониевым ионом (LVII). Положение всех этих равновесий и, следовательно, продукты реакции (21), во многом определяются строением соли диазения и олефина<sup>33, 34</sup>.

В сопряженных олефинах заместители способны эффективно стабилизировать положительный заряд, и положение равновесия смещается в сторону иона (LVII). Урри и сотр. показали<sup>41</sup>, что 1,1-диметилдiazенилбромид (LVIII) дает со стиролом, инденом и 2-фенилпропеном продукты, которые по (21) можно рассматривать как результат присоединения к промежуточно образующемуся катиону типа (LVII) аниона брома или воды. Например:



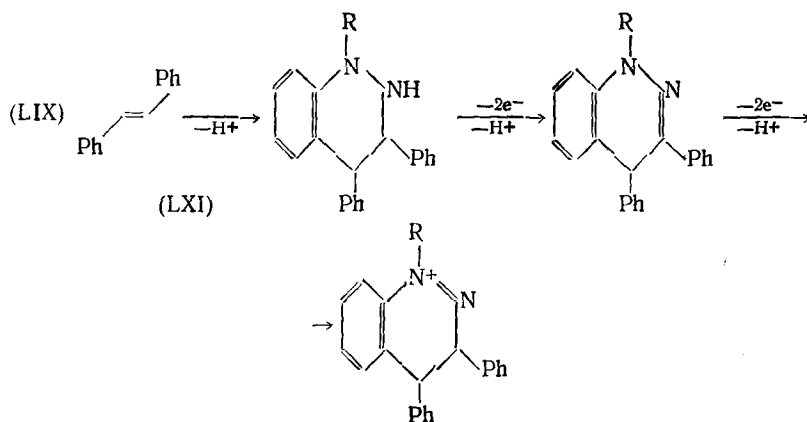
Показано, что эта реакция является обратимой, причем степень конверсии олефина и положение равновесия сильно зависят от растворимости продукта и строения олефина. Так, 1-фенилпропен и *транс*-стильбен с (LVIII) не реагируют вовсе<sup>41</sup>.

1,1-Дифенил-, 1-метил-1-фенил- и 1-бензил-1-фенилдиазенийперхлораты в ацетонитриле с теми же олефинами реагируют совсем иначе <sup>14, 32-36</sup>, давая тетрагидроциннолины (LX)



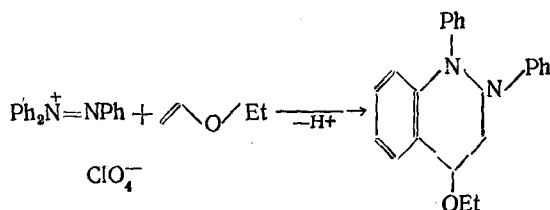
Выходы близки к количественным при R=Ph и несколько ниже при R=PhCH<sub>2</sub>, Me. К тому же реакция в последнем случае идет гораздо медленнее, по-видимому, вследствие меньшей электрофильности этого диазениевого катиона.

В реакцию (22) вводили стирол, инден, 1,1-дифенилэтилен, аценафтилен, 2-фенилнорборнен-2 и тетрациклон (тетрафенилциклопентадиенон). *цис*-Стильбен в тех же условиях инертен, что, по мнению авторов <sup>33, 34</sup>, обусловлено стерическими препятствиями, а *транс*-стильбен, хотя и реагирует, но получающиеся тетрагидроциннолины (LXI) окисляются катионами диазения до циннолиниевых солей:

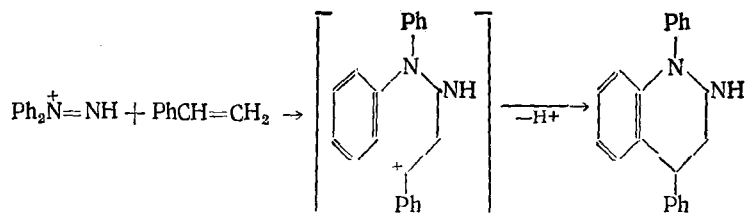


Тетрагидроциннолин (LXI) удалось выделить лишь при R=Me (33%) <sup>34</sup>.

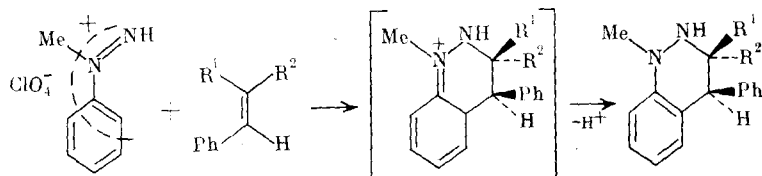
Трифенилдиазенийперхлорат менее реакционноспособен, чем (LIX), и с перечисленными выше олефинами не реагирует, но с более активным виниловым эфиром дает соответствующий тетрагидроциннолин с выходом 95% <sup>34, 45</sup>:



Образование тетрагидроциннолинов рассматривали в соответствии со схемой (20) как результат внутримолекулярного сочетания в промежуточно образующемся карбокатионе типа (LVII) <sup>33, 34</sup>. Например:

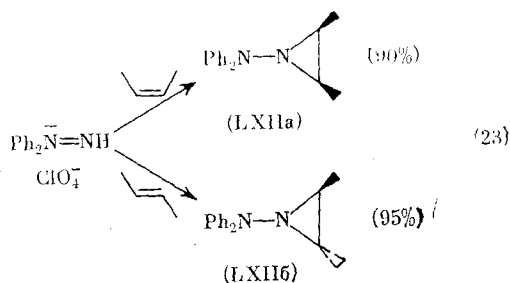


Однако, по мнению Зеленина <sup>35</sup>, реакция (22) протекает иначе и является согласованным процессом [4+2]-циклоприсоединения с обращенным электронным характером реагентов (так называемым обращенным диеновым синтезом <sup>115</sup>). Сильным доводом в пользу такой трактовки является полное сохранение в тетрагидроциннолине конфигурации исходного олефина, доказанное на примере взаимодействия 1-метил-1-фенилдиазенийперхлората с *цис*- и *транс*- $\beta$ -дейтеростиролами <sup>35</sup>:

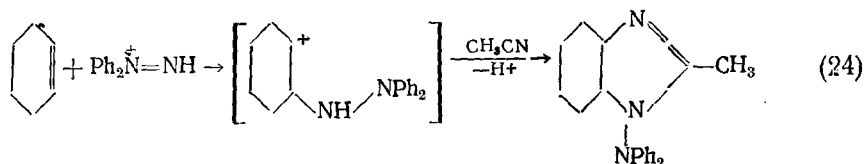


а)  $\text{R}^1 = \text{D}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ; б)  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{D}$

С несопряженными олефинами реагируют лишь наиболее электрофильные катионы диазения. Так, при взаимодействии в ацетонитриле соединений (LIX),  $\text{R} = \text{Ph}$  с *цис*- и *транс*-бутенами-2 были выделены азиридины (LXII).

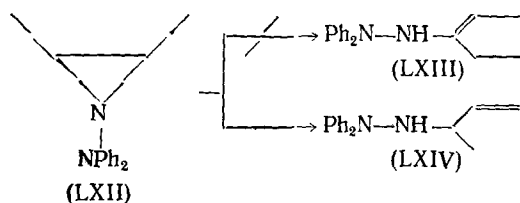


но с циклогексеном несколько неожиданно с выходом 80% получается 1-дифениламино-2-метилгексагидробензимидазол <sup>33, 34</sup>.

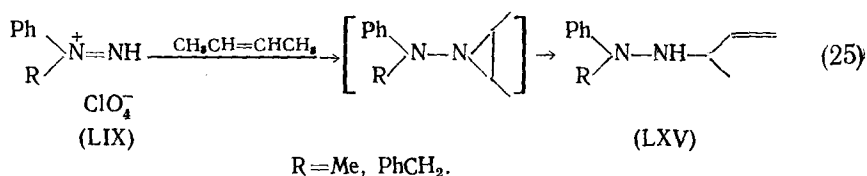


Различие в продуктах реакций (23) и (24) относят на счет стерического напряжения, уменьшающего в последнем случае стабильность бициклического азиридинового иона типа (LVI) (схема (21)), и стерических препятствий образованию азиридина из циклогексена<sup>33, 34</sup>.

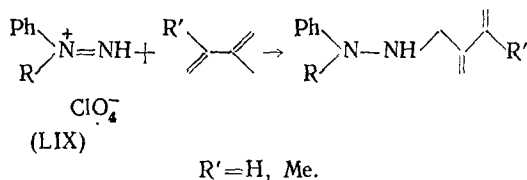
В кислой среде как *цис*-, так и *транс*-азиридины (LXII) разлагаются весьма нетривиальным образом, давая не (LXIII), а изомерный ему гидразин (LXIV), причем *транс*-азиридин гораздо менее стабилен, чем его *цис*-изомер<sup>33, 34</sup>.



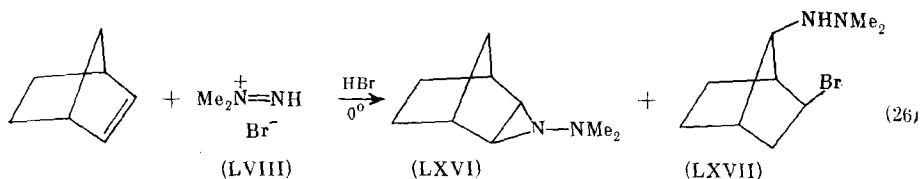
1-Метил-1-фенилдиазенийперхлорат (LIX), R=Me, с циклогексеном не реагирует вовсе, а с *цис*- и *транс*-бутенами-2 взаимодействует гораздо медленнее, чем (LIX), R=Ph. При этом соответствующие (LXII) азиридины, по-видимому, нестабильны, и удается с выходом ~35% выделить лишь продукт их распада — гидразин (LXV)<sup>34</sup>. Так же с бутенами-2 реагирует 1-бензил-1-фенилдиазенийперхлорат, но выход гидразина несколько выше<sup>14</sup>:



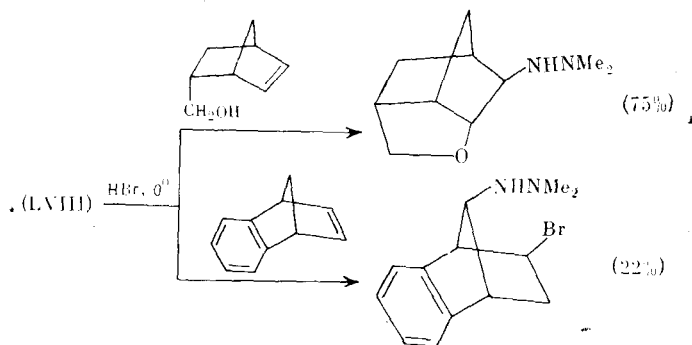
По-видимому, аналогично (25) идет взаимодействие арилзамещенных солей диазения (LIX) с диенами-1,3. В результате реакции также образуются неопределенные гидразины<sup>14</sup>:



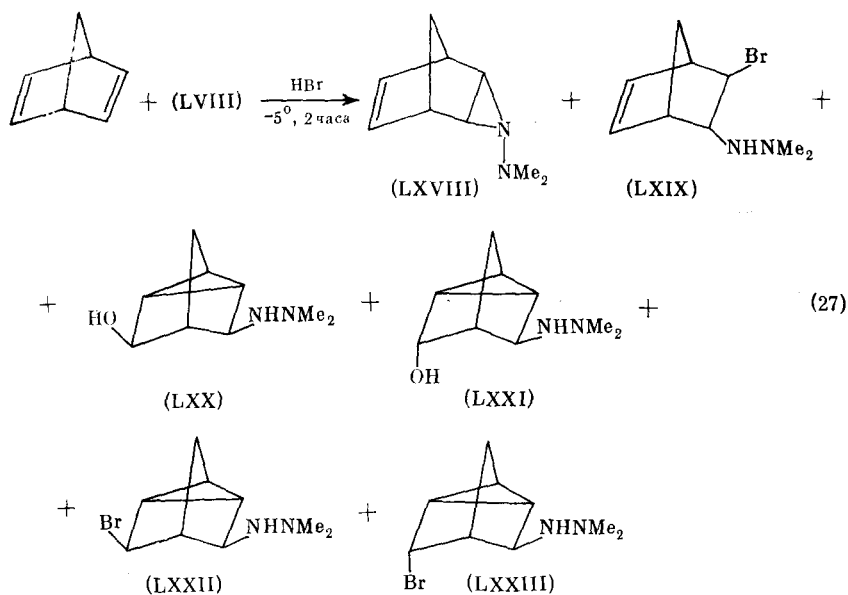
1,1-Диалкилдиазениевые соли, очевидно, менее электрофильны по сравнению с арилзамещенными, и с обычными олефинами не реагируют. Однако с более активными двойными связями соединений ряда норборнена реакция все же протекает. Так, 1,1-диметилдиазенийбромид (LVIII) с норборненом дает экзо-N-диметиламиноазиридин (LXVI) (выход 59%), а также бромгидразин (LXVII) или соответствующий гидразиноспирт<sup>15</sup>:



Течение реакции (26), если учесть возможные перегруппировки норборнильных катионов, легко объясняется схемой (21). Также хорошо в эту схему укладывается взаимодействие (LVIII) с *эндо*-2-оксиметилнорборненом-5 и бензонорборнадиеном<sup>15</sup>:



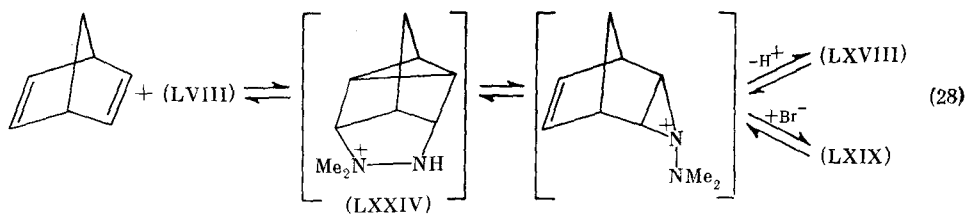
Следует отметить, что в приведенных примерах первой стадии реакции является *экзо*-атака двойной связи норборнена катионом диазения, типичная для электрофильного присоединения к подобным системам. Но при реакции (LVIII) с норборнадиеном был получен *эндо*-азиридины (LXVIII), а также ряд продуктов как *эндо*- (LXIX), так и *экзо*-присоединения (LXX) — (LXXIII) с общим выходом более 95%<sup>15</sup>.



Образование *эндо*-продуктов авторы<sup>15</sup> объясняют 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+2]-циклоприсоединения (LXXIV) далее перегруппировывается в ион *эндо*-азиридиния, который превращается в



(LXVIII) и (LXIX).

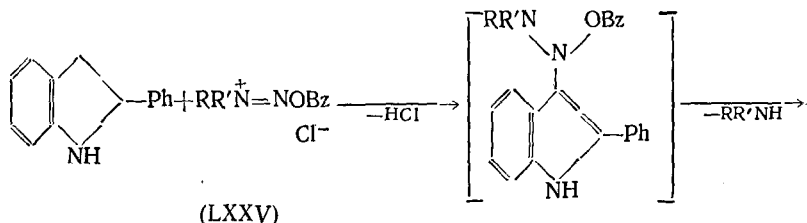


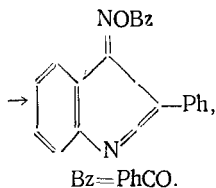
При увеличении концентрации  $\text{HBr}$  выход *эндо*-азиридина (LXVIII) резко падает (с 52% до нуля), и хотя количество (LXIX) растет, отношение *эндо*:*экзо* в продуктах реакции уменьшается. Для объяснения этого была выдвинута гипотеза<sup>15</sup> об участии в реакции дикатиона  $\text{Me}_2\text{N}^+=\text{NH}_2^+$ , присоединение которого к норборнадиену идет с образованием *экзо*-аддукта, из которого далее получают все *экзо*-продукты (LXX) — (LXXIII).

Однако существование такого дикатиона крайне маловероятно даже в очень сильноокислой среде, и образование *экзо*-продуктов, скорее всего, идет менее экзотическим путем. По-видимому, при взаимодействии (LVIII) с норборнадиеном параллельно с циклоприсоединением (28), приводящим к *эндо*-продуктам, со сравнимой скоростью идет обычная электрофильная атака по типу (26) с образованием *экзо*- $\pi$ -комплекса и, возможно, соответствующего *экзо*-азиридина. Известно, что *экзо*-производные норборнена с нуклеофилами реагируют на несколько порядков быстрее, чем их *эндо*-изомеры<sup>116, 117</sup>, поэтому *экзо*-азиридин должен превращаться в продукты распада (LXX) — (LXXIII) гораздо быстрее, чем *эндо*-изомер (LXVIII), и его отсутствие в реакционной смеси вполне понятно. Возможно также, что атака нуклеофилом происходит уже на стадии *экзо*- $\pi$ -комплекса. Поэтому основную роль в изменении состава продуктов реакции (27) с повышением концентрации  $\text{HBr}$ , по-видимому, играет не изменение pH среды, а увеличение концентрации в растворе весьма нуклеофильных бромид-анионов.

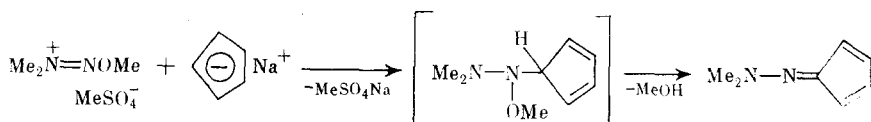
## 7. Диазениевые катионы в реакциях сочетания

Хотя реакции сочетания являются типичными для ближайших аналогов диазениевых солей — солей диазония, а также солей иммония<sup>75</sup> — имеется сравнительно немного примеров таких процессов с участием катионов диазения. Лишь наиболее электрофильные катионы диазения вступают в реакцию сочетания с ароматическими соединениями. Так, сочетание бензоилоксидазенийхлоридов (LXXV) с 2-фенилиндолом приводит к 2-фенил-3-бензоилоксииминоиндоленину<sup>61</sup>

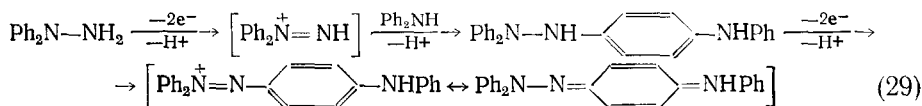




Из 2-метокси-1,1-диметилдiazенийметилсульфата и цикlopentadiенил-натрия получен диметилгидразон цикlopentadiенoна<sup>59, 60</sup>



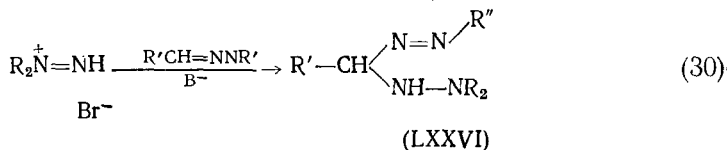
Хюниг предположил участие 1,1-диарилзамещенных катионов diaзения в реакции окислительного сочетания 1,1-диарилгидразинов с ароматическими аминами, фенолами и т. п.<sup>5, 29, 30, 68, 118</sup>. Например:



Однако выше уже отмечено (глава II), что участие в этих реакциях сочетания катионов diaзения довольно спорно, так как окисление проводили лишь в слабoкислой и даже в щелочной среде. С сочетанием здесь конкурирует образование тетразенов, типичных продуктов окисления несимметричных гидразинов<sup>2-5</sup>, причем в некоторых случаях получается только тетразен. Выходы продуктов сочетания составляли от 10 до 50%<sup>29, 30, 68</sup>.

При использовании вместо 1,1-диарилгидразинов 1,1-диалкил- и 1-алкил-1-арилгидразинов, за исключением 1-метил-1-*n*-нитрофенилгидразина, реакция сочетания совершенно не идет<sup>29, 30</sup>. Также отрицательный результат дала попытка сочетания 1,1-диметилдiazенийбромидa (LVIII) с анилином и фенолом в кислой среде<sup>11</sup>.

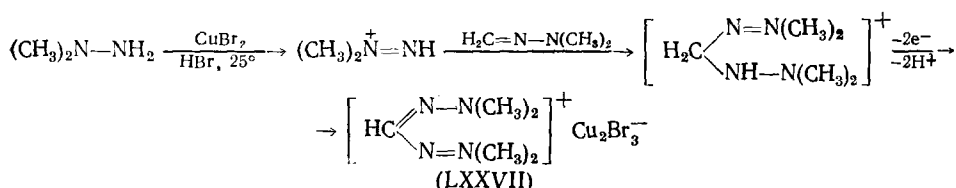
Несмотря на относительно малую активность солей diaзения по отношению к соединениям ароматического ряда, гладко идет их взаимодействие с гидразинами. Сочетание с гидразонами солей diaзения приводит к формазанам, в случае же солей diaзения констатировали образование различных соединений с дигидроформазановой группировкой. Так, добавлением кислых растворов 1,1-диалкилдiazенийбромидов к моноалкилгидразонам альдегидов в присутствии оснований синтезирован ряд 3,4-дигидроформазанов (LXXVI)<sup>20-22, 24</sup>:



Образование (LXXVI) можно трактовать как сочетание гидразона или непосредственно с катионом diaзения, или же с образующимся из него под действием основания аминонитреном. Окончательный вывод сделать пока трудно, хотя, по-видимому, более вероятен второй меха-

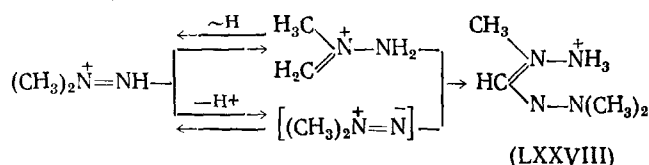
низм, так как (LXXVI) были выделены и при взаимодействии гидразонов с аминонитренами, генерированными другими путями<sup>22</sup>.

Напротив, для весьма сходного с (30) процесса образования медного комплекса 1,1,5,5-тетраметилформазаниевого катиона (LXXVII) в качестве одной из промежуточных стадий постулировали сочетание с гидразоном именно катиона диазения<sup>27</sup>:



Предложенная для (LXXVII) структура удовлетворяет ИК-, ПМР-спектрам и данным рентгеноструктурного анализа. Кроме того, при разрушении комплекса в щелочной среде получается 1,5,5-триметилформазан — простейший из полученных к настоящему времени формазанов<sup>27</sup>.

Наконец, еще один вариант подобного сочетания выдвинут Урри<sup>15</sup>. По его мнению, в растворе 1,1-диметилдиазенийбромида возможны следующие превращения (ср. уравнения (6) и (7)):

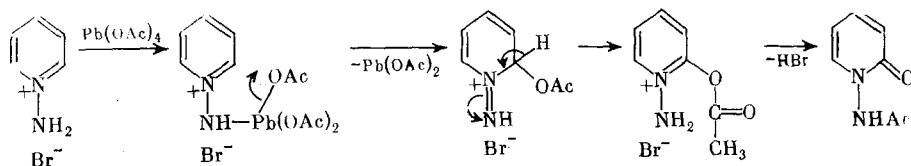


Доказательства структуры дигидроформазаниевого иона (LXXVIII) в статье<sup>15</sup> отсутствуют. Констатируется лишь, что этот ион может подвергаться гидролизу до 1,1-диметилгидразина, метилгидразина и муравьиной кислоты или же реагировать далее, давая 1-метил-1,2,4-триазол и диметиламин<sup>15</sup>.

\*  
\*   \*  
\*

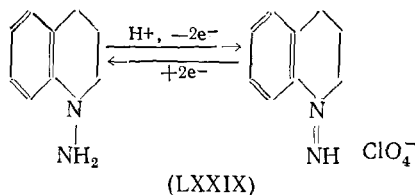
В 1977 г. появилось несколько работ по методам синтеза и свойствам диазениевых солей.

Образование катионов диазения предположили для объяснения протекания реакции окисления N-аминопиридинийбромида тетраацетатом свинца<sup>119</sup>:



Электрохимическим окислением N-амино-1,2,3,4-тетрагидрохинолина в ацетонитриле ( $E_{1/2}=0.87 \text{ В}$ ) получен перхлорат (LXXIX) ( $\lambda_{\text{max}}=$

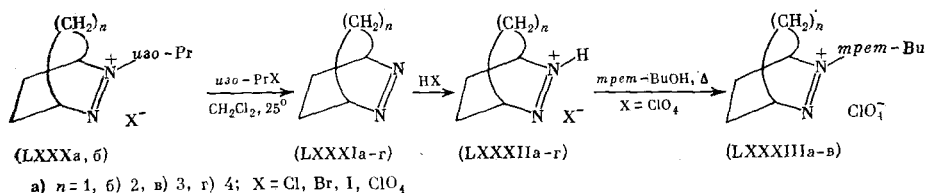
$\lambda = 319 \text{ нм}$ ,  $\epsilon = 9900$ ) <sup>120</sup>, свойства которого во многом подобны свойствам изученных ранее 1-алкил-1-арилдiazениевых солей.



Его восстановление ( $E_{1/2} = -0,18 \text{ В}$ ) дает с выходом 80% исходный гидразин, а реакция по типу (22) с аценафтиленом, 1,1-дифенилэтиленом и инденом приводит к соответствующим тетрагидроциннолинам (LX) с выходом 54—67%.

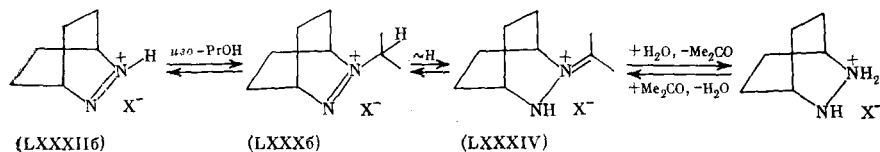
При изучении полученных под действием электронного удара масс-спектров различных гидразинов, тетрагидроциннолинов (LX) и пиразолидинов, приготовленных конденсацией diaзениевых солей с олефинами (реакции (25), (22) и (17) соответственно) авторы <sup>121</sup> констатировали, что основным направлением фрагментации молекулярного катион-радикала во всех случаях является ретропроцесс — распад на олефин и катион diaзения или протонированный азометинимин.

Ряд бициклических тризамещенных diaзениевых солей (LXXX) получен с выходами 90—100% алкилированием соответствующих азоалканов в атмосфере азота бромистым изопропилом в присутствии  $\text{AgClO}_4$ . Иодистый изопропил алкилирует (LXXXIб) уже при простом смешении реагентов без добавления соли серебра (выход 86%) <sup>122</sup>.



Пропускание в эфирный раствор (LXXXI) газообразного галогеноводорода или добавление к нему 70%-ной  $\text{HClO}_4$  приводит к соответствующим 1,2-дизамещенным солям diaзения (LXXXII) (выход 70—100%). Далее из перхлоратов (LXXXII) при кипячении в *трет*-бутиловом спирте с выходами 80—85% получены тризамещенные соли (LXXXIII) <sup>122</sup>.

Попытка применить последнюю реакцию для введения радикалов, отличных от *трет*-бутильного, к успеху не привела: при использовании метилового, этилового и изопропилового спиртов вместо алкилирования проходит восстановление (LXXXII) до гидразина. На примере (LXXXIIб) показано, что восстановление представляет равновесный процесс, идущий через стадии алкилирования, изомеризации в



(LXXXIV) и гидролиза, причем скорость установления равновесия зависит от природы аниона<sup>122</sup>. Существенно отметить, что авторам<sup>122</sup> удалось выделить ряд солей типа (LXXXIV) (ср. главу IV).

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. C. Huang, E. M. Kosower, J. Am. Chem. Soc., 90, 2362 (1968).
2. D. M. Lemal, in Nitrenes, ed. W. Lwowski, J. Wiley, N. Y., 1970, p. 345.
3. Б. В. Иоффе, М. А. Кузнецов, Успехи химии, 41, 241 (1972).
4. Б. В. Иоффе, В. П. Семенов, К. А. Оглоблин. ЖВХО им. Менделеева, 19, 314 (1974).
5. S. Hünig, Helv. Chim. Acta, 54, 1721 (1971).
6. W. R. McBride, H. W. Kruse, J. Am. Chem. Soc., 79, 572 (1957).
7. W. R. McBride, E. M. Bens, Там же, 81, 5546 (1959).
8. E. M. Bens, W. R. McBride, Anal. Chem., 31, 1379 (1959).
9. W. R. McBride, H. W. Kruse, Пат. США 3135800 (1964); С. А., 61, 4215 (1964).
10. W. H. Urry, H. W. Kruse, W. R. McBride, J. Am. Chem. Soc., 79, 6568 (1957).
11. W. H. Urry, P. Szecsi, C. Ioku, D. W. Moore, Там же, 86, 2224 (1964).
12. К. Н. Зеленин, И. П. Бежан, Химия гетероцикл. соед., 1970, 93.
13. К. Н. Зеленин, И. П. Бежан, Ж. орг. химии, 6, 2206 (1970).
14. G. Cauquis, B. Chabaud, M. Genies, Tetrahedron Letters, 1974, 2389.
15. W. H. Urry, Z. F. Gaibel, J. C. Duggan, S. S. Tseng, J. Am. Chem. Soc., 95, 4338 (1973).
16. C. G. Overberger, N. P. Marullo, Там же, 83, 1378 (1961).
17. S. Wawzonek, W. McKillip, J. Org. Chem., 27, 3946 (1962).
18. Б. В. Иоффе, М. А. Кузнецов, Ж. орг. химии, 7, 2625 (1971).
19. Б. В. Иоффе, М. А. Кузнецов, Там же, 10, 1332 (1974).
20. М. А. Кузнецов, Б. В. Иоффе, Там же, 11, 1420 (1975).
21. Б. В. Иоффе, М. А. Кузнецов, ДАН СССР, 214, 576 (1974).
22. Б. В. Иоффе, М. А. Кузнецов, В. А. Чернышев, Л. М. Кузнецова, И. Г. Зенкевич, Е. М. Митрофанов, Ж. орг. химии, 12, 2273 (1976).
23. М. А. Кузнецов, Б. В. Иоффе, Ж. общ. химии, 47, 1627 (1977).
24. М. А. Кузнецов, Канд. дисс., ЛГУ, Л., 1974.
25. T. V. Atkinson, A. J. Bard, J. Phys. Chem., 75, 2043 (1971).
26. R. Preussmann, H. Hengy, A. Hoderberg, Anal. Chim. Acta, 42, 95 (1968).
27. J. R. Boehm, A. L. Balch, K. F. Bizot, J. H. Enemark, J. Am. Chem. Soc., 97, 501 (1975).
28. L. Horner, H. Fernekess, Chem. Ber., 94, 712 (1961).
29. S. Hünig, F. Bruhne, Ann., 667, 86 (1963).
30. S. Hünig, J. Chem. Educ., 46, 734 (1969).
31. G. Cauquis, M. Genies, Tetrahedron Letters, 1970, 2903.
32. G. Cauquis, M. Genies, Там же, 1970, 3403.
33. G. Cauquis, M. Genies, Там же, 1971, 3959.
34. G. Cauquis, B. Chabaud, M. Genies, Bull. soc. chim. France, 1973, 3487.
35. К. Н. Зеленин, Э. М. Матвеева, В. Н. Вербов, Ж. орг. химии, 13, 1340 (1977).
36. G. Cauquis, B. Chabaud, M. Genies, Bull. soc. chim. France, 1975, 583.
37. G. Cauquis, B. Chabaud, M. Genies, Там же, 1973, 3482.
38. D. M. King, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 87, 419 (1965).
39. G. Cauquis, B. Chabaud, M. Genies, J. Electroanal. Chem., 40, App. 6 (1972).
40. D. M. King, A. J. Bard, Anal. Chem., 36, 2351 (1964).
41. U. Eisner, N. Zommer, J. Electroanal. Chem., 30, 433 (1971).
42. W. R. McBride, R. A. Henry, S. Skolnik, Anal. Chem., 25, 1042 (1953).
43. D. M. Lemal, C. D. Underbrink, T. W. Rawe, Tetrahedron Letters, 1964, 1955.
44. S. F. Nelsen, R. T. Landis II, J. Am. Chem. Soc., 96, 1788 (1974).
45. G. Cauquis, M. Genies, Tetrahedron Letters, 1971, 4677.
46. G. Cauquis, M. Genies, Compt. rend. C279, 1061 (1974).
47. S. F. Nelsen, R. T. Landis II, J. Am. Chem. Soc., 95, 2719 (1973).
48. S. F. Nelsen, R. T. Landis II, Там же, 95, 6454 (1973).
49. A. N. Ferguson, Tetrahedron Letters, 1973, 2889.
50. \*M. L. Heyman, J. P. Snyder, J. Am. Chem. Soc., 97, 4416 (1975).
51. E. Haselbach, E. Heilbronner, Tetrahedron Letters, 1967, 4531.
52. E. Haselbach, A. Henriksson, A. Schmelzer, H. Berthou, Helv. Chim. Acta, 56, 705 (1973).
53. S. Hünig, L. Geldern, E. Lücke, Rev. Chim. Roum., 7, 935 (1962).

\* См. также<sup>122</sup>.

54. S. Hünig, L. Geldern, E. Lucke, *Angew. Chem.*, **75**, 476 (1963); *Int. Ed. Engl.*, **2**, 327 (1963).
55. S. Hünig, G. Büttner, J. Cramer, L. Geldern, H. Hansen, E. Lucke, *Chem. Ber.*, **102**, 2093 (1969).
56. T. Eicher, S. Hünig, H. Hansen, P. Nikolaus, Там же, **102**, 3159 (1969).
57. G. Büttner, S. Hünig, Там же, **104**, 1088 (1971).
58. A. Schmidpeter, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1421.
59. K. Hajner, K. Wagner, *Angew. Chem.*, **75**, 1104 (1963); *Int. Ed. Engl.*, **2**, 740 (1963).
60. K. Hajner, G. Schulz, K. Wagner, *Ann.*, **678**, 39 (1964).
61. M. Colonna, L. Greci, M. Poloni, *Gazz. Chim. Ital.*, **104**, 231 (1974).
62. H. Druckrey, J. Stekar, S. Hünig, *Z. Krebsforsch. Klin. Onkol.*, **80**, 17 (1973).
63. A. Schmidpeter, *Chem. Ber.*, **96**, 3275 (1963).
64. D. Klamann, W. Koser, *Angew. Chem.*, **75**, 1104 (1963); *Int. Ed. Engl.*, **2**, 741 (1963).
65. W. S. Layne, H. H. Jaffe, H. Zimmer, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 435 (1963).
66. J. Elguero, R. Jacquier, C. Marzin, *Tetrahedron Letters*, **1970**, 3099.
67. A. Mannschreck, B. Kolb, *Chem. Ber.*, **105**, 696 (1972).
68. S. Hünig, *Angew. Chem.*, **74**, 818 (1962); *Int. Ed. Engl.*, **1**, 640 (1962).
69. Ю. П. Китаев, Б. И. Бузыкин, Т. В. Тропольская, *Успехи химии*, **39**, 961 (1970).
70. D. Felix, J. Schreiber, K. Piers, U. Horn, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta*, **51**, 1461 (1968).
71. У. Х. Расулев, *Ж. орг. химии*, **9**, 1573 (1973).
72. W. A. Lathan, L. A. Curtiss, W. J. Hehre, J. B. Lisle, J. A. Pople, in *Progress in Physical Organic Chemistry*, v. 11, ed. A. Streitwieser, Jr., R. W. Taft, J. Wiley, N. Y., 1974, p. 175.
73. В. Я. Беспалов, М. А. Кузнецов, *Ж. структ. химии*, **15**, 740 (1974).
74. A. Trombetti, *Canad. J. Phys.*, **46**, 1005 (1968).
75. H. Volz, H.-H. Kiltz, *Ann.*, **752**, 86 (1971).
76. О. В. Свердлова, *Электронные спектры в органической химии*, «Химия», Л., 1973, стр. 113.
77. Э. Штерн, К. Тиммонс, *Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии*, «Мир», М., 1974, стр. 75.
78. E. Haselbach, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta*, **53**, 684 (1970).
79. Б. В. Иоффе, О. В. Свердлова, Л. М. Коржикова, *Теор. и эксп. химия*, **8**, 119 (1967).
80. G. Opitz, H. Hellmann, H. W. Schubert, *Ann.*, **623**, 117 (1959).
81. Л. М. Коржикова, Канд. дисс., ЛГУ, Л., 1974.
82. S. Hünig, H. Hansen, *Chem. Ber.*, **102**, 2109 (1969).
83. J. R. Durig, C. B. Pate, W. C. Harris, *J. Chem. Phys.*, **56**, 5652 (1972).
84. Дж. Эмсли, Дж. Фуней, Л. Сатклиф, *Спектроскопия ЯМР высокого разрешения*, т. 2, «Мир», М., 1969, стр. 11.
85. G. Büttner, S. Hünig, *Chem. Ber.*, **104**, 1104 (1971).
86. D. M. Lemal, F. Menger, E. Coats, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2395 (1964).
87. R. O. C. Norman, R. Purchase, C. B. Thomas, J. B. Aylward, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1972**, 1692.
88. E. Schmitz, *Chem. Ber.*, **91**, 1495 (1958).
89. E. Schmitz, Там же, **95**, 676 (1962).
90. E. Schmitz, R. Ohme, Там же, **95**, 2012 (1962).
91. M. Iwamura, P. J. Hintz, S. F. Nelsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3495 (1970).
92. A. Mesli, J. Tirouflet, *Compt. rend.*, **C275**, 1541 (1972).
93. Б. В. Иоффе, Л. А. Карцова, *Ж. орг. химии*, **9**, 1209 (1973).
94. W. R. McBride, W. E. Thun, *Inorg. Chem.*, **5**, 1846 (1966).
95. S. F. Nelsen, R. T. Landis II, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5422 (1973).
96. T. Eicher, S. Hünig, P. Nikolaus, *Angew. Chem.*, **79**, 682 (1967); *Int. Ed. Engl.*, **6**, 699 (1967).
97. T. Eicher, S. Hünig, P. Nikolaus, *Chem. Ber.*, **102**, 3176 (1969).
98. S. S. Mathur, H. Suschitzky, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1975**, 2474.
99. Р. Хьюзген, Р. Грэши, Дж. Сойер, в кн. *Химия алкенов*, ред. С. Патай, «Химия», Л., 1969, стр. 512.
100. S. Hammerum, *Acta Chem. Scand.*, **27**, 779 (1973).
101. J. Cramer, H. Hansen, S. Hünig, *Chem. Commun.*, **1974**, 264.
102. S. Hünig, J. Cramer, *Angew. Chem.*, **80**, 1000 (1968); *Int. Ed. Engl.*, **7**, 943 (1968).
103. S. Hünig, G. Büttner, Там же, **81**, 465 (1969); *Int. Ed. Engl.*, **8**, 451 (1969).
104. G. Büttner, J. Cramer, L. Geldern, S. Hünig, *Chem. Ber.*, **104**, 1118 (1971).
105. M. Schulz, U. Missol, *Z. Chemie*, **14**, 265 (1974).
106. E. Fahr, H. Lind, *Angew. Chem.*, **78**, 376 (1966); *Int. Ed. Engl.*, **5**, 372 (1966).
107. T. Eicher, S. Hünig, H. Hansen, Там же, **79**, 681 (1971); *Int. Ed. Engl.*, **6**, 699 (1967).
108. T. Eicher, S. Hünig, H. Hansen, *Chem. Ber.*, **102**, 2889 (1969).

109. E. M. Kosower, Acc. Chem. Res., 4, 193 (1971).
110. И. П. Бежан, Канд. дисс., ЛГУ, Л., 1970.
111. H. Böhme, K. Hartke, A. Müller, Chem. Ber., 96, 607 (1963).
112. B. A. Carlson, W. A. Sheppard, O. W. Webster, J. Am. Chem. Soc., 97, 5291 (1975).
113. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, «Мир», М., 1973, стр. 784.
114. W. R. Dolbier Jr., J. Chem. Educ., 46, 342 (1969).
115. Н. Н. Подгорнова, Э. С. Липина, Т. Я. Паперне, В. В. Перекалин, Ж. орг. химии, 12, 25 (1976).
116. Д. Бетел, В. Голд, Карбониевые ионы, «Мир», М., 1970, стр. 302.
117. П. Стори, Б. Кларк, Гомоаллильные и гомоароматические катионы, в кн. Карбониевые ионы, «Мир», М., 1976, стр. 63.
118. P. A. S. Smith, Open Chain Nitrogen Compounds, v. 2, Benjamin Press, N. Y., 1965, p. 136.
119. J. T. Boyers, E. E. Glover, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1977, 1960.
120. G. Cauquis, B. Chabaud, Y. Gohee, Tetrahedron Letters, 1977, 2583.
121. G. Cauquis, B. Chabaud, J. Ulrich, Org. Mass Spectr., 12, 717 (1977).
122. J. P. Snyder, M. L. Heyman, M. Gundestrup, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1977, 1551.

Ленинградский государственный  
университет, химфак, кафедра органической химии