

УДК 547.23 : 543.307

РЕАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С РАЗРЫВОМ
N—N-СВЯЗЕЙ*Маршалкин М. Ф., Яхонтов Л. Н.*

Обобщены достигнутые за последнее десятилетие важные для органической химии реакции, протекающие с разрывом ординарных N—N-связей. Рассмотрены новые данные о восстановительном расщеплении таких связей, различных перегруппировках, реакциях разрыва связи N—N с одновременным N-алкилированием, термические, электрохимические и фотохимические процессы. Основное внимание удалено принципиально новым превращениям, исследованиям механизмов реакций и разработке методов, расширяющих препаративные возможности органического синтеза.

Библиография — 118 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1785
II. Восстановительное расщепление N—N-связей	1786
III. Перегруппировки, включающие разрыв N—N-связей	1787
IV. Реакции разрыва N—N-связи с одновременным N-алкилированием	1794
V. Электро- и фотохимические процессы	1798

I. ВВЕДЕНИЕ

Реакции, протекающие с разрывом N—N-связей как в циклических, так и в ациклических соединениях, занимают большое место в органической химии.

Как известно, из-за отталкивания между *p*-орбиталами соседних атомов азота длина ординарной N—N-связи (1,40 нм) превышает сумму радиусов этих атомов ($0,53 \text{ нм} \times 2 = 1,06 \text{ нм}$). Характерной особенностью такой связи является минимальная энергия ее диссоциации (37 ккал/моль) по сравнению с другими, наиболее часто встречающимися в органических соединениях простыми связями (для C—C-связи, например, эта энергия составляет 80 ккал/моль, для C—N — 66 ккал/моль, для S—S — 64 ккал/моль).

Указанные особенности N—N-связи обусловливают при возможности конкурентных реакций более предпочтительный ее разрыв по сравнению с разрывом C—C- или C—N-связей. При этом образуются либо соответствующие аминопроизводные, либо неустойчивые продукты с сектетом электронов у атома азота типа нитренов, которые стабилизируются за счет дальнейших реакций присоединения, перегруппировок и т. п., либо возникают неустойчивые свободные радикалы, подвергающиеся рекомбинации или другим радикальным процессам, обеспечивающим стабилизацию молекулы.

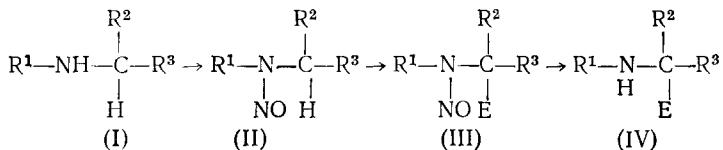
В опубликованном нами ранее обзоре [1] была впервые предпринята попытка систематизировать обширный литературный материал по методам разрыва ординарных N—N-связей в органических соединениях. В настоящем обзоре отражены успехи за последнее десятилетие в исследовании органических реакций, протекающих с разрывом N—N-связей. Основное внимание в обзоре уделяется не многочисленным новым примерам приложения ранее описанных реакций, а рассмотрению принципиально новых превращений, новых исследований по механизмам реакций и изысканию принципиально новых путей использования такого типа процессов в препаративной органической химии.

II. ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ N—N-СВЯЗЕЙ

Гидрогенолиз связей N–N является одним из наиболее распространенных методов перехода от различных азинов, азидов, гидразинов и их производных к соответствующим аминам.

Детальное рассмотрение опубликованных до 1972 г. способов восстановительного расщепления N—N-связей приведено в [1], а также в обзорах [2–6].

За последнее десятилетие разработан новый общий метод введения различных заместителей к углероду С(1) вторичных аминов (I), основанный на их нитрозировании, обработке нитрозопроизводного (II) сильными основаниями, затем электрофильными реагентами и восстановительном расщеплении в нитрозоамине (III) N—N-связи для удаления нитрозогруппы [7].

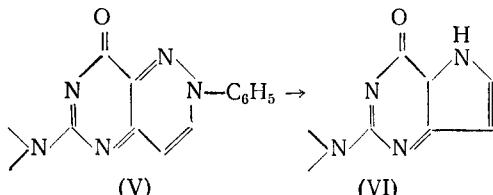


Последняя стадия синтеза (IV) осуществлена на основе специально разработанного метода восстановительного денитрозирования соединений (III) водородом в присутствии небольших количеств никеля Ренея [8].

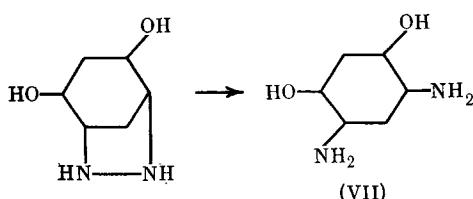
Этот метод оказался пригодным для соединений, неустойчивых в кислой среде, при этом не затрагиваются другие имеющиеся в веществе функциональные группы (кроме легко восстанавливающихся олефиновых и β -кетогрупп), что определяет его существенные преимущества перед ранее описанными способами денитрозирования аминов с расщеплением N—N-связи в кислой среде [9].

За это же время появился метод гидрогенолиза N–N-связи в гидразобензole с образованием анилина путем переноса водорода от пропанола-2 к гидразобензолу под катализитическим воздействием трифенилфосфиновых комплексов родия и рутения [10].

По аналогии с другими, указанными в обзоре [1] методами восстановительного расщепления N–N-связи в пиридазиновых соединениях, приводящих к сужению цикла, разработаны новые синтезы 5Н-пирроло[3,2-д]пиrimидинов, включающие стадию восстановления в присутствии никелевого или палладиевого катализатора производных пиридио[5,4-с]пиридазинов (V) [11]. При этом наблюдается восстановительное раскрытие пиридазинового цикла, протекающее с разрывом N–N-связи, и последующее замыкание пятичленного цикла – 4,6-дизаиндолиновой системы (VI)

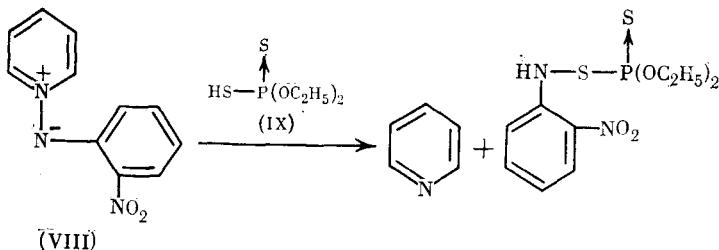


Существенное значение приобретает каталитическое восстановительное расщепление как экзоциклических [12], так и эндоциклических (13) N—N-связей в синтезах аминоциклизолов (VII):

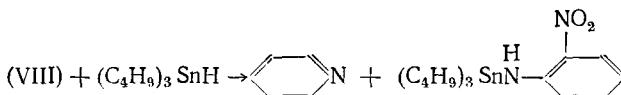


В связи с все возрастающей важностью проблемы охраны окружающей среды особое внимание привлекает работа [14], в которой предлагается общий метод обезвреживания различных гидразиновых соединений, в том числе веществ с высокой канцерогенной активностью, путем восстановительного расщепления в них N–N-связи с переводом в соответствующие менее опасные аминопроизводные.

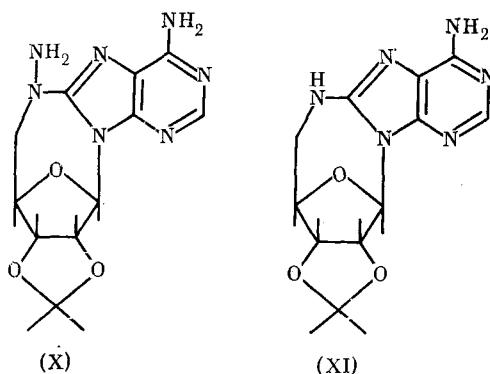
Для соединения с семиполярным характером N–N-связи типа N-иминопиридиний – бетаинов (VIII) описано восстановление с разрывом этой связи под действием нуклеофильного реагента – O,O-диэтилдитиофосфиновой кислоты (IX) [15].



Такая же реакция протекает при обработке трибутилгидридом олова [16] в присутствии α,α' -азо-бис-изобутиронитрила, которая рассматривается как радикальная:



В отличие от описанных выше реакций восстановительного расщепления N–N-связей, известен и процесс их окислительного разрыва, который может быть проиллюстрирован на примерах дезаминирования N-аминопроизводных (X) до (XI) такими окислителями, как пятиокись иода, тетраацетат свинца, перманганат калия и метапериодат натрия [17].



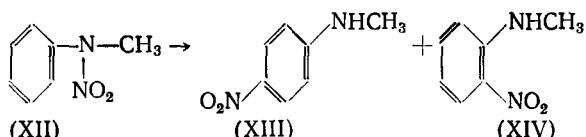
Детальному исследованию было подвергнуто за последние годы также дезаминирование 1,1-дизамещенных ароматических гидразинов с помощью азотистой кислоты, протекающее, по-видимому, через N-диазониевые соли [18].

III. ПЕРЕГРУППИРОВКИ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ РАЗРЫВ N–N-СВЯЗЕЙ

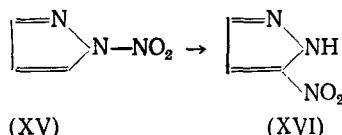
В дополнение к описанным в обзоре [1] секстетным перегруппировкам типа реакций Курциуса и Шмидта, нитрильной и различных арилгидразоновых перегруппировок, в течение последнего десятилетия появились публикации о новых типах реакций, включающих расщепление

N—N-связи. Вместе с тем, некоторые из ранее известных реакций получили не только дальнейшее более широкое препаративное использование, но и явились объектом углубленных теоретических и прикладных исследований.

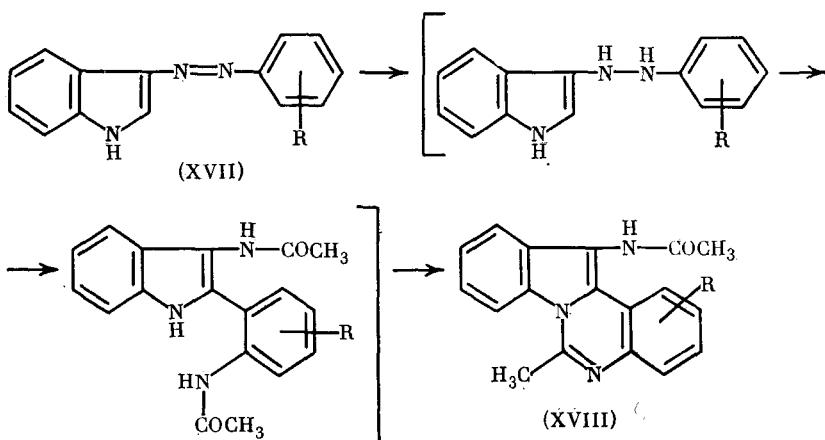
Для катализируемой кислотами нитраминовой перегруппировки N-нитро-N-метиланилина (XII) исследовались процессы, протекающие в присутствии гидрохинона, исключающего межмолекулярное течение реакции, и было показано, что выходы *пара*-нитроизомера (XIII) по отношению к *ортого*-нитроаминному соединению (XIV) заметно возрастают с увеличением вязкости растворов. По мнению авторов, это свидетельствует о включении молекул растворителя в процессы миграции нитрогруппы [19].



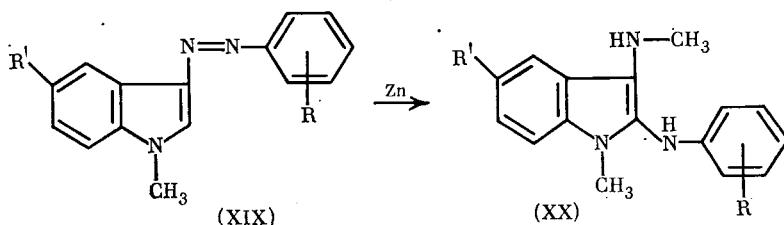
Описан также разрыв N—N-связи, сопровождающийся перегруппировкой типа нитроаминовой при термолизе 1-нитропиразола (XV) до 5-нитропиразола (XVI) и в других аналогичных реакциях [20].



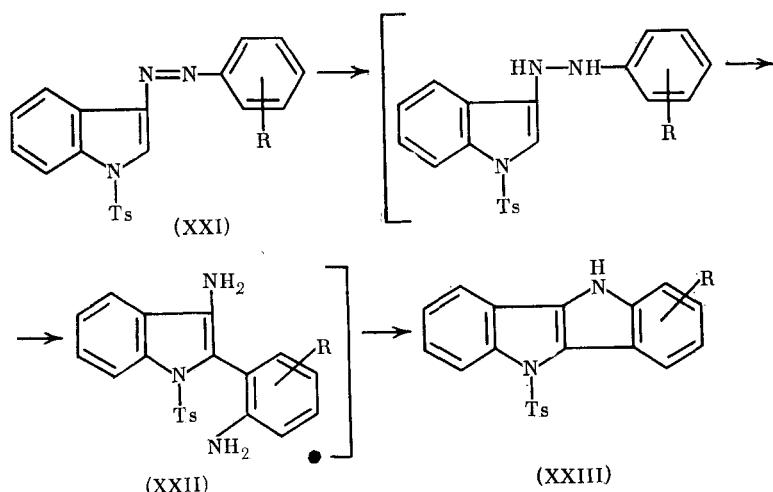
Продолжались интенсивные исследования механизма бензидиновой перегруппировки [21—27]. При восстановлении 3-арилазоинолов (XVII) цинком в уксусной кислоте в присутствии уксусного ангидрида и ацетата натрия обнаружена перегруппировка типа *o*-бензидиновой, протекающая с разрывом N—N-связи и образованием в результате дальнейшего N-ацилирования и циклизации производных индо [1,2-с]хиназолина (XVIII) [28].



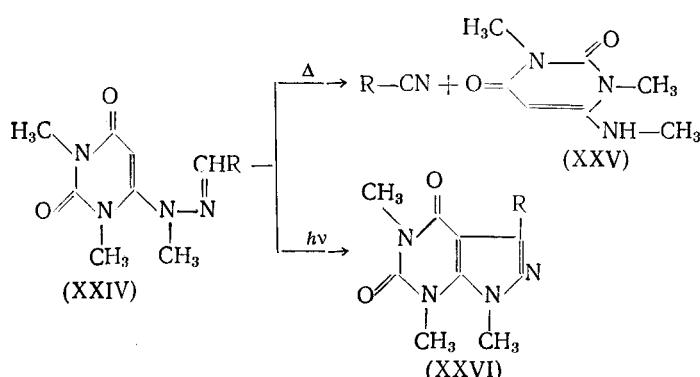
Аналогичная реакция имеет место и в случае ацилированных по пиррольному азоту азосоединений [29], а также арилгидразонов N-ацетилииндоксила [30, 31]. Однако в азосоединениях (XIX), имеющих метильный заместитель у индольного азота, разрыв N—N-связи сопровождается перегруппировкой типа семидиновой с образованием 1-метил-2-ариламино-3-ацетиламиноиндолов (XX) [31].



В случае 1-тозил-3-арилазоиндололов (XXI) реакция протекает также с разрывом N–N-связи, сопровождающимся перегруппировкой типа *o*-бензидиновой, но образующиеся при этом 2-(*o*-аминоарил)-3-аминоиндолы (XXII) циклизуются с отщеплением аммиака в 5-тозилиндоло[3,2-*b*]индолы (XXIII) [32].

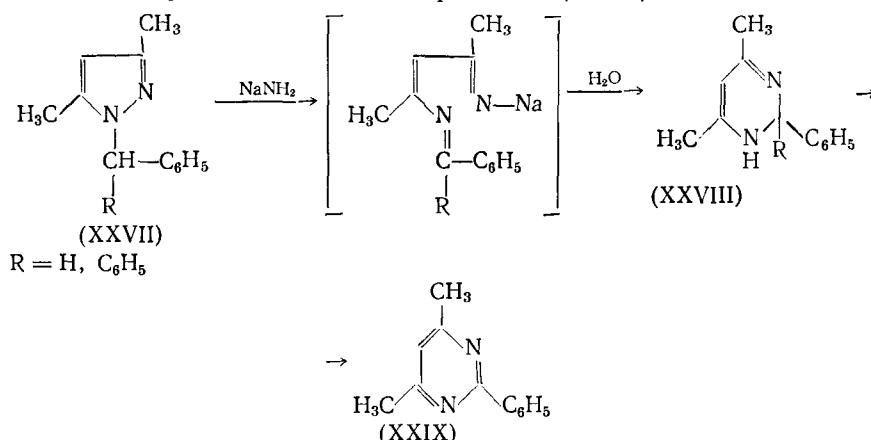


Наряду с ранее широко изученной нитрильной перегруппировкой гидразонов [1, 33], в последнее десятилетие был описан также термоловиз 1,3-диметил-6-(1-метилгидразино)урацилов (XXIV), проходящий с разрывом связи N–N по типу нитрильной перегруппировки и образованием 1,3-диметил-6-метиламиноурацила (XXV) [34, 35], в то время как фотолиз того же соединения (XXIV) приводит без расщепления N–N-связи только к производному пиразоло[3,4-*d*]пиrimидина (XXVI) [36, 37].

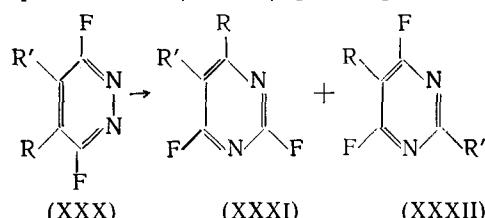


Новая перегруппировка была обнаружена при нагревании до 155° α -бензил-3,5-диметилпиразолов (XVII), R=H, C₆H₅, с амидом натрия [38]. В этом случае происходит расщепление N–N-связи пиразольного ядра с последующим замыканием 1,2-дигидропиридинового цикла (XXVIII). Если с (XXVII), R=H, реакцию проводить при 185°, то на-

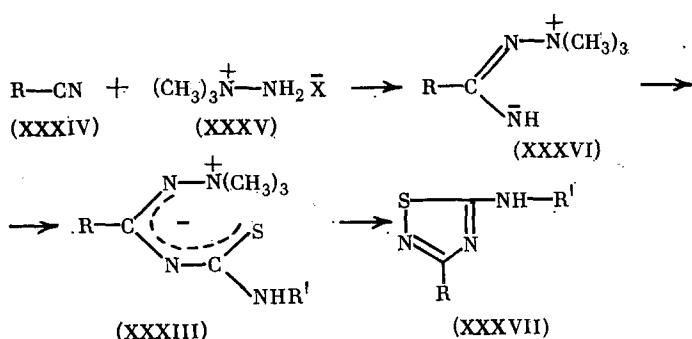
бледается дальнейшая ароматизация (XXVIII) и конечным продуктом оказывается 2-фенил-4,6-диметилпиридин (XXIX).



Интересная термическая перегруппировка была обнаружена для перфтор-4,5-диалкил (или диперфторалкил)пиридазинов, которые при 650° превращаются в перфтор-4,5-диалкил(диперфторалкил)пиридины (XXXI), а в случае перфтор-4,5-перфторэтилпиридазинов (XXX) — в смесь перфтор-4,5-диперфторэтилпиридинов (XXXI) и перфтор-2,5-диперфторалкилпиридинов (XXXII) [39, 40].

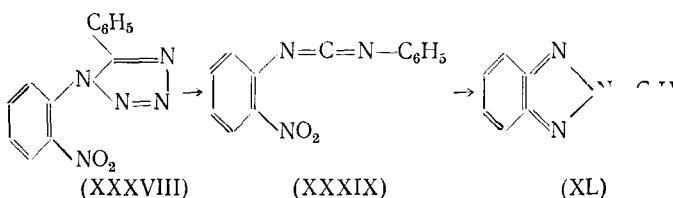


Найдено [41], что термолиз илидов тиокарбамоилзамещенных амидразонов (XXXIII), получающихся при взаимодействии нитрилов (XXXIV) с триметилгидразиний хлоридом или тозилатом (XXXV) и *трет*-бутилатом калия [42] с последующей обработкой образующихся илидов незамещенных амидразонов (XXXVI) арил- или амилизотиоцианатами, приводит к внутримолекулярной нуклеофильной атаке атомом серы по атому N(2) с разрывом N—N-связи, отщеплением триэтиламина и образованием с высокими выходами соответствующих 3-алкил(арил)-5-алкил(арил)амино-1,2,4-тиадиазолов (XXXVII).



При термолизе 1-(*o*-нитрофенил)-5-фенилтетразола (XXXVIII) имеет место разрыв N—N-связей с выделением молекулы азота и дальнейшее отщепление от образующегося 1-(*o*-нитрофенил)-3-фенилкарбодиимида (XXXIX) двуокиси углерода с замыканием триазольного цикла.

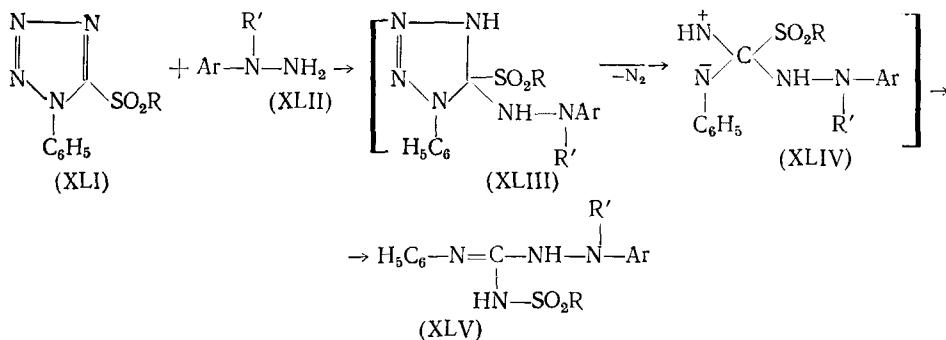
2-Фенилбензотриазол (XL) образуется в этой реакции с выходами до 90% [43].



Образование в этой реакции азота и CO_2 было подтверждено масс-спектрометрически. Соответствующий 1-(*n*-нитрофенил)-5-нитротетразол образует в тех же условиях как основной продукт термолиза термостабильный 1-(*n*-нитрофенил)-3-фенилкарбодиимид, что подтвердило постулируемую авторами схему превращений.

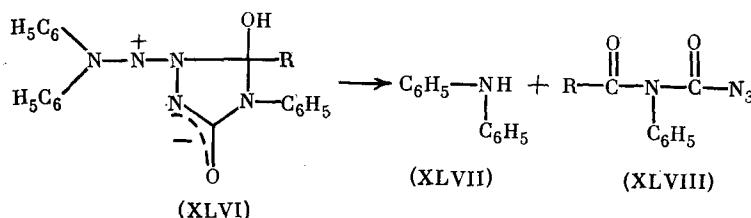
Аналогичным путем 1-(*o*-нитрофенил)-5-(*o*-метоксифенил)- и (*o,o'*-диметоксифенил)тетразолы были с высокими выходами превращены в 2-(*o*-метоксифенил)- и 2-(*o,o'*-диметоксифенил)бензотриазолы [44].

Нагревание 1-фенил-5-метилсульфонилтетразола (XLII) с арилгидразинами (XLII) выше 170° приводит к интенсивному выделению азота за счет термолиза первоначально образующихся тетразолиновых производных (XLIII). При этом, аналогично описанному ранее процессу [45], возникают, по-видимому, 1,3-диполи (XLIV), которые в данном случае стабилизируются за счет миграции по механизму 2,3-сдвига алкилсульфонильных групп от атома углерода к вицинальному положительно заряженному азоту с образованием 1-ариламино-2-фенил-3-алкилсульфонилгидазинов (XLV) [46].



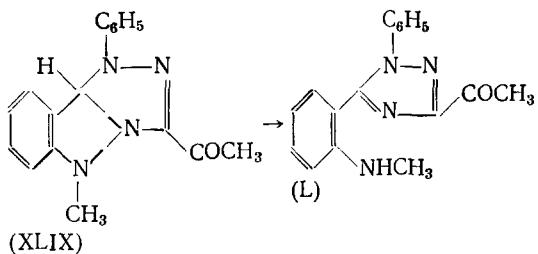
Аналогичная реакция происходит и при использовании вместо арилгидразинов незамещенного гидразина [47].

Показано, что аминоазимины (XLVI) при комнатной температуре взаимодействуют с основаниями типа аммиака, алифатических аминов, гидразинов, водно-спиртовых растворов едких щелочей, превращаясь с разрывом N—N-связи в соответствующие амины (XLVII) и азиды (XLVIII) [48].

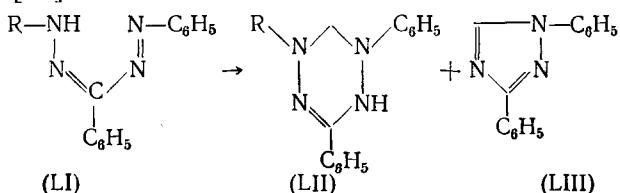


В столь же мягких условиях — в тетрагидрофуране при комнатной температуре, но под действием катализитических количеств концентрированной соляной кислоты, — происходит разрыв N—N-связи в 1-фенил-3-ацетил-5-метил-[1,9b] — дигидро - 5Н - 1,2,4 - триазол[4,3-*b*]триазоле

(XLIX) с образованием 1-фенил-3-ацетил-5-(*o*-метиламинофенил)-1,2,4-триазола (L) [49].

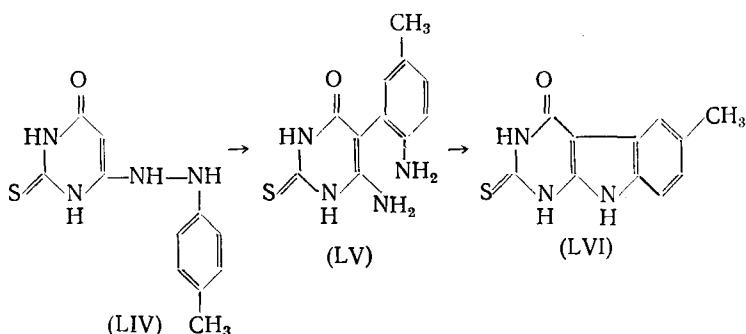


При обработке 1-(2-метилтетразолил-5)-3,5-дифенилформазана (LI) формальдегидом наряду с замыканием тетразинового цикла (LII) описано расщепление N—N-связи с образованием 1,3-дифенил-1,2,4-триазола (LIII) [50].



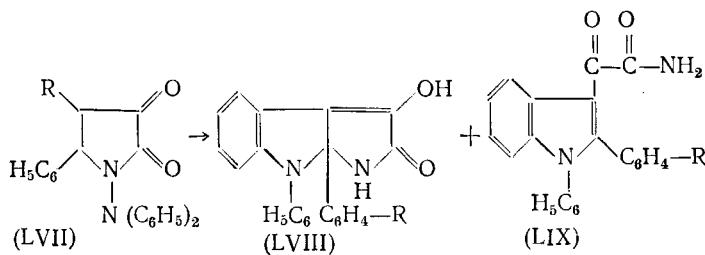
Широко известный синтез индольных соединений по Фишеру, несмотря на вековой период своего изучения, и сейчас продолжает оставаться одной из наиболее исследуемых реакций в химии гетероциклических соединений. Только за последнее десятилетие этой реакции посвящен ряд новых обзоров [51–53] и разделов в монографиях [6, 54]. Наиболее существенными дополнениями в исследовании реакции Фишера за этот период следует признать разработку концепции [3,3]-сигматропного сдвига на стадии перегруппировки с расщеплением N—N-связи [52, 56–58], создание «гетерогенно-катализитической реакции Фишера» [59–63] и осуществление на ее основе синтеза незамещенного индола из фенилгидразона ацетальдегида [64], выявление возможности проводить реакцию Фишера без кислотных катализаторов («термическая индолизация» [65, 66], индолизация в присутствии оснований [67–70] и в условиях «основного экстрактивного катализа» [71]), открытие катионотропной перегруппировки арилгидразидов в 2-аминоиндолы [72–77] и образования при индолизации арилгидразонов γ - и δ -галогенкарбоксильных соединений индолилалкиламинов [78].

Катализируемая кислотами [3,3]-сигматропная перегруппировка типа реакции Фишера, протекающая с разрывом связи N—N, была обнаружена при действии на 6-(*n*-толилгидразино)-2-тиоурацил (LIV). В результате был выделен 5-(6-амино-3-толил)-6-амино-2-тиоурацил (LV), который при нагревании превратился в соответствующее тиопроизводное 9Н-пиридио[4,5-*b*]индол-2,4-диона (LVI) [79].

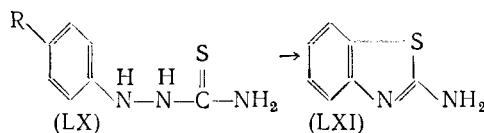


Аналогичное превращение ранее описано также для 6-фенилгидразиноурацила [80, 81].

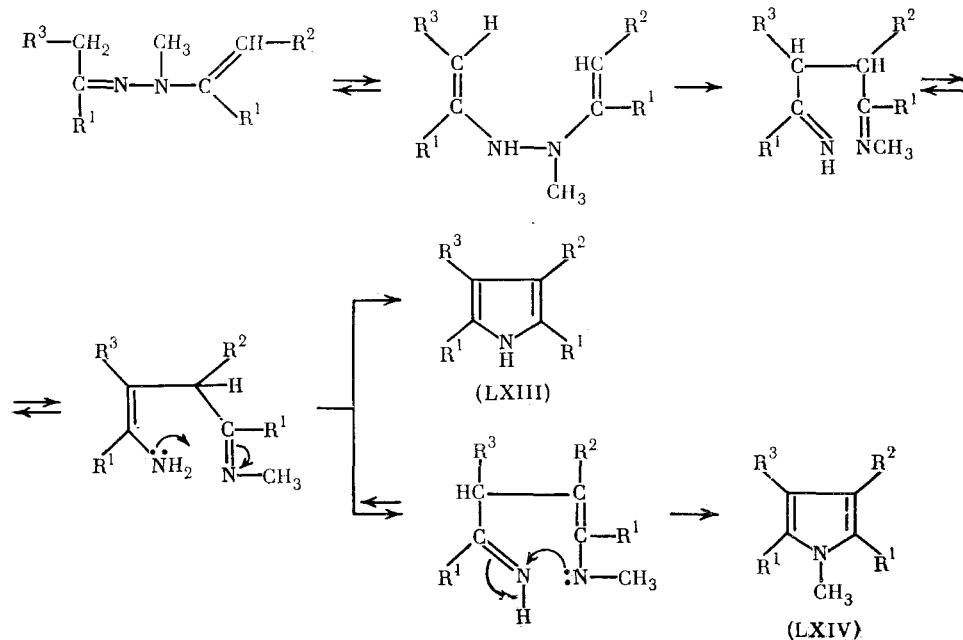
Исследованы и некоторые другие реакции, протекающие с разрывом N—N-связи, родственные индолизации по Фишеру. Так, при термической циклизации 1-дифениламино-2,3-дигидропирролидин-2,3-дионов, (LVII) были получены производные пирроло[2,3-*b*]индола (LVIII) и (1,2-дифенилиндолил-3-)-глиоксиламида (LIX) [82].



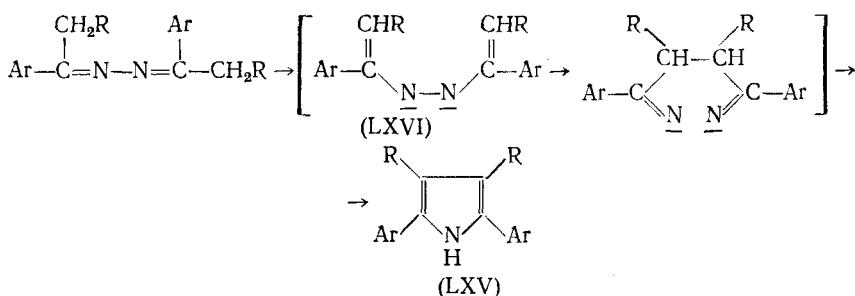
Из 1-арилтиосемикарбазидов (LX) с алкильными или галогенными заместителями в бензольном ядре под действием полифосфорной кислоты по реакции Хугерсхоффа с хорошими выходами выделены 2-амино-бензтиазолы (LXI) [83].



Для циклизации N-метилгидразонов енолизующихся кетонов (LXII) в замещенные пирролы (LXIII) и (LXIV) в условиях реакции Пилоти с использованием четыреххлористого титана и молекулярных сит в качестве катализаторов предложен механизм [84, 85], аналогичный соответствующим превращениям азинов.



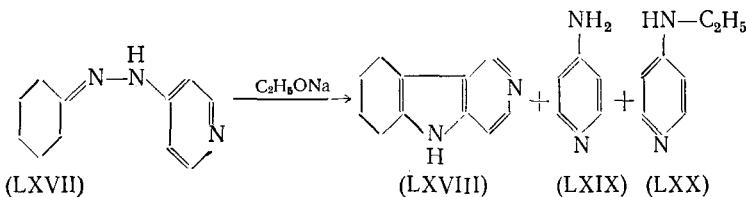
Для нового синтеза пирролов (LXV) из дианиона кетазина (LXVI), протекающего в отличие от реакции Пилоти не в кислой среде, а в присутствии динизопропиламида лития в тетрагидрофуране, был постулирован как наиболее вероятный механизм, включающий [3,3]-сигматропную перегруппировку [86].



IV. РЕАКЦИИ РАЗРЫВА N—N-СВЯЗИ С ОДНОВРЕМЕННЫМ N-АЛКИЛИРОВАНИЕМ

В ходе исследования индолизации по Фишеру в начале 70-х годов был обнаружен новый тип расщепления N—N-связи с одновременным N-алкилированием [87–89].

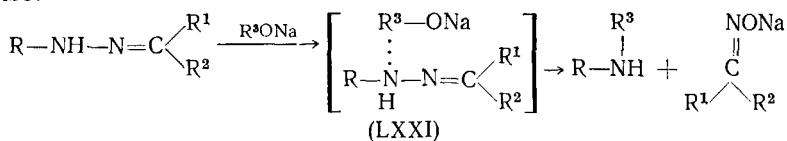
Первоначально было найдено, что при нагревании (пиридил-4)гидразона циклогексанона (LXVII) с этилатом натрия наряду с нормальной реакцией Фишера, приводящей к тетрагидро-γ-карболину (LXVIII), происходит образование N-незамещенного 4-аминопиридина (LXXV) и 4-(N-моноэтиламино)пиридина (LXX)



Тем самым было показано, что наличие кислотных катализаторов не является необходимым условием индолизации по Фишеру. Обнаружены две реакции, идущие в этих условиях параллельно с процессом индолизации, из которых первая связана с термическим расщеплением в гидразоне N—N-связи, по-видимому, по радикальному механизму и приводит к N-незамещенному аминопиридину (LXIX), а вторая имеет иной механизм, включающий, по-видимому, промежуточное возникновение четырехзвенного циклического переходного состояния (LXXI), синхронный разрыв в котором C—O- и N—N-связей завершается одновременным образованием 4-(N-моноэтиламино)пиридина и натриевого производного оксима циклогексанона.

Применение в этой реакции различных пиридил(арил)гидразонов ароматических альдегидов позволяет исключить возможность индолизации и за счет подбора температурных условий направить процесс преимущественно либо в сторону N-незамещенных, либо в сторону N-моноалкилзамещенных пиридил(арил)аминов.

В течение последнего десятилетия получили дальнейшее развитие исследования реакции расщепления N—N-связи с одновременным N-моноалкилированием при взаимодействии гидразонов и других аналогичных соединений с алкоголятами щелочных металлов, протекающих по схеме:



Использование в этих реакциях известного [90] увеличения ионности связи кислород–щелочной металл в ряду $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$ позволило в случае арилгидразонов существенно сдвинуть процесс в сторону образования N-моноалкиланилинов и достигнуть с алкоголятами калия 80–90% выходов этих соединений. С алкоголятами натрия

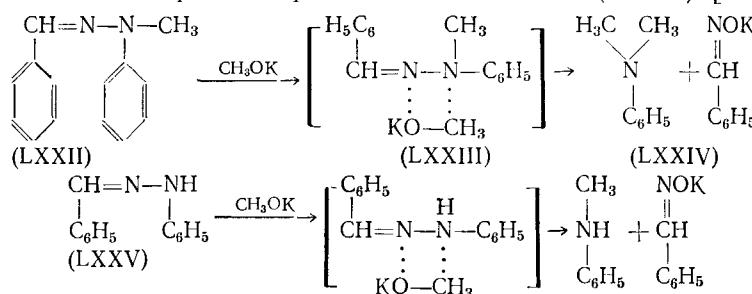
аналогичные реакции протекают не более, чем на 10 %, а основным направлением процесса является термическое разложение арилгидразонов до N-незамещенных анилинов [91, 92].

Такое же влияние на основное направление реакции при переходе от алкоголятов натрия к алкоголятам калия и рубидия наблюдалось и при получении N-моноалкиламинопроизводных ряда пиразина, пиридазина и пиrimидина из соответствующих диазинилгидразонов бензальдегида и алкоголятов щелочных металлов [93].

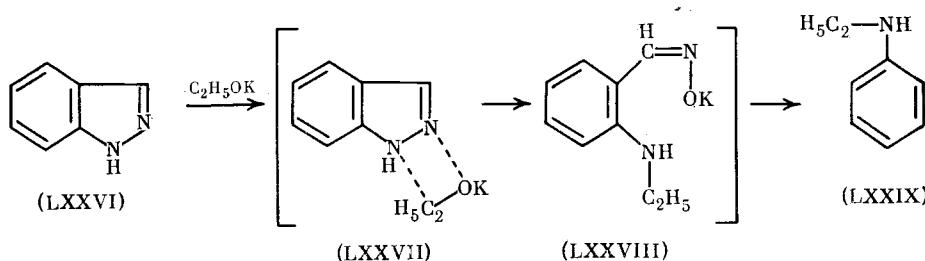
Выделение из продуктов реакции (пиридинил-3)гидразона бензальдегида с этилатом натрия при высоких температурах 3-аминопиридинина, дibenзиламина, дibenзила, бензолового спирта и бензилиден-этиламина свидетельствует в пользу радикального характера термического разложения гидразонов. Как и в других случаях, вклад этого направления реакции возрастает с повышением температуры (выходы N-незамещенных аминодиазинов увеличиваются, N-моноалкиламино-производных одновременно снижаются) [93, 94].

Вместе с тем специально проведенные опыты показали, что N-незамещенные гетероарил(арил)амины не могут служить промежуточными продуктами образования N-моноалкилгетероарил(арил)аминов, поскольку при нагревании их с алкоголятами щелочных металлов в различных температурных условиях они не подвергаются N-алкилированию [94].

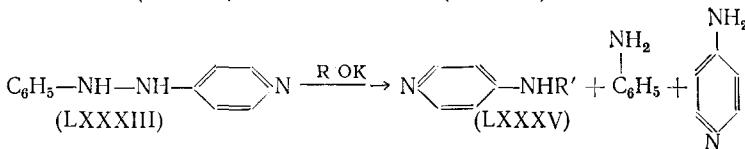
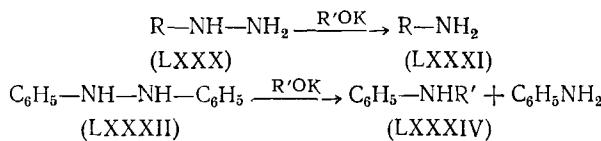
Интересно, что при использовании в реакции с метилатом калия в качестве исходного соединения *N*-метил-*N*-фенилгидразона бензальдегида (LXXII), несмотря на определенные пространственные затруднения, образование четырехзвенного циклического переходного состояния (LXXIII) оказалось все-таки возможным, и с выходом более 20% был получен соответствующий *N,N*-диметиланилин, образование которого даже в виде следов не удалось обнаружить методом ГЖХ при реакции с метилатом калия фенилгидразона бензальдегида (LXXV) [94].



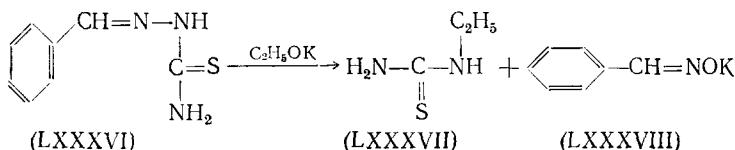
Индазол (LXXVI), который может рассматриваться как внутрициклический гидразон, подвергается, по-видимому, при нагревании с этилатом калия аналогичным превращениям через четырехзвенное (в этом случае трициклическое) переходное состояние (LXXVII), в котором происходит синхронный разрыв C—O- и N—N-связей. Однако возникающая калиевая соль оксима *o*-этиламинонензальдегида (LXXVIII) испытывает фрагментацию с отщеплением цианата калия или его элементов и образует с достаточно хорошим выходом (60%) N-моноэтиланилин (LXXIX) [95].



В отличие от N-монозамещенных гидразинов, которые под действием алкоголятов щелочных металлов расщепляются при высоких температурах с практически количественными выходами только до первичных аминов (LXXXI) [96], N,N'-дизамещенные гидразины типа гидразобензола (LXXXII) и N-фенил-N'-(пиридин-4)-гидразина (LXXXIII) в аналогичных условиях образуют соответствующие N-алкилированные амины (LXXXIV) и (LXXXV). Направление разрыва N—N-связи с одновременным алкилированием определяется электроноакцепторным характером остатков у гидразиновых атомов азота, влияющих на полярность и поляризуемость N—N-связи. В случае, например N-фенил-N'-(пиридин-4)-гидразина (LXXXIII), образуются только 4-(N-моноалкиламино)пиридины (LXXXV) и не удается обнаружить даже следов N-моноалкиланилинов [94].

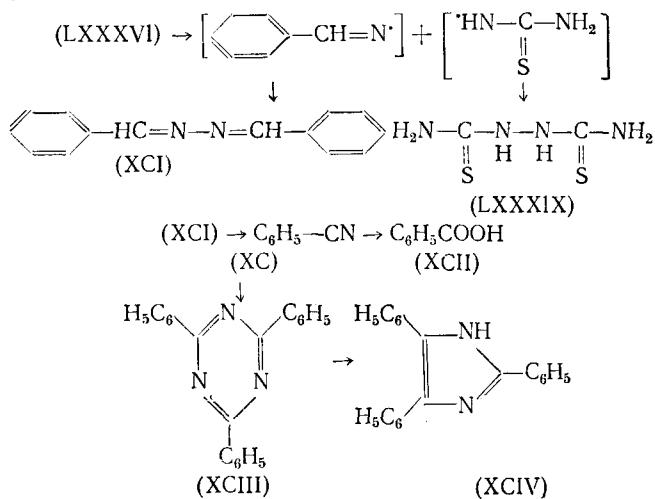


При переходе к тиосемикарбазону бензальдегида (LXXXVI) [97] реакция с этилатом калия также протекает по общему типу и наблюдается образование N-этилтиомочевины (LXXXVII) и калиевой соли оксима бензальдегида (LXXXVIII).



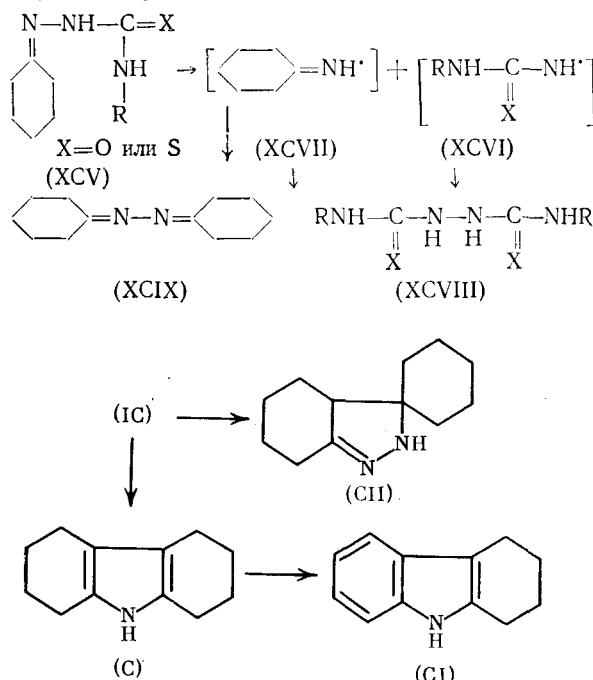
Параллельно этому процессу, как и в других аналогичных реакциях, также имеет место термическое разложение радикального типа.

В случае тиосемикарбазона бензальдегида (LXXXVI) радикальные реакции привели к образованию гидразодитиоформамида (LXXXIX) и бензонитрила (XC), (возникшего, по-видимому, через бензальдазин (XCI)). Последний при обработке частично гидролизуется до бензойной кислоты (XCII), а в условиях реакции частично тримеризуется в 2,4,6-трифенил-1,3,5-триазин (XCIII), который рециклируется в термически более устойчивый 2,4,5-трифенилиминидазол (XCIV).



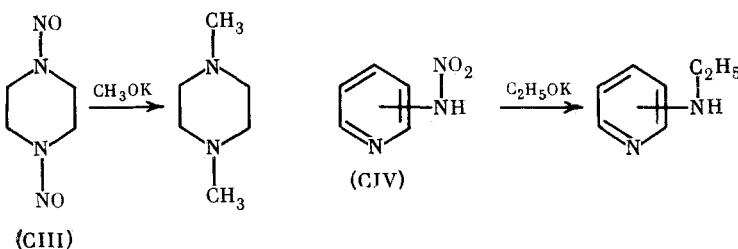
Семикарбазон бензальдегида оказался значительно более устойчивым и выдерживал без изменений нагревание с алкоголятами щелочных металлов до 300° [94, 97].

В случае семикарбазона (ХСV), R=H, X=O, фенилсемикарбазона (ХСV), R=C₆H₅, X=O, и тиосемикарбазона (ХСV), R=H, X=S циклогексанона [98, 99] при действии как алкоголятов щелочных металлов, так и катализитических количеств кислот Льюиса (хлористый цинк или двуххлористое олово) реакции типа Фишера не имеют места и проходят только процессы гомолитического разрыва N—N-связи, не сопровождающиеся N-алкилированием, но приводящие за счет рекомбинации образующихся радикалов (ХСVI) и (ХСVII) к N,N'-диацилированным гидразинам (ХСVIII) и азину циклогексанона (ХСIX).



(В случае R=Ph стабилизация образовавшегося радикала (ХСVI) осуществляется за счет расщепления его до анилина.) Азин циклогексанона (ХСIX), согласно [100], легко подвергается дальнейшим превращениям в октагидракарбазол (С) и продукт его частичного окисления кислородом воздуха — тетрагидрокарбазол (CI), а также в 3,4-тетраметилен-5,5-пентаметиленпиразолин (CII).

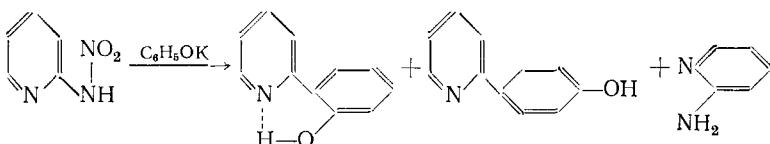
Увеличение полярности N—N-связи за счет перехода к N-нитрозо (CIII) и N-нитраминопроизводным (CIV) облегчает процесс разрыва N—N-связи с одновременным N-алкилированием при действии алкоголятов щелочных металлов [101, 102].



В качестве вторых компонентов этих реакций, очевидно, образуются соответствующие неорганические нитриты и нитраты.

Интересно, что в случае изомерных 2-, 3- и 4-аминопиридинов (CIV) легкость разрыва N—N-связи с одновременным N-алкилированием возрастает в ряду 4<3<2, в то время как для аналогичных изомерных пиридилигидразонов характерен обратный порядок изменения реакционной способности: 2<3<4 [102]. Таким образом, для препаративного синтеза 3- и 4-моноалкиламинопиридинов наилучшие результаты дают соответствующие реакции 3- и 4-пиридилигидразонов бензальдегида с алкоголятами щелочных металлов, а для 2-моноалкиламинопиридинов более удобным препаративным синтетическим методом оказывается взаимодействие с алкоголятами щелочных металлов 2-нитраминопиридинов [102].

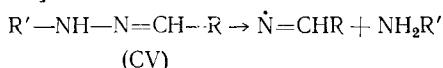
В отличие от процессов разрыва N—N-связи с одновременным алкилированием или бензилированием, при использовании в реакции с 2-нитраминопиридином вместо алкоголятов или бензилатов щелочных металлов соответствующих фенолятков наблюдался процесс денитраминирования и арилирования по положению 2 пиридинового ядра [103].



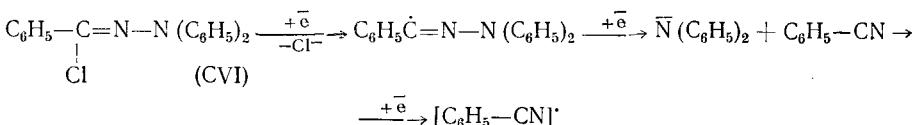
V. ЭЛЕКТРО- И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Дальнейшее развитие получили за последнее десятилетие и некоторые рассмотренные в обзоре [1] электро- и фотохимические процессы, протекающие с разрывом N—N-связей.

Показано, что в отличие от полярографического восстановления гидразонов (CV) в водно-спиртовых буферных растворах, протекающего путем присоединения четырех электронов к протонированной форме с образованием аминов [104], в аprotонной среде (диметилформамид) арилгидразоны (CV), также как и тиосемикарбазоны или ацилгидразоны ароматических альдегидов и жирноароматических кетонов, первоначально подвергаются электродной реакции необратимого присоединения одного электрона по азометиновой группе с последующим раскрытием N—N-связи [105, 106].



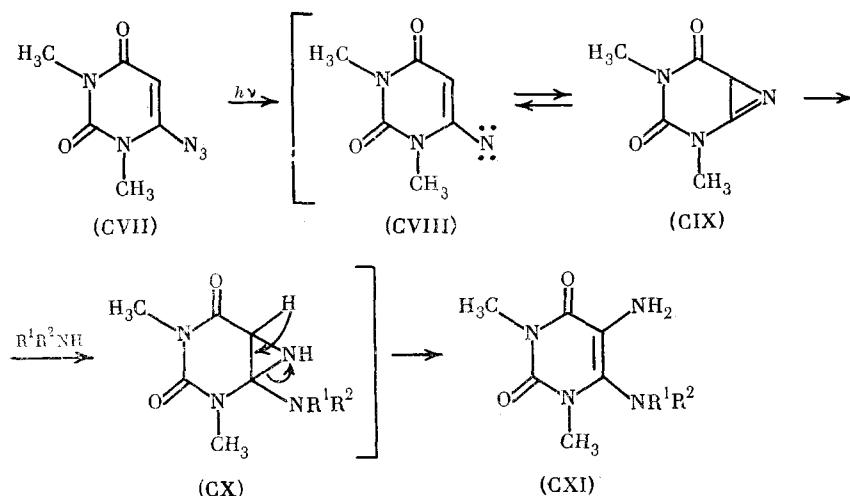
На ряде примеров электрохимического восстановления дизамещенных гидразонов нитробензальдегида и нитрофурфурола в диметилформамиде показано образование в результате разрыва N—N-связи соответствующих нитрилов [107] или их анион-радикалов [109]. Аминонитрильное расщепление зафиксировано и в случае электрохимического восстановления в аprotонной среде N,N-дизамещенных гидразонов бензальдегида и бензоилхлорида (CVI) [109]. Для последнего случая предложена следующая схема процесса:



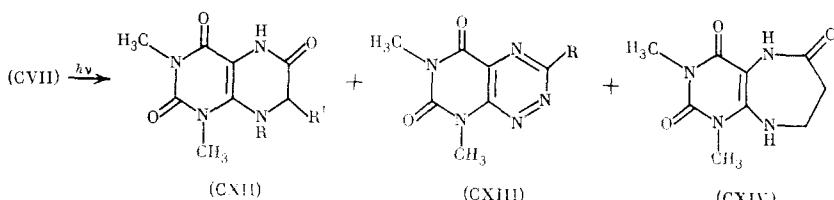
При дальнейшем изучении механизма электрохимического восстановительного аминонитрильного расщепления гидразонных производных нитробензальдегида было установлено, что разрыву связи N—N предшествует депротонизация при потенциалах второй волны исходного деполяризатора образующимся в этих условиях дианионом. При этом подвижность альдегидного атома водорода определяется рядом факторов (основность, характер электронной поляризации гидразонного фрагмента, полярность связи N—N), выявленных при исследовании ПМР-

спектров, спектров поглощения электрохимического окисления субстратов на графитовом электроде и обоснованных квантовохимически [110].

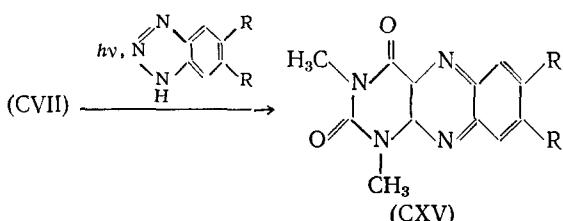
В развитие ранее проведенных исследований по фотолизу различных азидов [1] в последнее десятилетие были изучены фотохимические превращения 6-азидо-1,3-диметилурацила (CVII) в присутствии различных первичных и вторичных аминов [111]. Указанные реакции протекают, по-видимому, через промежуточное образование нитрена (CVIII) с дальнейшим возникновением азиринового промежуточного продукта (CIX). Нуклеофильное присоединение к (CIX) алкиламинов и электроциклическое размыкание образовавшегося азиридинового цикла (CX) завершают получение 6-алкиламино-5-амино-1,3-диметилурацилов (CXI).



Аналогичные фотохимические реакции расщепления азидов (CVII) с разрывом N—N-связи, возникновением энергетически выгодной молекулы азота и образованием нитрена, подвергающегося дальнейшим превращениям [112], лежат в основе взаимодействия (CVII) с эфирами α -аминокислот. Конечными продуктами этих фотохимических реакций являются люмазины — производные пириимио[4,5-*b*]пиразина (CXII).

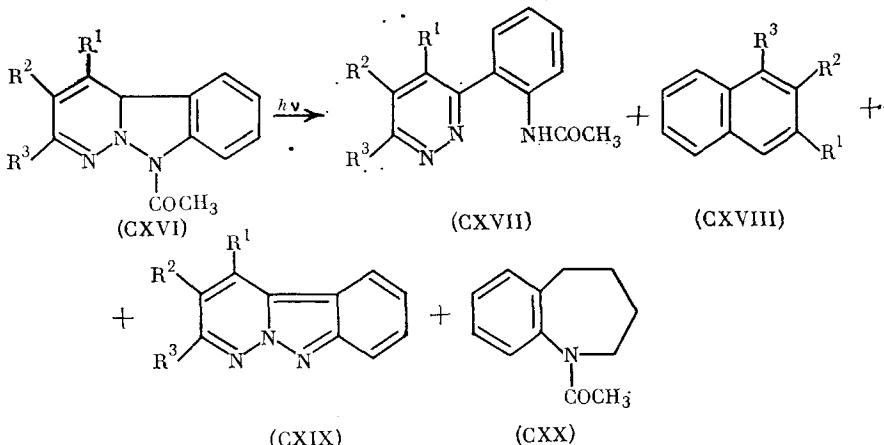


Дальнейшее развитие этого метода с использованием в качестве аминных компонентов ацилгидразинов приводит к получению 7-азалюмазинов (фервенулинов) (CXIII) [111, 113], а из эфиров β -аминокислот получены производные пириимио[4,5-*b*]диазепинов (CXIV) [111], из тетразолов и бензтриазолов — фервенулины (CXIII) и аллоказины (CXV) [114].



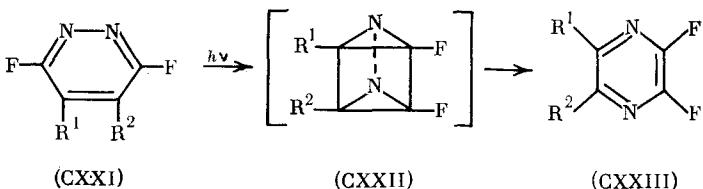
Указанные реакции сопровождаются разрывом N—N-связей не только в азидной группе, но и в тетразольной (соответственно бензтриазольной) циклической системе.

Интересные фотохимические реакции с расщеплением N—N-связи были обнаружены в случае 1,3-циклоаддуктов N-ацетилиминопиридазинумиленов с дегидробензолом (CXVI) [115, 116]. Фотолиз соответствующих 3-алоксипроизводных (CXVI), R³=O-алкил, протекает с разрывом связи N—N и ароматизацией с образованием 3-(2-ацетамидофенил)пиридинина (CXVII), наряду с продуктом отщепления молекулярного азота, ацетилнитрена и последующей ароматизацией — аллоксинафталином (CXVIII) —, а также N-дезацетилированным ароматическим продуктом (CXIX) [116].



3-Метилпроизводное (CXVI), R³=CH₃, в основном превращается в N-дезацетилированный ароматический продукт (CXIX), а незамещенное в пиридиновом ядре соединение (CXVI) R³=H, с выбросом молекулярного азота превращается в N-ацетилензапин (CXIX) [116].

УФ-Облучение в газовой фазе тетрафторпиридинина (CXXI), R¹=R²=F, и его перфторалкилпроизводных приводит через образование внутримолекулярных валентных изомеров, типа перфтор-1,2-диазобицикло[2.2.0]-гекса-2,6-диена (CXXII), к соответствующим перфторпиридинам (CXXIII) [117, 118].



Таким образом, новые исследования по разрыву связей N—N существенно расширили теоретические представления и препаративные возможности в органической химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маршалкин М. Ф., Яхонтов Л. Н. Успехи химии, 1973, т. 42, с. 1593.
2. Neilson D. I., Roger R., Heatle J. W. M., Newlands L. R. Chem. Rev., 1970, v. 70, p. 151.
3. Buckingham J. Quart. Rev., 1969, v. 23, p. 37.
4. Lund H. In: Advances in Heterocyclic Chemistry/Ed. by Katritzky A. R., Boulton A. J. N. Y.—L.: Acad. Press, 1970, v. 12, p. 213.
5. Овербергер Г. Дж., Ансерт Ж.-П., Ломбардино Дж. Г. Органические соединения со связями азот — азот. Л.: Химия, 1970.
6. Китаев Ю. П., Бузыкин Б. Н. Гидразоны. М.: Наука, 1974.

7. *Seebach D., Eenders D.* *Angew. Chem.*, 1975, **87**, S. 1.
8. *Enders D., Hassel T., Pieter R., Renger B., Seebach D.* *Synthesis*, 1976, p. 548.
9. *Фридман А. Л., Мухаметшин Ф. М., Новиков С. Н.* Успехи химии, 1971, т. 40, с. 64.
10. *Савченко Б. М., Шарф В. З., Крутый В. П., Фрейдлин Л. Х.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2632.
11. *Klein R. S., Lim Mu-Ill, Tam S. J.-K., Fox J. J.* *J. Org. Chem.*, 1978, **v. 43**, p. 2536.
12. *Paulsen H., Koebnick H.* *Chem. Ber.*, 1976, **B. 109**, S. 104.
13. *Suami T., Ogawa S., Uchino H., Funaki J.* *J. Org. Chem.*, 1975, **v. 40**, p. 456.
14. *Lunn G., Sansone E. B., Keefer L. K.* *Environ. Sci. Technol.*, 1983, **v. 17**, p. 240; *C. A.* 1983, **v. 98**, 113117.
15. *Oae S., Nakanishi A., Tsujimoto N.* *Tetrahedron*, 1972, p. 291.
16. *Kozuka S., Akasaka T., Fuzumai Sh., Oae Sh.* *Chem. and Ind.*, 1974, p. 452.
17. *Sasaki T., Minamoto K., Itoh H.* *J. Org. Chem.*, 1978, **v. 43**, p. 2320.
18. *Rosa M., Haberfield P. J.* *Org. Chem.*, 1981, **v. 46**, p. 2639.
19. *White W., White H. S., Fentiman A.* *Ibid.*, 1976, **v. 41**, p. 3166.
20. *Klebe K. J., Habraken C. L.* *Synthesis*, 1973, p. 294.
21. *Cheng J. D., Shine H. J.* *J. Org. Chem.*, 1975, **v. 40**, p. 703.
22. *Svanholm U., Parker V. D.* *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **v. 94**, p. 5507.
23. *Nojima M., Ando T., Tokura N.* *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1976, p. 1504.
24. *Bunton J. A., Romsted L. S., Smith H.* *J. Org. Chem.*, 1978, **v. 43**, p. 4299.
25. *Shine H. J., Henderson J. H., Cu A., Schmid P.* *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, **v. 99**, p. 3719.
26. *Heesing A., Schinke U.* *Chem. Ber.*, 1977, **B. 110**, S. 2867.
27. *Bunton C. A., Rubin R.* *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, **v. 98**, p. 4236.
28. *Шведов В. И., Курило Г. Н., Черкасова А. А., Гринев А. Н.* Химия гетероциклических соединений, 1975, с. 1096.
29. *Шведов В. И., Курило Г. Н., Черкасова А. А., Гринев А. Н.* Химия гетероциклических соединений, 1977, с. 377.
30. *Курило Г. Н., Рябова С. Ю., Гринев А. Н.* Химия гетероциклических соединений, 1979, с. 832.
31. *Гринев А. Н., Суворов Н. Н., Рябова С. Ю., Курило Г. Н., Турчин К. Ф., Вележева В. С.* Там же, 1979, с. 1486.
32. *Курило Г. Н., Ростова Н. И., Черкасова А. А., Гринев А. Н.* Там же, 1977, с. 353.
33. *Наумов Ю. А., Грандберг И. И.* Успехи химии. 1966, т. 35, с. 21.
34. *Yoneda F., Nagamatsu T.* *Heterocycles*, 1974, **v. 2**, p. 153.
35. *Yoneda F., Nagamatsu T.* *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1975, **v. 48**, p. 1484.
36. *Maki Y., Izuta K., Suzuki M.* *Chem. Commun.*, 1971, p. 1442.
37. *Yoneda F., Nagamatsu T.* *Synthesis*, 1973, p. 300.
38. *Тертов Б. А., Богачев Ю. Г.* Химия гетероциклических соединений, 1981, с. 119.
39. *Chambers R. D., MacBride J. A. H., Masgrave W. K. R.* *J. Chem. Soc., C*, 1971, p. 3384.
40. *Chambers R. D., Clark M., Maslakiewicz J. R., Musgrave W. K. R.* *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 2405.
41. *Smith R. F., Feltz T. P. J.* *Heterocyclic Chem.*, 1981, **v. 18**, p. 210.
42. *Smith R. F., Kinder L. L., Walker D. G., Buckley L. A., Hammond J. M.* *J. Org. Chem.*, 1977, **v. 42**, p. 1862.
43. *Houghton P. S., Pipe D. F., Rees Ch. W.* *Chem. Commun.*, 1979, p. 771.
44. *Evans N. A.* *Austral. J. Chem.*, 1981, **v. 34**, p. 691.
45. *Huisgen R.* *Angew. Chem.*, 1963, **B. 75**, S. 604.
46. *Постовский И. Я., Ниренбург В. Л., Мамаев В. П.* Химия гетероциклических соединений, 1977, с. 549.
47. *Ниренбург В. Л., Постовский И. Я.* Там же, 1965, с. 946.
48. *Fahz E., Richter M. J., Schmitt-Sody W., Elbert R.* *Tetrahedron Letters*, 1980, **v. 21**, p. 3269.
49. *Ruccia N., Vivona N., Cusmano G.* *Heterocycles*, 1976, **v. 4**, p. 1655.
50. *Щипанов В. П., Сидоров Е. О., Поденко Л. С., Кадочникова Г. Д.* Химия гетероциклических соединений, 1978, с. 1349.
51. *Робинсон Б.* Успехи химии, 1971, т. 40, с. 1434.
52. *Грандберг И. И., Сорокин В. И.* Там же, 1974, т. 43, с. 266.
53. *Китаев Ю. П., Троепольская Т. В.* Химия гетероциклических соединений, 1978, с. 1011.
54. *Sundberg R. J.* In: *The Chemistry of Indols*, N. Y.: Acad. Press, 1970, p. 143.
55. *Robinson B.* *The Fischer Indole Synthesis*. Chichester — N. Y.—Toronto: J. Wiley Publ., 1982.
56. *Грандберг И. И.* Изв. ТСХА, 1972, № 5, с. 188.
57. *Пржевальский Н. М., Грандберг И. И., Клюев Н. А., Беликов А. Б.* Химия гетероциклических соединений, 1978, с. 1349.
58. *Пржевальский Н. М., Грандберг И. И., Клюев Н. А.* Там же, 1976, с. 1065.
59. *Бокий Н. Г., Бабушкина Т. А., Васильев А. М., Володина Т. А., Козлик Г. А., Стручков Ю. Т., Суворов Н. Н.* Журн. орган. химии, 1973, т. 11, с. 996.
60. *Суворов Н. Н., Дмитриевская Л. И., Смушкевич Ю. И., Пржиялговская Н. М.* Там же, 1976, т. 12, с. 872.
61. *Суворов Н. Н., Шкилькова В. Н., Подхалюзина Н. Я.* Там же, 1981, т. 17, с. 745.
62. *Яхонтов Л. Н., Суворов Н. Н., Кантеров В. Я., Подхалюзина Н. Я., Пронина Е. В., Старостенко Н. Е., Шкилькова В. Н.* Химия гетероциклических соединений, 1972, с. 656.
63. *Суворов Н. Н., Шкилькова В. Н., Подхалюзина Н. Я.* Там же, 1982, с. 1054.
64. *Суворов Н. Н., Старостенко Н. Е., Антипина Т. В., Кантеров В. Я., Подхалюзина Н. Я., Булгаков О. В.* Журн. физич. химии, 1972, т. 46, с. 2028.

65. Kelly A. H., McLeod D. H., Parrick J. Canad. J. Chem., 1965, v. 43, p. 296.
66. Kelly A. H., Parrick J. J. Chem. Soc., C, 1970, p. 303.
67. Маршалкин М. Ф., Яхонтов Л. Н. Химия гетероциклических соединений, 1972, с. 1576.
68. Яхонтов Л. Н., Маршалкин М. Ф., Анисимова О. С. Там же, 1972, с. 508.
69. Яхонтов Л. Н., Маршалкин М. Ф. Там же, 1972, с. 1638.
70. Маршалкин М. Ф., Яхонтов Л. Н. Там же, 1972, с. 652.
71. Суворов Н. Н., Плутинский Д. Н., Смушкевич Ю. И. Там же, 1980, с. 872.
72. Кост А. Н., Голубева Г. А., Портнов Ю. Н. Докл. АН СССР, 1971, т. 200, с. 342.
73. Портнов Ю. Н., Голубева Г. А., Кост А. Н. Химия гетероциклических соединений, 1972, с. 61.
74. Кост А. Н., Забродная В. Г., Портнов Ю. Н., Воронин В. Г. Там же, 1980, с. 484.
75. Голубева Г. А., Кост А. Н., Портнов Ю. Н. Там же, 1973, с. 511.
76. Кост А. Н., Голубева Г. А., Забродная В. Г., Портнов Ю. Н. Там же, 1975, с. 1632.
77. Портнов Ю. Н., Забродная В. Г., Воронин В. Г., Кост А. Н. Там же, 1983, с. 1485.
78. Грандберг И. И. Там же, 1974, с. 579.
79. Wright J. E., Gumbino J. J. Heterocycl. Chem., 1979, v. 16, p. 401.
80. Wright J. E. Ibid., 1976, v. 13, p. 539.
81. Senda S., Hirota K., Takanashi M. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1975, p. 503.
82. Kollenz G., Labes Ch. Liebigs Ann. Chem., 1975, S. 1979.
83. Кост А. Н., Лебеденко Н. Ю., Свиридова Л. А. Журн. орган. химии, 1976, т. 12, с. 2453.
84. Baumes R., Jacquier R., Tarrago G. Bull. Soc. chim. France, 1973, p. 317.
85. Baumes R., Jacquier R., Tarrago G. Ibid., 1974, p. 1147.
86. Yoshida Z., Harada T., Tamari Y. Tetrahedron Letters, 1976, p. 3823.
87. Яхонтов Л. Н., Маршалкин М. Ф. Докл. АН СССР, 1971, т. 199, с. 625.
88. Яхонтов Л. Н., Маршалкин М. Ф., Пронина Е. В. Химия гетероциклических соединений, 1972, с. 351.
89. Yakhontov L. N., Marshalkin M. F. Tetrahedron Letters, 1973, p. 2807.
90. Курц А. Л., Белецкая И. П., Масиас А., Юфит С. С., Рейтвейс О. А. Журн. орган. химии, 1968, т. 4, с. 1377.
91. Маршалкин М. Ф., Азимов В. А., Яхонтов Л. Н. Там же, 1979, т. 15, с. 442.
92. Маршалкин М. Ф., Фисенко В. П., Яхонтов Л. Н. Хим.-фарм. журн., 1983, № 8, с. 934.
93. Маршалкин М. Ф., Азимов В. А., Линберг Л. Ф., Яхонтов Л. Н. Химия гетероциклических соединений, 1978, с. 1120.
94. Маршалкин М. Ф. Дис. на соискание уч. ст. доктора хим. наук, М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1984.
95. Маршалкин М. Ф., Яхонтов Л. Н. Химия гетероциклических соединений, 1981, с. 1421.
96. Маршалкин М. Ф., Азимов В. А., Гаспарянц А. С., Яхонтов Л. Н. Там же, 1979, с. 1279.
97. Маршалкин М. Ф., Яхонтов Л. Н. Журн. орган. химии, 1982, т. 18, с. 2577.
98. Маршалкин М. Ф., Яхонтов Л. Н. Химия гетероциклических соединений, 1978, с. 1487.
99. Маршалкин М. Ф., Яхонтов Л. Н. Журн. орган. химии, 1978, т. 14, с. 1789.
100. Кост А. Н., Грандберг И. И. Журн. общ. химии, 1956, т. 26, с. 565.
101. Кутина Н. П., Маршалкин М. Ф., Яхонтов Л. Н. Журн. ВХО им. Менделеева, 1981, т. 26, с. 220.
102. Маршалкин М. Ф., Яхонтов Л. Н. Химия гетероциклических соединений, 1981, с. 846.
103. Маршалкин М. Ф., Яхонтов Л. Н. Химия гетероциклических соединений, 1982, с. 267.
104. Китаев Ю. П., Будников Г. К., Троепольская Т. В., Скребкова И. М. Журн. общ. химии, 1967, т. 37, с. 1437.
105. Китаев Ю. П., Скребкова И. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 727.
106. Троепольская Т. В., Мунин Е. Н., Китаев Ю. П. Там же, 1979, с. 982.
107. Вафина А. А., Ильясов А. В., Морозова И. Д. Там же, 1972, с. 1731.
108. Стадинь Я. П., Гавар Р. А., Баумане Л. Х. Докл. АН СССР, 1978, т. 243, с. 434.
109. Таран Л. А., Бузыкин Б. И., Миронова О. Ю., Газетдинова Н. Г., Китаев Ю. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 166.
110. Каргин Ю. М., Латыпова В. З., Кигаева М. Ю., Вафина А. А., Заринова Р. М., Ильясов А. В. Там же, 1984, с. 2410.
111. Senda Sh., Hirota K., Asao T., Maruhashi K. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 7661.
112. Senda Sh., Hirota K., Asao T., Yamada Y. Chem. Commun., 1977, p. 556.
113. Senda Sh., Asao T., Sugiyama I., Hirota K. Tetrahedron Letters, 1980, p. 531.
114. Hirota K., Maruhashi K., Asao T., Senda Sh. Heterocycles, 1981, v. 15, p. 285.
115. Igeta H., Arai H., Hasegawa H., Tsuchiya T. Chem. Pharm. Bull., 1975, v. 23, p. 2971.
116. Hasegawa H., Arai H., Igeta H. Ibid., 1977, v. 25, p. 192.
117. Chambers R. D., MacBride J. A., Maslakiewicz J. R., Srivastava K. C. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1975, p. 396.
118. Chambers R. D., Maslakiewicz J. R., Srivastava K. C. Ibid., 1975, p. 1130.

Всесоюзный научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе, Москва