

УДК 541.427 : (547.235.2+547.556)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБЕНОВ И НИТРЕНОВ С АЗОСОЕДИНЕНИЯМИ

Суворов А. А., Кузнецов М. А.

Представлен критический анализ литературы по взаимодействию карбенов и нитренов с азосоединениями. Основное внимание уделено реакциям аминонитренов.

Библиография — 83 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1324
II. Присоединение карбенов к азосоединениям	1324
III. Присоединение нитренов к азосоединениям	1329

I. ВВЕДЕНИЕ

Изучение превращений нестабильных промежуточных частиц является одной из самых плодотворных «точек роста» современной органической химии. Стали уже классическими, но вместе с тем продолжают интенсивно развиваться такие ее разделы, как химия карбкатионов, карбанионов, свободных радикалов. В последние десятилетия очень большое внимание уделяется исследованию реакций карбенов, нитренов и их аналогов — нейтральных интермедиагов, включающих атом с незавершенной шестилэктронной (секстетной) электронной оболочкой. Это обусловлено исключительным многообразием превращений таких соединений, что стимулирует как прикладные, синтетические разработки, так и многочисленные работы теоретиков (см., например, соответствующие главы в ежегодных обзорах «Organic Reaction Mechanisms» или «Annual Reports on the Progress in Chemistry»).

К наиболее важным направлениям в этой области относятся исследования взаимодействия карбенов и нитренов с ненасыщенными группировками. Их присоединение по связям $C=C$, $C\equiv C$, $C=X$ (X — гетероатом) является эффективным общим методом синтеза трехчленных циклов, напряженных полициклических систем, разнообразнейших продуктов дальнейших превращений. Поэтому указанному разделу химии карбенов и их аналогов посвящены тысячи статей, десятки обзоров и монографий, и их число продолжает быстро расти.

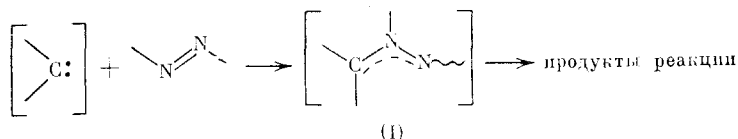
Одним из немногих исключений здесь оставались азосоединения — взаимодействие карбенов и нитренов с соединениями, содержащими группировку $N=N$, до недавнего времени систематически не изучалось. Но с начала 70-х годов выполнен целый ряд исследований, в которых продемонстрировано, что обычно довольно инертная азогруппа гладко реагирует с этими секстетными частицами с образованием новых классов необычных полиазотистых соединений. К настоящему времени в этой области накоплен достаточно большой материал, требующий обобщения, что и послужило причиной написания обзора, в котором мы постарались охватить литературу до начала 1985 года.

II. ПРИСОЕДИНЕНИЕ КАРБЕНОВ К АЗОСОЕДИНЕНИЯМ

Реакция с азосоединениями, в отличие от большинства других превращений, изучена для карбенов менее подробно, чем для нитренов. К тому же оказалось, что некоторые реакции, которые относили к этому типу, в действительности идут без участия карбенов. Так, исследование кинетики реакции диазосоединений с рядом азосоединений, прежде все-

го, с азодикарбонильными соединениями, показало, что обычно с азогруппой взаимодействует само исходное диазосоединение, и только после этого отщепляется молекула азота [1] (из более поздних работ в этой области см., например, [2, 3] и цитированную там литературу).

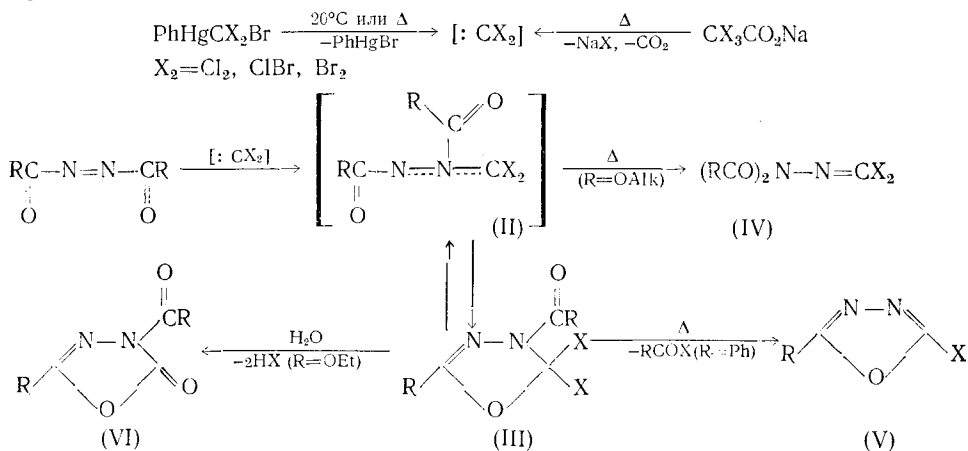
Тем не менее полагают, что в ряде случаев с азосоединениями реагируют именно карбены. При этом образуются, как правило, соответствующие аддукты состава 1 : 1, которым в ранних работах приписывали структуру диазиридинов или изомерных им 1,3-диполярных соединений — азометиниминов (I). Позднее было показано, что в действительности продукты реакции имеют иное строение, и чаще всего могут формально рассматриваться как результат 1,4-присоединения карбенов к фрагменту $N=N-C=X$ ($X=O, N, C$) исходного сопряженного азосоединения. Однако хотя азометинимины (I) и не являются конечными продуктами ни в одной из известных к настоящему времени реакций карбенов с азосоединениями, предполагается их участие в качестве интермедиатов:



Реакции карбенов с азосоединениями можно разделить на несколько типов: взаимодействие с азосоединениями дигалокарбенов; присоединение метилена и его ароматических производных к 2,2'-азопиридину и его аналогам; присоединение алкилиденкарбенов к ароматическим азосоединениям и реакция алкоксиалкилкарбенов с оксадиазолинами.

1. Реакции дигалокарбенов с азосоединениями

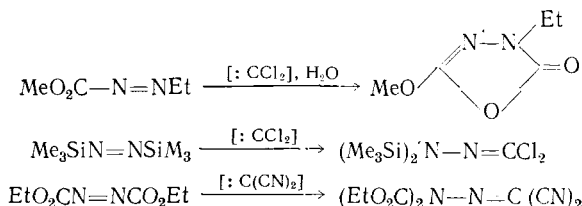
В реакциях с различными азосоединениями дигалокарбены обычно генерировали при термическом разложении тригалометилфенилртути [4—8] или трихлорацетата натрия [4, 5, 9]. Наиболее подробно изучено присоединение дигалокарбенов к азодикарбонильным соединениям:



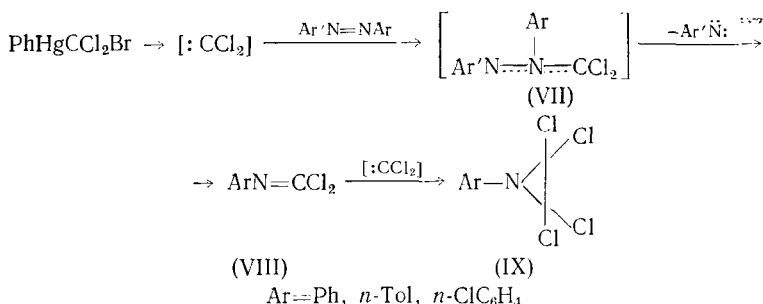
При комнатной температуре продуктами здесь являются оксадиазолины (III), которые образуются, по-видимому, в результате циклизации промежуточных азометиниминов (II) [4—8]. Если реакцию вести при нагревании, то в зависимости от природы заместителей оксадиазолины (III) либо персгруппировываются в гидразоны (IV), вероятно, снова через азометинимины (II) [4, 5], либо отщепляют молекулу RCOX с образованием оксадиазолов (V) [6, 7]; в присутствии воды основными продуктами реакции являются оксадиазолиноны (VI) [9].

Аналогично протекает присоединение дихлоркарбена к метиловому эфиру этилазикарбоновой кислоты (в присутствии воды) [9] и к бис(три-

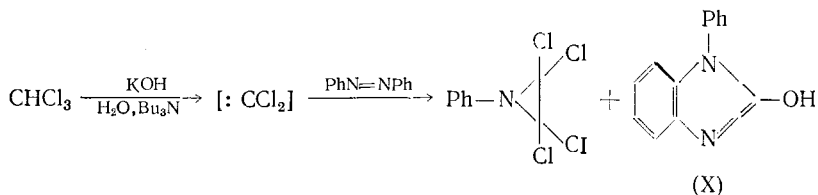
метилсилил)димида [10], а также присоединение дицианкарбена, который генерировали разложением дициандиазометана, к азодикарбонному эфиру [11]:



Существенно иначе реагирует дихлоркарбен с азоаренами. В этом случае в реакции образуются фосгенимины (VIII) и продукты дальнейшего присоединения карбена (IX) [4, 8]:



При генерировании дихлоркарбена двухфазным методом в реакции с азобензолом образования фосгенимина не зафиксировано, зато дополнительно выделен 2-гидрокси-1-фенилбензимидазол (I) [12]:

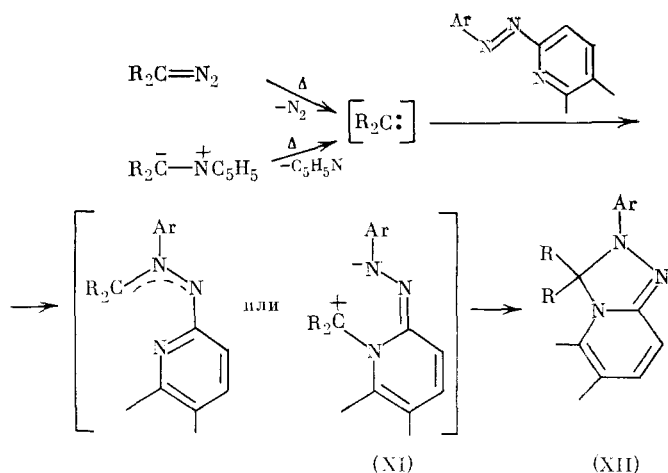


Предполагают, что и здесь первоначально образуются азометинимины (VII) [8] (или изомерные диазиридины [8, 12]), которые далее теряют арилнитрен [8] либо перегруппировываются в производные бензимидазола (ср. с. 1327). Механизм отщепления арилнитрена авторы [8] не обсуждают. Возможно, что промежуточные азометинимины (VII) реагируют со второй молекулой дихлоркарбена с образованием двух молекул фосгенимина.

Те же продукты получают и при взаимодействии дихлоркарбена с азоксиаренами, по-видимому, в результате промежуточного образования азосоединений [8, 12].

2. Присоединение метилена и арилкарбенов к 2,2'-азопиридину и его аналогам

При взаимодействии метилена и его арилзамещенных с 2,2'-азопиридином, 2-фенилазопиридином и 2,2'-азохинолином, как и при реакции дигалокарбенов с азодикарбонильными соединениями, образуются (формально) продукты 1,4-присоединения карбена к фрагменту $\text{N}=\text{C}-\text{N}=\text{N}$ — триазолопиридины (XII) [13, 14]. Карбены генерировали термоллизом соответствующих диазосоединений или илдов пиридиния:

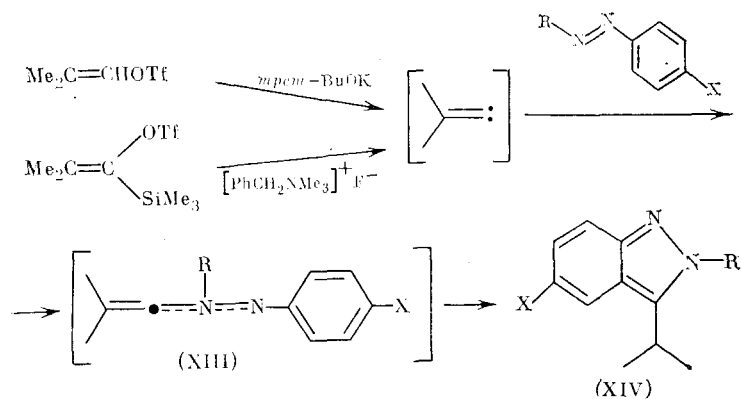


$R = H, Ph; R_2C = PhCH, 9\text{-флуорениден};$
 $Ar = Ph, 2\text{-пиридил}, 2\text{-хинолил}$

Авторы первых работ, посвященных данной реакции [15, 16], полагали, что карбены в ходе реакции не образуются. Однако позднее [13] было показано, что взаимодействие диазосоединений с 2,2'-азопиридином и его аналогами идет только в тех условиях, когда диазосоединения неустойчивы и распадаются с образованием карбенов. При этом скорость реакции изменяется с температурой так же, как и скорость разложения исходных диазосоединений в отсутствие субстрата, что указывает на карбеновый механизм данной реакции [13]. Следует, однако, отметить, что в молекулах 2,2'-азопиридина и его аналогов кроме азогруппы имеется еще один потенциальный реакционный центр — атом азота пиридинового цикла, и неизвестно, направлена ли первоначальная атака именно по азогруппе, или же реализуется альтернативный механизм с участием интермедиатов (XI) [13].

3. Присоединение алкилиденкарбенов к азоаренам

При взаимодействии 2-пропилиденкарбена с рядом азоаренов и трет-бутилазобензолом образуются, формально, продукты 1,4-присоединения карбена к системе $N=N-C=C$, вероятно, через промежуточные азоимины (XIII) [17—20]:

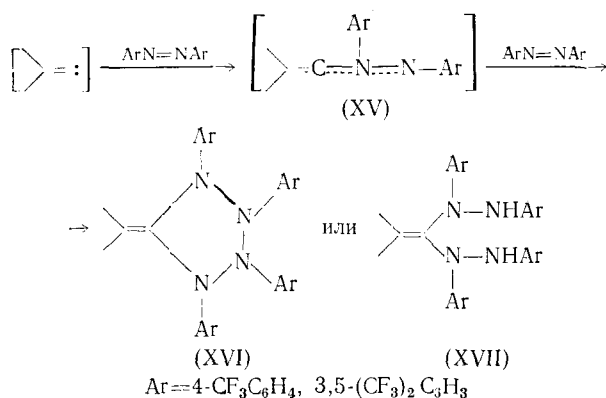


$OTf = OSO_2CF_3; R = t\text{-}Bu, n = C_6H_4; X, Y = H, Me, OMe, F, Cl$

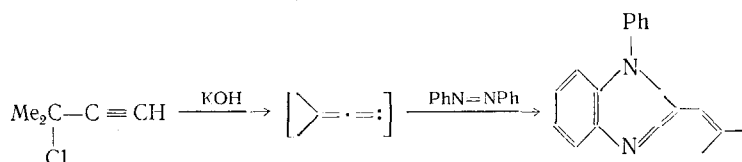
С несимметричными субстратами получают в сопоставимых количествах оба возможных изомерных бензипиразола (XIV) [18, 19].

В случае азоаренов, содержащих сильные электроноакцепторные заместители, с низкими выходами выделены аддукты состава 2:1 (XVI) или (XVII), которые рассматривают как результат 1,3-диполярного при-

соединения промежуточных азометиниминов (XV) к исходным азосоединениям [19, 20]:



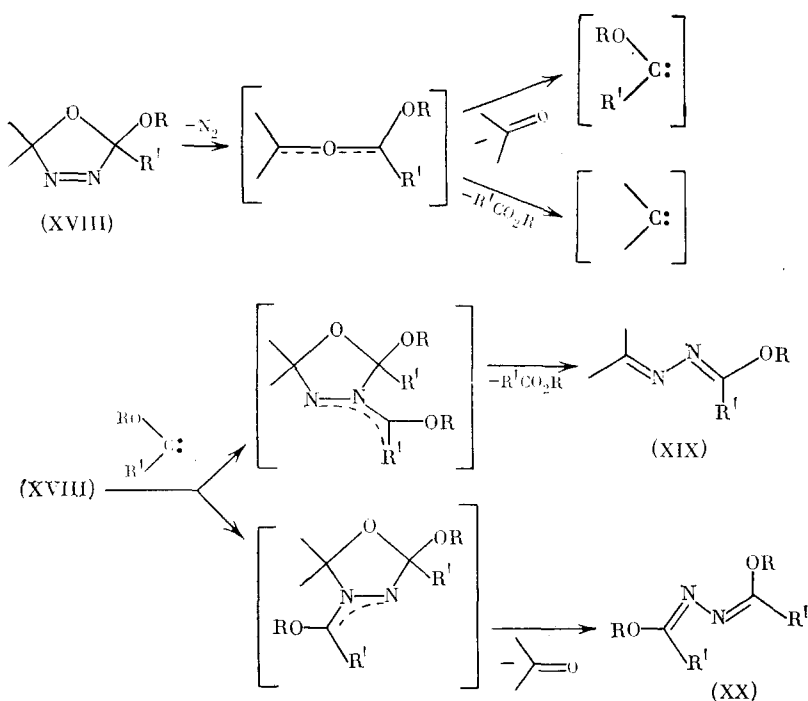
Первоначальные аддукты диметилвинилиденкарбена с азобензолом претерпевают перегруппировку с разрывом связи азот — азот [21]:



В реакции флуоренилиденкарбена с азобензолом образуется небольшое количество аддукта состава 1 : 1, строение которого, однако, не установлено [22].

4. Реакция алкоксикарбенов с 1,3,4-оксадиазол-3-инами

При термическом разложении ряда 2-алкокси-1,3,4-оксадиазол-3-инов (XVIII) образуются диалкил- и алкилалкоксикарбены, которые реагируют с исходными соединениями [23]:



$\text{R} = \text{Me, Et, CH}_2\text{CF}_3, \text{CH}_2\text{CCl}_3$; $\text{R}' = \text{Me, Et, } i\text{-iso-Pr}$; $\text{RR}' = (\text{CH}_2)_3$

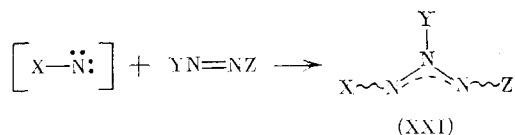
Основное направление реакции включает промежуточное образование алкоксикарбенов и их последующее присоединение по атому N в положении 3 оксадиазолинового цикла, что приводит в конечном счете к несимметричным азинам (XIX) [23]. Однако обычно реакционные смеси содержат также азин (XX) и диметилкетазин, что авторы [23] рассматривают как результат участия в реакции не только алкоксикарбена, но и диметилкарбена.

III. ПРИСОЕДИНЕНИЕ НИТРЕНОВ К АЗОСОЕДИНЕНИЯМ

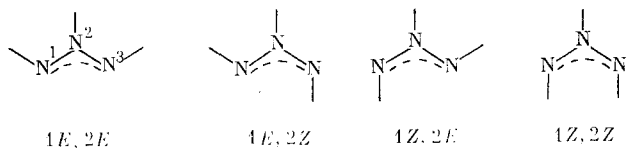
Взаимодействие нитренов с азосоединениями изучено к настоящему времени для достаточно широкого круга объектов. Оказалось, что присоединение идет только в тех случаях, когда заместители в нитрене и в азосоединении резко различаются по своей электронной природе. Напротив, хотя в реакциях с участием многих нитренов, таких как арил-, перфторалкил-, amino-, имидонитренов и других, часто с высокими выходами образуются их формальные димеры — азосоединениями [24], о продуктах дальнейшего присоединения к ним нитренов не сообщалось. Это свидетельствует, скорее всего, об инертности или низкой реакционной способности нитренов по отношению к азосоединениям, несущим те же заместители (хотя нельзя исключить и того, что присоединение нитренов здесь все же имеет место, но образующиеся аддукты нестабильны и разлагаются с образованием исходных азосоединений).

По нашему мнению, такая зависимость реакционной способности нитренов по отношению к азосоединениям от электронной природы заместителей дает основания полагать, что при наличии в молекуле нитрена донорных, а в молекуле азосоединения — акцепторных заместителей (как в случае реакции диалкиламино- и диариламинонитренов с производными азодикарбоновой кислоты) присоединение нитрена по азогруппе имеет нуклеофильный характер, а в противоположном случае (присоединение фталимидонитрена и карбалкоксинитренов к азоалканам и азоаренам) это взаимодействие является электрофильной реакцией.

В отличие от присоединения карбенов, где образование азометиниминов обычно лишь предполагается в качестве интермедиатов, почти все известные реакции нитренов с азосоединениями приводят к устойчивым 1,3-дипольным соединениям — азиминам (XXI):



Относительно обеих частично двойных связей азот — азот возможна *E,Z*-изомерия, и азиимины, содержащие при концевых атомах азота различные заместители, могут, в принципе, существовать в виде четырех стереоизомеров:

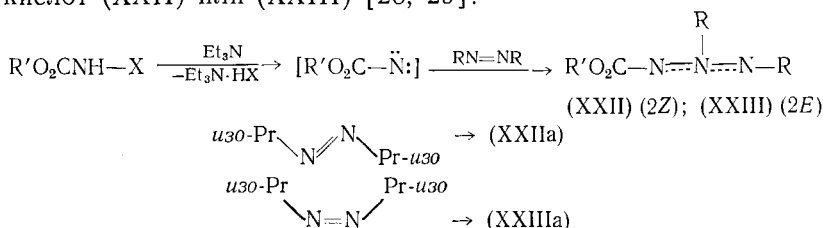


Неэмпирический расчет относительной устойчивости изомеров простейшего азимина N_3H_3 [25] показал, что для него самым стабильным является *Z,Z*-изомер, чуть выше энергия для *E,Z*-конфигурации, а *E,E*-структура энергетически весьма невыгодна. Принимая во внимание стереические факторы, можно ожидать, что для замещенных азиминов наиболее устойчивыми будут *E,Z*- и *Z,E*-изомеры, и, действительно, почти во всех известных ациклических азиминах конфигурации обеих связей азот — азот противоположны.

1. Присоединение C-нитренов по азогруппе

Как отмечено выше, арилнитрены и ряд других C-нитренов, по-видимому, не реагирует с азосоединениями, содержащими те же заместители, что и в молекуле нитрена. В частности, не удалось осуществить реакцию этоксикарбонилнитрена с диэтилазодикарбоксилатом [26, 27].

В то же время, к азотсоединениям, не содержащим акцепторных заместителей, — азоалканам и азоаренам, алкоксикарбонилнитрены присоединяются с образованием эфиров соответствующих азимин-1-карбоновых кислот (XXII) или (XXIII) [28, 29]:

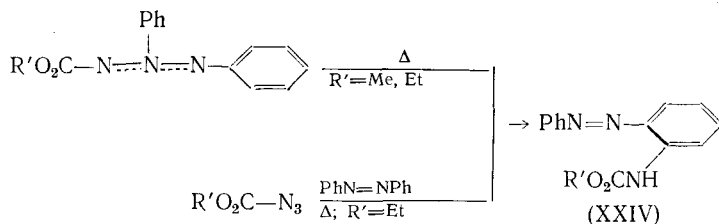


X=OSO₂C₆H₄NO₂-*n*; R'=Me, Et; R=изо-Pr (а), Ph (б), *n*-Tol (в); R₂=1,3-циклопентилен (г)

Алкоксикарбонилнитрены генерировали в мягких условиях α-элиминированием *n*-нитробензолсульфокислоты от соответствующих сульфоксикарбаматов в присутствии эквимольного количества или избытка азосоединения.

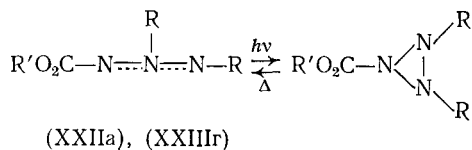
Реакция с *E*- и *Z*-2,2'-азопропанами протекает с сохранением конфигурации азогруппы и приводит, соответственно, к 2*Z*- и 2*E*-азиминам (XXIIa) и (XXIIIa) [28, 29]. Напротив, из изомерных *E*- и *Z*-азоаренов получается один и тот же продукт, геометрия которого не установлена [29].

Аддукты алкоксикарбонилнитренов с азобензолом при нагревании претерпевают перегруппировку с миграцией алкоксикарбонилимино-группы в орто-положение фенильного кольца и образованием продуктов (XXIV) [29]. Те же вещества образуются при термоллизе этоксикарбонилазида в присутствии азобензола [30, 31]:



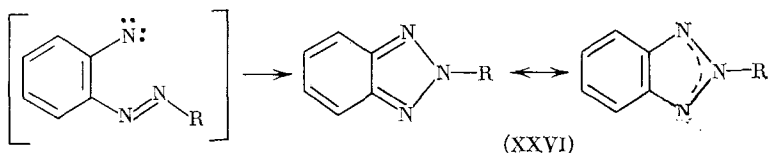
Вероятно, и в этом случае происходит присоединение этоксикарбонилнитрена к азобензолу с последующей термической перегруппировкой аддукта (XXIIб) или (XXIIIб) [30, 31].

Интересно отметить, что циклизацией азиминов (XXIIa) и (XXIIIг) были впервые получены производные трехчленного цикла с тремя атомами азота — триазиридины (XXV) [28, 32]. Эти соединения сравнительно неустойчивы и уже при комнатной температуре постепенно рециклизуются в исходные азимины [28, 32].



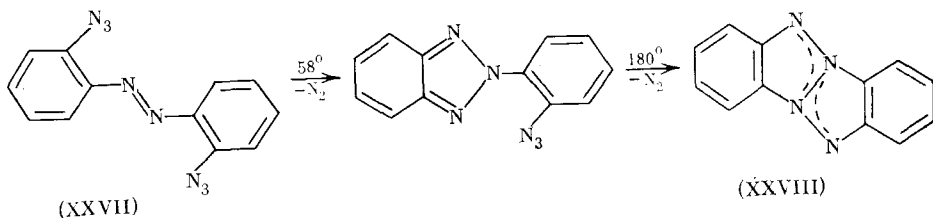
В отличие от карбонилнитренов, алкил- и арилнитрены ввести в межмолекулярные реакции удается гораздо реже [24], и примеры их взаимодействия с азосоединениями в литературе отсутствуют. Правда, уже более ста лет известен ряд превращений, которые формально можно было бы трактовать как внутримолекулярное присоединение арилнитре-

нов по азогруппе, находящейся чаще всего в *орто*-положении:



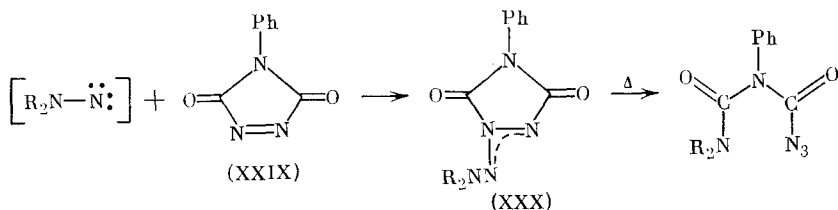
К этим реакциям относится окисление *орто*-аминоазосоединений различными окислителями [33—39], восстановление *орто*-нитроазосоединений [40—44], термолиз и фотолиз соответствующих азидов [31, 34, 45—50]. Продуктами здесь являются родственные азиминам 2Н-бензотриазолы (XXVI) или сходные гетероциклические соединения, содержащие в своей структуре азининовую цепочку.

Однако в большинстве случаев перечисленные выше реакции, по-видимому, протекают через иные, чем нитрены, промежуточные частицы [38], а то и как согласованные процессы [45]. Участие нитренов здесь лишь допускается по аналогии с другими превращениями [41—43], рассматривается как один из возможных вариантов и, как правило, надежно не доказывается (ср., например, [38] и [39], [47] и [48] и т. д.); вместе с тем, даже формально очень сходные процессы могут иметь разный механизм. В качестве иллюстрации можно привести ряд синтезов тетраазапенталеновых систем типа (XXVIII) [51—55], где на примере термолиза *о,о'*-диазидаозобензола (XXVII) показано, что отщепление первой молекулы азота является согласованным процессом, и лишь для второй стадии возможен (но не доказан) нитренный механизм:



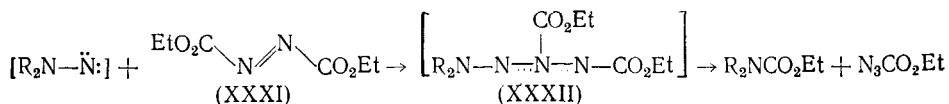
2. Взаимодействие диалкиламино- и диариламинонитренов с производными азодикарбоновой кислоты

Первое сообщение о реакции аминонитренов, да и нитренов вообще, с азотсоединениями было опубликовано в 1970 г. [56]. В этой и в ряде более поздних работ было показано, что к циклическому производному азодикарбоновой кислоты, 4-фенил-1,2,4-триазаолин-3,5-диону (XXIX), диалкиламино- и диариламинонитрены присоединяются с образованием устойчивых аддуктов (XXX) [56, 57], азининовая структура которых подтверждается спектрами ПМР, ИК-, УФ- и масс-спектрами, а для аддукта дифениламинонитрена (XXXa), кроме того, и рентгенографически [58]. При нагревании аминоазиимины (XXX) перегруппировываются с раскрытием пятичленного цикла [56, 59]:



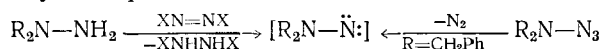
R = Ph (a), CH₂Ph (б), Me (в), Et (г); R₂N— = MePhN— (д), (CH₂)₅N— (е)

Реакция тех же аминонитренов с диэтиловым эфиром азодикарбонной кислоты (XXXI) приводит в каждом случае к смеси соответствующего уретана с этоксикарбонилазидом, но полная аналогия такого набора веществ продуктам термоллиза азиминов (XXX) позволяет и здесь говорить о промежуточном образовании аминоказиминов (XXXII) [56, 60, 61]:



Большую термическую устойчивость циклических аминоказиминов (XXX) объясняют тем, что в этом случае миграция карбонильной группы к аминному атому азота затруднена по стерическим причинам [60].

Аминонитрены в этих реакциях генерировали окислением соответствующих 1,1-дизамещенных гидразинов, причем окислителем служили сами азодикарбонильные соединения [56, 60, 61]; дибензиламинонитрен, кроме того, получали разложением дибензиламино-N-азида [57]:

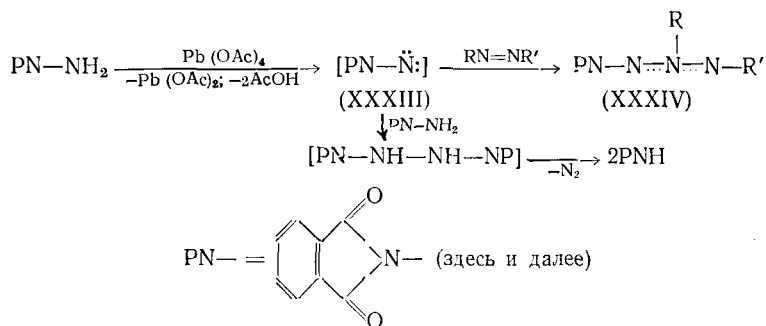


Об участии в реакции аминонитренов говорят следующие данные. Во-первых, при реакции с триазилиндионом (XXIX) как из 1,1-дибензилгидразина, так и из дибензиламиноазида образуется один и тот же аминоказимин (XXXб), причем в последнем случае скорость разложения азида (скорость выделения азота) не зависит от присутствия в смеси азосоединения (XXIX) [56]. Во-вторых, при реакции 1,1-дизамещенных гидразинов с азодикарбонным эфиром (XXXI) наблюдалось образование небольшого количества тетраzenов — типичных продуктов взаимодействия аминонитренов с исходными гидразинами, причем, когда добавляли не гидразин к азосоединению, а наоборот, выход тетраzenов значительно (иногда в десятки раз) повышался [56, 60, 61].

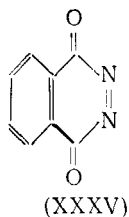
3. Взаимодействие фталимидонитрена с азосоединениями

Из всех секстетных частиц в реакции с азосоединениями наиболее подробно исследован фталимидонитрен (XXXIII). Впервые о его присоединении по азогруппе сообщено в 1971 г. [62], и к настоящему времени изучению этой реакции и ее продуктов посвящено много работ [62—81].

Во всех случаях фталимидонитрен (XXXIII) генерировали, окисляя N-аминофталимид тетраацетатом свинца в присутствии эквимольного количества азосоединения:

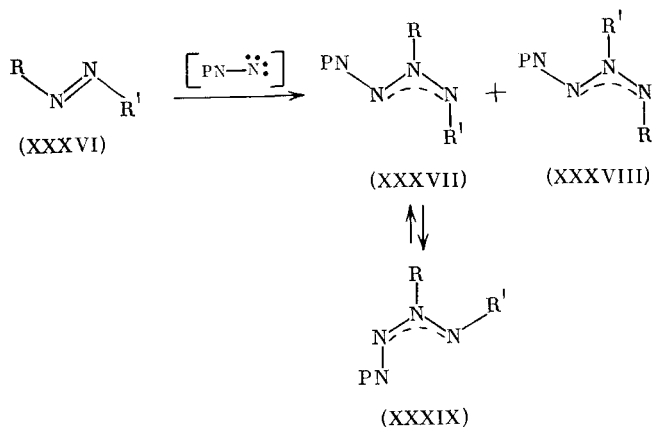


Фталимидонитрен (XXXIII) легко и с высокими выходами (до 95%) присоединяется к субстратам, содержащим при азогруппе углеводородные заместители, с образованием 2,3-дизамещенных 1-фталимидоазиминов (XXXIV), но с азодикарбонильными соединениями (XXXI) и (XXXV) не реагирует [30, 31].



Обычным побочным продуктом реакции является фталамид, образующийся, по-видимому, в результате взаимодействия нитрена (XXXIII) с исходным N-аминофталимидом [82]. Строение продуктов реакции установлено спектральными методами (спектроскопия ЯМР ^1H и ^{13}C , УФ и др.), а для 1*E*, 2*Z*- и 1*Z*, 2*E*-2,3-диметил-1-фталимидоазиминов (XXXVIIa) и (XXXIXa) также и рентгенографически [64, 65].

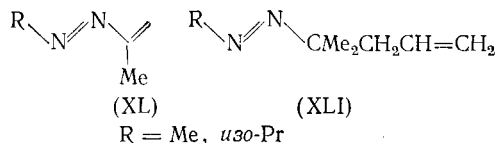
Присоединение фталимидонитрена (XXXIII) к *E*-азоалканам (XXXVI) протекает стереоспецифично с сохранением конфигурации азогруппы и полностью стереоселективно [67, 68], приводя к 1*E*, 2*Z*-2,3-диалкил-1-фталимидоазиминам (XXXVII) и (XXXVIII) [62, 63, 66—68]:



R = R' = Me (a), Et (б), *изо*-Pr (в), CHMePh (г);
 R = Me, R' = Et (д), *изо*-Pr (е), *трет*-Bu (ж), CH₂CH₂CH=CH₂ (3);
 R' = *изо*-Pr, R = Et (и), CH₂CH₂CH=CH₂ (к), CHMeCH₂CH=CH₂ (л)

Несимметричные *E*-азоалканы (XXXVIд—ж, и) дают смеси региоизомерных 2,3-диалкил-1-фталимидоазиминов (XXXVII) и (XXXVIII) с преобладанием изомера (XXXVII), содержащего меньший заместитель при центральном атоме азота азиминовой системы [67, 68]. Региоселективность реакции повышается при переходе от *E*-метилазоэтана (XXXVIд) к более асимметричным субстратам (XXXVIе, ж) [67, 68].

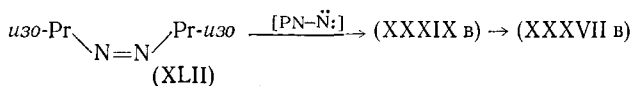
Полностью аналогично протекает реакция фталимидонитрена с γ,δ -ненасыщенными аналогами *E*-азоалканов (XXXVIз, к, л) [69]. При этом наблюдается присоединение нитрена только по азогруппе; продуктов присоединения по связи C=C обнаружено не было [69]. Однако α,β -ненасыщенные азосоединения — *E*-2-алкилазопропены (XI) оказались весьма инертными по отношению к фталимидонитрену [69]. Причины этого неясны.



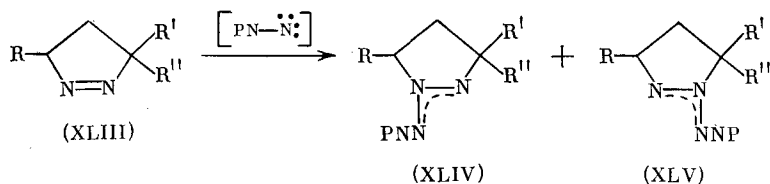
При введении третичного заместителя к азогруппе реакционная способность *E*-азоалканов резко понижается [67—69]. Присоединение фталимидонитрена к *E*-2-метил-2-метилазопропану (XXXVIж) удается осуществить только используя специальную методику, когда подавляется побочная реакция образования фталимида (причем даже в этом случае

большая часть азосоединения (XXXVIж) в ходе реакции сохраняется [67, 68]), а провести реакцию с непредельными третичными азосоединениями (XLI) не удалось вообще [69]. Главным продуктом присоединения фталимидонитрена к *E*-2-метил-2-метилазопропану (XXXVIж) является 1*E*,2*Z*-3-*трет*-бутил-2-метил-1-фталимидоазимин (XXXVIIж), но в целом реакция идет более сложно, чем со стерически незатрудненными *E*-азоалканами (XXXVIа—е, и) и образуются небольшие количества неустойчивых продуктов, строение которых не установлено [67, 68].

При реакции фталимидонитрена с *Z*-2,2'-азопропаном (XLII) с высоким выходом образуется 1*Z*,2*E*-2,3-диизопропил-1-фталимидоазимин (XXXIXв), который, однако, весьма конфигурационно неустойчив и легко превращается в 1*E*,2*Z*-изомер (XXXVIIв) [66]:



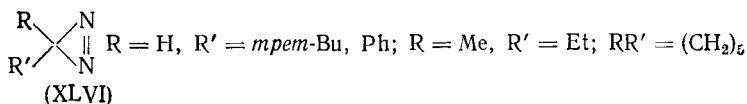
Присоединение фталимидонитрена к циклическим аналогам азоалканов с фиксированной *Z*-конфигурацией азогруппы — 1-пиразолинам (XLIIIа—г) [67, 69, 70] и 2,3-диазабикло[2.2.1]гептену-2 (XLIIIд) [66] приводит к соответствующим 2,3-триметилен-1-фталимидоазиминам (XLIV), (XLV). В реакции с несимметричными 1-пиразолинами (XLIIIб—г) образуется по два региоизомерных аддукта (XLIV) и (XLV) с преобладанием стерически менее затрудненного изомера (XLIV) [67, 69, 70], т. е. влияние объема заместителей на направление реакции здесь качественно то же, что и в ряду ациклических *E*-азосоединений. Вместе с тем выходы аддуктов с циклическими азосоединениями (XLIII) выше, чем с *E*-азоалканами (XXXVI) [66, 67, 70]; и даже с 1-пиразолинами (XLIIIв, г), формально содержащими при азогруппе третичный заместитель, реакция идет без осложнений и приводит к обоим региоизомерным аддуктам (XLIVв, г) и (XLVв, г) [67, 70]. По-видимому, это объясняется большей стерической доступностью азогруппы при ее *Z*-конфигурации.



R=R'=H, R''=H (а), Me (б); R'=R''=Me, R=H (в), Me (г);

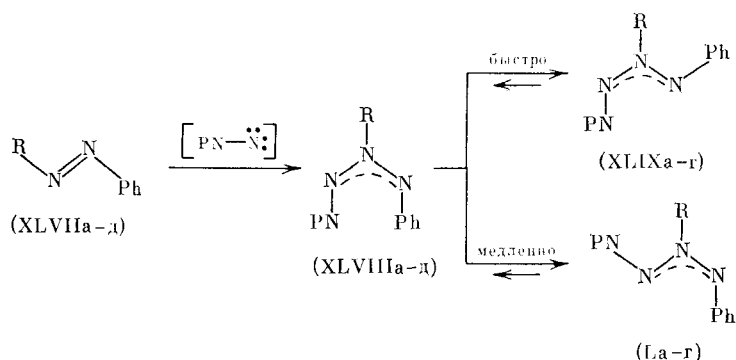
RR'=1,3-дихлорпентилен, R''=H (д)

Напротив, 3Н-диазирины (XLVI), как моно-, так и дизамещенные, оказались практически инертными по отношению к фталимидонитрену [67, 69], что очевидно связано с относительно глубоким расположением верхней занятой молекулярной орбитали в этих соединениях [83].



Реакция фталимидонитрена с резко асимметричными *E*-алкилазобензолами (XLVII) [67, 71—76] протекает стереоспецифично с сохранением конфигурации азогруппы и обычно полностью регио- и стереоселективно, с образованием 1*Z*,2*Z*-2-алкил-3-фенил-1-фталимидоазимин (XLVIII) [67, 74, 76]. Последние, за исключением *трет*-бутильного производного (XLVIIIд), при температуре выше ~0°С неустойчивы, и в растворе быстро приходят в равновесие с 1*Z*,2*E*-азимином (XLIX) и гораздо медленнее с 1*E*,2*Z*-изомерами (L). Главными компонентами равновесных смесей стереоизомеров являются 1*Z*,2*E*-азимины (XLIX) [67, 75, 76], и их быстрое образование из промежуточных 1*Z*,2*Z*-изоме-

ров (XLVIII) приводит к кажущемуся обращению конфигурации азогруппы в реакции фталимидонитрена с *E*-алкилазобензолами (XLVII) [67, 76]:

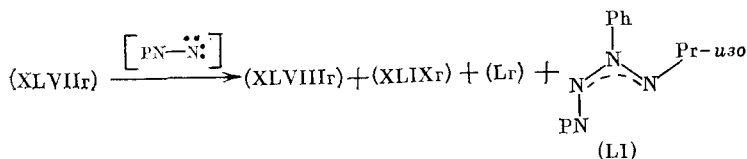


R = Me (a), Et (б), Pr (в), *изо*-Pr (r), *трет*-Bu (д)

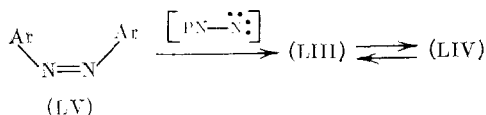
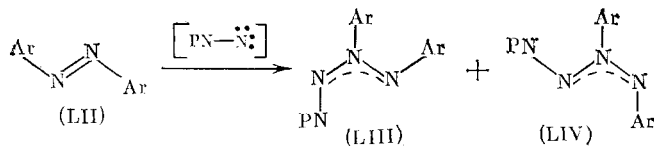
С увеличением объема алкильного заместителя относительная стабильность 1*Z*,2*Z*-изомеров (XLVIII), а, значит, и их равновесное содержание, резко возрастает [67, 75]. В результате 1*Z*,2*Z*-2-*трет*-бутил-3-фенил-1-фталимидоазимин (XLVIIIд) уже вполне конфигурационно устойчив и является первым примером стабильного ациклического 1*Z*,2*Z*-азимина [67, 74, 75].

Кинетически контролируемое образование 1*Z*,2*Z*-азиминов (XLVIII) в реакции фталимидонитрена с *E*-алкилазобензолами (XLVII) объясняется, вероятно, вторичными орбитальными взаимодействиями, стабилизирующими *цис*-расположение фталимидной группы нитрена и фенильного заместителя азосоединения в переходном состоянии [67, 76]. Не исключено, что этими же взаимодействиями определяется и регио-правленность реакции.

Возможное нарушение региоселективности присоединения отмечено только для *E*-изопропилазобензола (XLVIIr). В этом случае наряду с аддуктами (XLVIIIr), (XLIXr) и (Lr), по-видимому, образуется регио-изомерный 1*E*,2*Z*-3-изопропил-2-фенил-1-фталимидоазимин (LI) (25% от суммарного количества аддуктов) [67, 75]:



В реакции фталимидонитрена с *E*-азоаренами (LII) получены смеси 1*Z*,2*E*- и 1*E*,2*Z*-2,3-диарил-1-фталимидоазиминов (LIII) и (LIV) [31, 62, 63, 77—81], между которыми при комнатной температуре постепенно устанавливается равновесие. При этом главными продуктами реакции являются 1*Z*,2*E*-азимины (LIII), и их содержание в выделенных смесях изомеров несколько превышает равновесное [63, 80].



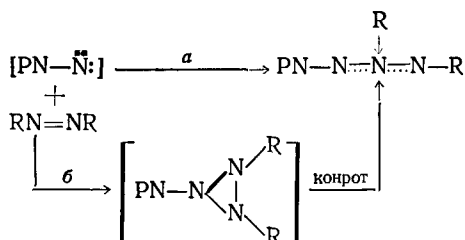
Ar = Ph (a), *n*-Tol (б)

Механизм присоединения детально не изучался, но, по аналогии с *E*-алкилазобензолами (XLVII), можно полагать, что преимущественное обращение конфигурации азогруппы и в этом случае объясняется быстрой стереоизомеризацией промежуточных 1*Z*,2*Z*-2,3-диарил-1-фталимидазиминов [67, 76].

Присоединение фталимидонитрена к *Z*-азоаренам (LV) приводит к 1*Z*,2*E*-2,3-диарил-1-фталимидазиминам (LIII) с небольшой примесью 1*E*,2*Z*-изомеров (LIV) [62, 63, 77–80], вероятно, из-за частичной стереоизомеризации первичных продуктов (LIII). Как и для других типов азосоединений, выходы 1-фталимидазиминов в реакции с *Z*-азоаренами значительно выше, чем с *E*-изомерами [62, 63, 77–80].

В реакции фталимидонитрена как с *E*-, так и с *Z*-4-фенилазотолуолами в близких количествах образуются оба региоизомерных *п*-толилфенил-1-фталимидазиминов (каждый в виде смеси 1*Z*,2*E*- и 1*E*,2*Z*-изомеров) [31, 80]. Вопреки первоначальному сообщению [81], стереоизомеризация этих аддуктов не сопровождается их взаимопревращением (региоизомеризацией) [80].

Наиболее вероятным механизмом присоединения фталимидонитрена к азосоединениям, позволяющим объяснить практически все закономерности этой реакции, является электрофильная атака секстетного атома азота по верхней несвязывающей орбитали азогруппы, фактически — по неподеленной паре одного из атомов азота. В этом одностадийном процессе одновременно с σ -связью N—N образуется и азиминная π -электронная система; в соответствии с экспериментом реакция должна идти с сохранением конфигурации (путь *a*).



Альтернативный двухстадийный механизм с промежуточным образованием триазиридина (путь *b*) существенно менее реален [67, 68, 76].

В рамках одностадийного механизма удастся хорошо объяснить влияние электронных и стерических факторов на течение реакции фталимидонитрена с азосоединениями [67, 68, 76]. Кроме того, мы вправе ожидать, что основные черты взаимодействия реагент — субстрат будут сохраняться и для электрофильного присоединения других секстетных частиц, по азогруппе, т. е. что этот механизм окажется справедлив для широкого круга родственных объектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fahr E., Keil K.-H., Lind H., Schechenbach F. Z. Naturforsch., 1965, B. 20b, S. 526.
2. Korobizina I., Rodina L. Z. Chem., 1980, B. 20, S. 172.
3. Коробицина И. К., Халикова А. В., Родина Л. Л., Шушерина Н. П. Химия гетероцикл. соединений, 1983, с. 147.
4. Seyferth D., Shih H. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 2508.
5. Seyferth D., Shih H. J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 2329.
6. Seyferth D., Shih H. Ibid., 1974, v. 39, p. 2336.
7. Seyferth D., Shih H. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 8464.
8. Seyferth D., Tronich W., Shih H. J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 158.
9. Hai S. M. A., Begum A. Pakistan J. Sci. Ind. Res., 1975, v. 18, p. 15.
10. Wiberg N., Uhlenbrock W. Chem. Ber., 1971, B. 104, S. 3989.
11. Ciganek E. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 1979.
12. Sekiguchi S., Fujii T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1984, v. 57, p. 3337.
13. Fahr E., Markert J., Pelz N., Erlenmaier T. Lieb. Ann. Chem., 1973, S. 2088.
14. Markert J., Fahr E. Tetrahedron Letters, 1967, p. 4337.

15. Colonna M., Ristaliti A. Gazz. chim. Ital., 1957, v. 87, p. 923.
16. Colonna M., Bruni P., Guerra G. Ibid., 1967, v. 97, p. 1052.
17. Stang P. J., Mangum M. G. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 2597.
18. Stang P. J. Pure Appl. Chem., 1983, v. 55, p. 369.
19. Krageloh K., Anderson G. H., Stang P. J. J. Amer. Chem. Soc., v. 106, p. 6015.
20. Anderson G. H. Diss. Univ. Utah, 1983; Diss. Abstr. Int. B. 1983, v. 44, 1824; C. A., 1984, v. 100, 85628.
21. Sasaki T., Eguchi S., Ogawa T. Heterocycles, 1975, v. 3, p. 193.
22. Kuo Y. N., Nye M. J. Canad. J. Chem., 1973, v. 51, p. 1995.
23. Keus D., Kaminski M., Warkentin J. J. Org. Chem., 1984, v. 49, p. 343.
24. Nitrenes/Ed. Lwowski W. N. Y.: Wiley Intersci., 1970.
25. Nguyen M.-T., Kaneti J., Hoesch L., Dreiding A. S. Helv. Chim. Acta. 1984, v. 67, p. 1918.
26. Hancock J. Tetrahedron Letters, 1964, p. 1585.
27. Lwowski W., Mattingly T. W., Maricich T. J. Ibid., 1964, p. 1591.
28. Leuenberger C., Hoesch L., Dreiding A. S. Chem. Commun., 1980, p. 1197.
29. Leuenberger C., Hoesch L., Dreiding A. S. Helv. Chim. Acta, 1982, v. 65, p. 217.
30. Kerber R. C., Heffron P. J. J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 1592.
31. Heffron P. J. The Reactions of Nitrenes with Azo Compounds. Diss. N. Y., 1972; Dis. Abstr. Int., B, 1972, v. 33, 1980; C. A., 1973, v. 78, 84375.
32. Hoesch L., Leuenberger C., Hilpert H., Dreiding A. S. Helv. Chim. Acta, 1982, v. 65, p. 2682.
33. Zinke T., Lawson A. T. Ber., 1886, B. 19, S. 1452.
34. Zinke T., Jaenke H. Ibid., 1888, B. 21, S. 540.
35. Schmidt M. P., Hagenböcker A. Ibid., 1921, B. 54, S. 2191.
36. Мур В. И. Журн. общ. химии, 1955, т. 25, с. 374.
37. Cepciansky I., Slavik V., Nemec L., Fingerova H., Nemeth I. Coll. Czech. Chem. Commun., 1968, v. 33, p. 100.
38. Butler R. H. Chem. Rev., 1984, v. 84, p. 249.
39. Dyall L. K. Austral. J. Chem., 1984, v. 37, p. 2013.
40. Bamberger E., Hübner R. Ber., 1903, B. 36, S. 3822.
41. Cadogan J. I. G., Searle R. J. G. Chem. Ind., 1963, p. 1434.
42. Cadogan J. I. G., Cameron-Wood M., Mackie R. K., Searle R. J. R. J. Chem. Soc., 1965, p. 4831.
43. Murray A. W., Vaughan K. Chem. Commun., 1967, p. 1282.
44. Rosevear J., Wilshire J. F. K. Austral. J. Chem., 1984, v. 37, p. 2489.
45. L'Abbe G. Chem. Rev., 1969, v. 69, p. 345.
46. Smalley R. K., Smith R. H., Suschitzky H. Tetrahedron Letters, 1979, p. 4687.
47. Spagnolo P., Tundo A., Zanirato P. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 292.
48. Spagnolo P., Tundo A., Zanirato P. Ibid., 1978, v. 43, p. 2508.
49. Zanirato P. Chem. Commun., 1983, p. 1065.
50. Smalley R. K., Smith R. H., Suschitzky H. Tetrahedron Letters, 1979, p. 4687.
51. Carboni R. A., Castle J. E. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 2453.
52. Carboni R. A., Kauer J. C., Castle J. E., Simmons H. E. Ibid., 1967, v. 89, p. 2618.
53. Carboni R. A., Kauer J. C., Hatchard W. R., Harder R. J. Ibid., 1967, v. 89, p. 2626.
54. Kauer J. C., Carboni R. A. Ibid., 1967, v. 89, p. 2633.
55. Maquestiau A., Flammang-Barbieux M., Vilai E., Pfister-Guillouzo G. Bull. Soc. chim. Belg., 1983, v. 92, p. 67.
56. Koch K.-H., Fahr E. Angew. Chem. Int. Ed., 1970, v. 9, p. 634.
57. Ahmed R., Anselme J.-P. Canad. J. Chem., 1972, v. 20, p. 1778.
58. Weidenborner J. E., Fahr E., Richter M. J., Koch K.-H. Angew. Chem. Int. Ed., 1973, v. 12, p. 236.
59. Fahr E., Richter M. J., Pelz N. Tetrahedron Letters, 1979, p. 1741.
60. Schmitt-Sody W., Fahr E., Koch K.-H. Lieb. Ann. Chem., 1979, S. 1509.
61. Fahr E., Koch K.-H. Ibid., 1980, S. 219.
62. Hoesch L., Karpf M., Dunkelblum E., Dreiding A. S. Chimia, 1971, B. 25, S. 245.
63. Hoesch L., Karpf M., Dunkelblum E., Dreiding A. S. Helv. Chim. Acta. 1977, v. 60, p. 816.
64. Moor R. Z. Kristallogr., 1977, B. 146, S. 141.
65. Moor R., Grieb R., Niggli A., Hoesch L., Dreiding A. S. Helv. Chim. Acta, 1979, v. 62, p. 1202.
66. Leuenberger C., Hoesch L., Dreiding A. S. Ibid., 1981, v. 64, p. 1219.
67. Суворов А. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1984.
68. Суворов А. А., Малов М. Ю., Кузнецов М. А. Журн. орган. химии, 1987, т. 23, с. 0000.
69. Кузнецов М. А., Белов В. Н., Суворов А. А. Тезисы докл. III Всесоюз. конф. по химии карбенов. М.: Наука, 1982, с. 40.
70. Возный И. В., Суворов А. А., Кузнецов М. А. Журн. орган. химии, 1983, т. 19, с. 2634.
71. Кузнецов М. А., Суворов А. А. Там же, 1981, т. 17, с. 1122.
72. Суворов А. А., Кузнецов М. А. Тезисы докл. III Всесоюз. конф. по химии карбенов. М.: Наука, 1982, с. 77.
73. Кузнецов М. А., Суворов А. А. Журн. орган. химии, 1983, т. 19, с. 2577.
74. Суворов А. А., Зуев В. В., Кузнецов М. А. Там же, 1984, т. 20, с. 453.
75. Суворов А. А., Кузнецов М. А., Зуев В. В. Там же, 1985, т. 21, с. 2126.
76. Суворов А. А., Кузнецов М. А. Там же, 1985, т. 21, с. 2132.

77. *Leuenberg C., Karpf M., Hoesch L., Dreiding A. S.* *Chimia*, 1977, B. 31, S. 65.
78. *Schwotzer W., Leuenberger C., Hoesch L., Dreiding A. S., Philipsborn W.* *Org. Magn. Resonance*, 1977, v. 9, p. 382.
79. *Leuenberger C., Karpf M., Hoesch L., Dreiding A. S.* *Helv. Chim. Acta*, 1977, v. 60, p. 831.
80. *Hoesch L.* *Ibid.*, 1981, v. 64, p. 38.
81. *Hoesch L.* *Chem. und. Zeit.*, 1976, B. 10, S. 54.
82. *Hoesch L., Dreiding A. S.* *Helv. Chim. Acta*, 1975, v. 58, p. 980.
83. *Domelsmith L. N., Houk K. N., Timberlake J. W., Szilagyi S.* *Chem. Phys. Letters*, 1977, v. 48, p. 471.

Институт эволюционной физиологии
и биохимии им. И. М. Сеченова АН СССР, Ленинград;
Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова