

54
A 83

АКАДЕМИЯ НАУК ЛАТВИЙСКОЙ ССР
Отделение химических и биологических наук

На правах рукописи

А. В. ЕРЕМЕЕВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИИ
С-, N-АМИНОЗАМЕЩЕННЫХ АЗИРИДИНОВ

Диссертация написана на русском языке

(02.072 — органическая химия)

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Рига 1971

СК

Работа выполнена в ордена Трудового Красного Знамени
Институте органического синтеза Академии наук Латвийской ССР.

Научный руководитель:

академик АН ЛатвССР, профессор С.А.Гиллер

Официальные оппоненты:

профессор, доктор химических наук Б.В.Иоффе (Ленинград)
профессор, доктор химических наук Э.М.Гудринеце (Рига)
профессор, доктор химических наук Н.С.Зефиров (Москва)

Ведущее учреждение: Институт нефтехимического синтеза
им. А.В.Топчиева Академии наук СССР.

Автореферат разослан " _____ " 197г.

Защита диссертации состоится " _____ " 197г.

на заседании Объединенного Ученого совета по химическим
наукам при Отделении химических и биологических наук АН
ЛатвССР.

Ваши отзывы в 2-х экземплярах просим направлять по
адресу: г.Рига, ГСП, ул.Тургенева,19, Отделение химических и
биологических наук АН ЛатвССР.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной
библиотеке АН ЛатвССР (г.Рига, ул.Коммунальная, 4).

Ученый секретарь Совета

(С.Михайлова)

Центральная научная
библиотека
Академии наук Киргизской ССР

54
A83

В В Е Д Е Н И Е

Настоящая работа посвящена химии нового класса производных азиридина - I-аминоэтиленимины и его C-гомологов.

До начала наших собственных исследований I-аминоэтиленимины был в научной литературе неизвестен. Синтез и выделение этого вещества и его производных из реакционной смеси оказалось трудно выполнимой задачей, поскольку I-аминоэтиленимины, подобно другим I,I-дизамещенным гидразинам, легко подвергается термическому и окислительному разложению.

Однако эти трудности с лихвой окупаются тем поистине обильным "урожаем", который можно пожинать при исследовании чрезвычайно интересных химических и физических свойств представителей этого нового класса соединений.

I-аминоэтиленимины объединяет в себе высокую реакционную способность азиридинов и производных гидразина. В результате гетеролиза трехчленного цикла разными реагентами, получения гидразонов и изучения их превращений, в том числе в условиях аминонитрильной перегруппировки, исследования механизма окисления удалось установить многие не только существенно важные, но и в некоторых случаях совершенно неожиданные факты, обобщение которых привело к дальнейшему развитию химии замещенных азиридинов и гидразина.

Конденсация 2-аминоэтиленимины с кетонами позволила получить до сих пор также неизвестный класс бициклических соединений, принадлежащих к тетрагидропиримидинам, с эндоциклической связью, образующей этилениминовое кольцо. Структура 1,3-дизазабицикло [3.1.0] гексанов складывается из азиридинового и имидазолдинового циклов и открывает интересные возможности изучения своеобразия конформации соединений, которая обуславливается редким сочетанием жесткости бициклического скелета с особыми условиями инверсии азота трехчленного цикла.

Естественно, что для успешного решения зачастую достаточно сложных синтетических и теоретических проблем, возникших при выполнении данной работы, пришлось привлечь име-

щийся арсенал современных методов исследования органических соединений - аналитическую и препаративную газо-жидкостную хроматографию, УФ-, ИК-; и КР-, ЯМР- и масс-спектрокопии, определение дипольных моментов, констант основности и т.д.

Все это привело в конечном итоге к достаточно исчерпывающей электронной характеристике и расшифровке структуры I-аминоэтиленimina, его производных и многочисленных продуктов его превращений.

Однако наиболее важным результатом настоящей работы несомненно является открытие в 1966 году на примере I-аминоэтиленimina существования при комнатной температуре пирамидально устойчивого атома азота.

Синтез и выделение I-аминозамещенных азиридинов с поразительно устойчивой, вплоть до температур 125-140⁰, пирамидой азота в дальнейшем породили более обширную программу исследований пирамидальной устойчивости гетероатома азота в гидразонах I-аминоэтиленimina и других его производных.

В соответствии с перечисленными направлениями, данная диссертация содержит три главы, посвященные синтезу и выделению, а также изучению физических и химических свойств I-аминоэтиленimina. Отдельно одна из глав посвящена проблеме инверсии азота в изученных соединениях, а последние вопросы химии 1,3-дизабицикло [3.1.0] гексанов и гидразонов сервокислотного эфира β -оксиэтилгидразина.

I. СИНТЕЗ И ВЫДЕЛЕНИЕ I-АМИНОЭТИЛЕНИМИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

I-аминоэтиленimin чрезвычайно легко подвергается разным превращениям, как под влиянием повышенной температуры, так и под воздействием кислорода. Это приводит к образованию трудноразделимых смесей еще на стадии осуществления синтеза. В этих условиях единственно приемлемым способом получения индивидуальных конечных продуктов оказалась препаративная газо-жидкостная хроматография.

В целях ее рационального использования для решения данной задачи, в первую очередь требовалось разработать доступный метод разделения смесей веществ, содержащих I-аминоэтиленimin и продукты его разложения. Полученные в последующем при этом результаты, использовались для создания эффективного препаративного способа выделения индивидуальных продуктов с помощью газо-жидкостной хроматографии.

Данная глава работы, в соответствии с изложенным, делится на две части. В первой рассматривается разработка хроматографического метода разделения указанных смесей веществ, а во второй - способы синтеза и выделения индивидуальных продуктов I-аминоэтиленimina и некоторых его C-аминопроизводных.

I. Разработка метода разделения смесей, состоящих из I-аминоэтиленimina или его C-производных и продуктов их разложения, с помощью газо-жидкостной хроматографии

Для разделения и аналитического определения состава смеси веществ, содержащих I-аминоэтиленimin, был использован газо-жидкостной хроматограф "Цвет-1" с детектором по теплопроводности. Газ-носитель - гелий, колонка $d = 2$ мм, $l = 6$ м.

Основной задачей явилось нахождение наиболее подходя-

них с точки зрения разделяющей способности составов твердого носителя и стационарной жидкой фазы колонок, а также оптимальных условий хроматографирования (температура, скорость газаносителя).

Для этой цели были применены составы насадок, показанные в таблице I. Выбор этих фаз был обусловлен тем, что они ранее использовались для разделения разных смесей ароматических аминов. Оказалось, что больше всего поставленным требованиям удовлетворяет насадка 4 (таблица I). Вообще, следует отметить, что лучшими насадками являются те, которые модифицированы цепочью и у которых стационарная жидкая фаза состояла из ПЭГ. Это и понятно, поскольку ПЭГ оказывается эффективным для разделения сильно полярных веществ, из которых и состояли, как будет показано далее, разделяемые нами смеси.

Оптимальная температура хроматографирования - 100°, скорость потока газа - 20 см³/мин.

Значение времен удержания (t_{dr}) и вычисленные из этих данных по формуле

$$n = 8 \ln 2 \left(\frac{t_{dr}}{t_h} \right)^2$$

значения величин числа теоретических тарелок n , характеризующие эффективность разделения индивидуальных веществ, приведены в таблице 2. Соответствующая хроматограмма показана на рис. I.

Следует отметить, что при вычислении критерия разделения (R) наиболее трудно разделяемых компонентов 4,5 (рис. I), найдена величина 2,26, что указывает на сравнительно высокую эффективность разделения. Данное значение критерия не получено ни с одной из других насадок, испытанных нами в этой работе (табл. I). Таким образом, состав насадки 4 был избран для препаративного выделения I-аминоэтиленмина и его C-производных из смеси продуктов их разложения.

Эта работа выполнена на препаративном газо-жидкостном хроматографе (изготовитель - СКБ Академии наук Эстонской ССР). Диаметр колонок - 24 мм, длина - 4 м. Колонки наполня-

лись насадкой 4 (таблица I), температура термостата - 80°, температура испарительного устройства - 100°, скорость потока газа - 600 см³/мин. В байпасе ловушки хроматографа помещался пламенно-ионизационный детектор.

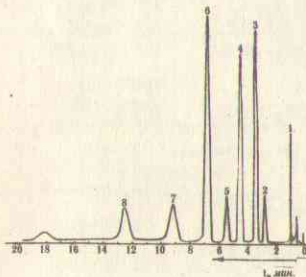


Рис. I. Хроматограмма смеси продуктов окисления I-аминоэтиленмина; 1 - аммиак, 2 - биоэтиридин, 3 - этиленмин, 4 - этилденаминоэтиленмин, 5 - ацетальдезид, 6 - I-аминоэтиленмин, 7 - гидразон уксусного альдегида, 8 - вода.

Таблица I
Исследуемые насадки для разделения смеси I-аминоэтиленмина

№ пп	Твердый носитель	Стационарная жидкая фаза
1	2	3
1.	ИНЗ-600 с 1% КОН	10% Апиезон М
2.	ИНЗ-600, обработан с 1% КОН	20% Апиезон М 2% ПЭГ-1500
3.	ИНЗ-600, обработ. (CH ₃) ₃ SiCl с 1% КОН	15% E-801
4.	ИНЗ-600, обработ. (CH ₃) ₃ SiCl с 1% ПЭГ, 1% КОН	10% ПЭГ-1500
5.	ИНЗ-600, обработ. (CH ₃) ₃ SiCl с 1% КОН	15% E-801 2% бензидина

1	2	3
6.	ИНВ-600, обработ. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	20% Апиэзон
7.	Целит-545, обработ. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	20% Е-801
8.	Целит-545, обработ. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ с 1% КОН	20% Апиэзон М
9.	Целит-545, обработ. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	10% ПЭГ-1200
10.	Целит-545, обработ. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	10% Твин-80
11.	Целит-545, обработ. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ с 1% КОН	12% ПЭГ-1500
12.	Целит С-22 с 1% КОН	10% Е-801
13.	Целит С-22, обработ. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	20% Е-801 2% ПЭГ-1500
14.	Целит С-22, отмыт. кислот., обработ. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, с 1,5% КОН	10% ПЭГ-1500
15.	Целит 535 с 1% КОН	15% Апиэзон М
16.	Хромосорб W, отмыт. кислот. с 1% КОН	10% ПЭГ-1500
17.	Хромосорб W, отмыт. кислот. с 1% КОН	20% ПЭГ-1500
18.	Хромосорб W, отмыт. кислот. с 1% КОН	25% Е-801
19.	Хромосорб W, отмыт. кислот. с 2% КОН	20% Апиэзон М
20.	1 м хромосорба с 1% КОН и 2 м ИНВ-600 обработ. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ с 1% КОН	20% ПЭГ-1500 5% Апиэзон Л
21.	1 м хромосорба, отмыт. кислотой с 1% КОН	20% ПЭГ-1500
22.	3 м ИНВ-600 обработ. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ с 1% КОН	20% ПЭГ-1500 7% Е-801
23.	Хлористый натрий с 0,5% КОН	1% Апиэзон М
24.	Хлористый натрий с 0,5% КОН	1% ПЭГ-1500
25.	Хлористый натрий с 0,5% КОН	1% ПЭГ-600
26.	Хлористый натрий с 0,5% КОН	1% Реоплекс-400
27.	Хлористый натрий с 0,5% КОН	1% ПЭГ-1200
28.	Хлористый натрий с 0,5% КОН	1% Апиэзон

Таблица 2

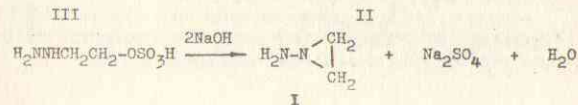
Значения времен удержания, эффективности для смеси продуктов окисления I-аминоэтиленмина на колонке с насадкой 4

№ компо- нента	Компонент	t_{dr}	t_{dn}	n	k_T
1.	Аммиак	6,5	2,5	1418	0,625
2.	Бисазиридин	10	6	2016	1,5
3.	Этиленмин	26	22	3745	5,5
4.	Этилиденаминоэтиленмин	36,5	32,5	2603	8,12
5.	Ацетальдезин	43	39	4700	9,75
6.	I-аминоэтиленмин	51	47	1940	11,75
7.	Гидразон ацетальдегида	62	58	1635	14,5
8.	H_2O	124	120	2858	80,0

2. Методы синтеза и выделения I-аминоэтиленмина и его производных

I-аминоэтиленмин

Среди иных, проверенных в этой работе, наиболее приемлемым методом получения I-аминоэтиленмина (I) оказался способ, который успешно используется для синтеза самого этиленмина и известен под названием метода Венкера. В данном случае он сводится к циклизации серноокислого эфира β -оксиэтилгидразина (II) щелочными агентами. Серноокислый эфир (II), в свою очередь, получен при действии серной кислоты на III.



вании данной методики возрастает до 90%. Выделение 2-аминометилэтиленмина осуществляется вакуумной перегонкой.

П. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ I-АМИНОЭТИЛЕНИМИНА

I. Молекулярная рефракция

Величина молекулярной экзальтации I-аминоэтиленмина, вычисленная из результатов молекулярных рефракций, оказалась равной 0,8 (MR найд. 17,40; MR выч. 16,60), что свидетельствует о взаимодействии р-электронов азота аминогруппы с "банановыми" связями трехчленного цикла, поскольку у самого этиленмина молекулярная экзальтация отсутствует.

Возрастание температуры кипения I-аминоэтиленмина на 26° по сравнению с этиленмином, по-видимому, обуславливается не только наличием внутримолекулярного взаимодействия, но также межмолекулярной ассоциацией между NH_2 -группами.

2. Колебательные спектры

Характеристические частоты I-аминоэтиленмина получены нами впервые на основе ИК- и КР-спектров в сопоставлении с таковыми для незамещенного этиленмина. CN -валентные колебания цикла в молекуле I проявляются при 3000-3080 cm^{-1} . Небольшое понижение частоты по сравнению с соответствующими значениями для C-замещенных производных циклопропана примерно отвечает соотношению относительных энергий этих циклов.

Смещение в коротковолновую область CN -валентных колебаний для I не может быть объяснено только индукционным эффектом NH_2 -заместителя. Мы установили, что при коррелировании ν_{CN} с ν_{C} в ряду CNR , где $\text{R}=\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, C_2H_5 , H_3CCO , COOC_2H_5 наблюдается аномалия для случая $\text{R}=\text{NH}_2$. Это свидетельствует о более выраженном взаимодействии неподеленной пары электронов гетероатома азота цикла с π -элек-

тронной системой кольца по сравнению с соединениями, в которых подобная делокализация является минимальной.

Поглощение I в районе 1240 cm^{-1} с большой вероятностью следует отнести к симметричным колебаниям цикла. Оно является столь характерным, что может быть использовано для количественного определения последнего.

Сопоставление ИК-спектров I с таковыми для несимметрично-замещенных гидразинов позволяет сделать вывод о том, что полосы поглощения в районе 3160 cm^{-1} и 3308 cm^{-1} принадлежат водородно-связанным NH -валентным колебаниям, а полоса при 3200 cm^{-1} является обертоном NH_2 -группы.

3. Константа основности

Константа основности I определена методом потенциометрического титрования 0,1 н. соляной кислотой в токе азота. Как видно из кривой титрования (рис.2), I является слабым основанием. Из полученных данных следует, что pK_a I (8,22) мало отличается от pK_a этиленмина (8,0). Можно было ожидать, что

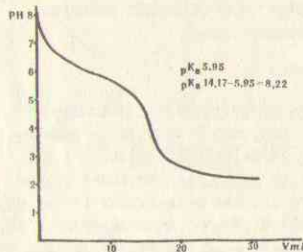


Рис.2. Кривая потенциометрического титрования I-аминоэтиленмина.

замещение атома водорода в молекуле этиленмина аминогруппой приведет к существенному уменьшению основности I по сравнению с этиленмином, как это наблюдается при переходе от вторичных аминов к I, I-дизамещенным гидразинам. При включении одного атома азота молекулы гидразина в этиленминовый цикл, его неподеленная пара электронов участвует в сопряжении с π -электронной системой

кольца, вследствие чего затруднены и гидратация, и протонирование по этому атому азота, что сближает поведение I при титровании с алкиламинами.

Если наши предположения о том, что гидратация I происходит только по одному атому азота, справедливы, то величина r_{K_a} для этого соединения должна подчиняться уравнению корреляции для первичных аминов, где в качестве заместителя R выступает Δ_{N} .

При использовании корреляционной зависимости для первичных аминов $r_{\text{K}_a} = 13,23 - 3,14 \Sigma \delta^*$ и значения δ_{N} этилениминового цикла, полученного Р.Г. Костяновским и В.Ф. Быстровым из величин химического сдвига ЯМР P^{19} для $\Delta_{\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}-\text{N}}$, вычисленное значение r_{K_a} для I оставляет 8,33.

Таким образом, рассматривая I как первичный амин, в котором в качестве заместителя выступает этилениминовая группировка, мы сможем рассчитать более точную величину константы Тафта последнего

$$8,22 = 13,23 - 3,14 (0,98 + \delta^* \Delta_{\text{N}}).$$

Вычисленная величина δ^* оставляет 0,62, и данное значение весьма близко к δ^* для диметиламиногруппы.

4. Дипольный момент

Численное значение дипольного момента для I, которое оказалось равным 1,49D, было получено в результате измерения диэлектрических постоянных разбавленных растворов I в бензоле при 20° в токе азота. Как видно, эта величина значительно отличается от дипольного момента этиленамина ($\mu = 1,89\text{D}$).

Попытки подтвердить пониженное значение дипольного момента I по сравнению с этиленамином векторным расчетом на основе использования значений дипольных моментов NH-группы в этиленамине и гидразиновой группы оказались неудачными, что свидетельствует о том, что основной вклад в образование дипольного момента I вносит не сумма постоянного кольцевого момента

и момента $>\text{N}-\text{NH}_2$ связи, а электронное взаимодействие между соседними атомами азота.

4. масс-спектр

Спектроскопия электронного удара позволяет сделать дополнительные выводы о строении I. Измерения, проведенные при разных потенциалах, ярко иллюстрируют относительное содержание основных положительных ионов в масс-спектре последнего. Наибольший интерес представляет $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_2^+$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2^+$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2^+$ ($m/e = 59, 58, 57$), для которых сохраняется циклическая струк-

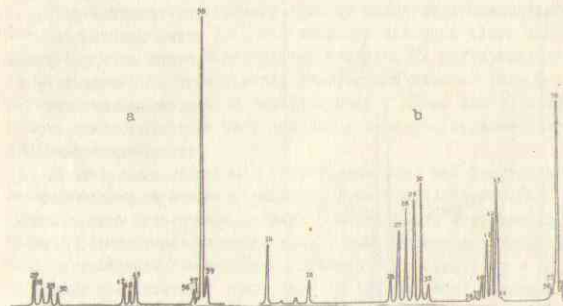


Рис.3. Спектр электронного удара N-аминоэтиленамина: а - напряжение ионизации 10 в; б - напряжение ионизации 60.

тура I, а также ионы $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$ ($m/e = 43, 42$), появление которых доказывает легкость образования ионов этиленамина в результате элиминирования группы NH_2 .

5. Спектр ПМР

Спектр ПМР I в растворе CCl_4 , изображенный на рис.4, был получен нами в 1966 году на спектрометре ЦПА-5535 на

частоте 40 Мгц с приспособлением для измерения температуры образца в пределах от -100 до +200.

Как видно из рис. 9, он содержит сложный мультиплет типа AA'BB' протонов этилениминного цикла со средним положением резонансного поглощения водцевых протонов в районе 8,56 м.д.

III. ИНВЕРСИЯ ГЕТЕРОАТОМА АЗОТА В I-АМИНО-ЗАМЕЩЕННЫХ АЗИРИДИНАХ

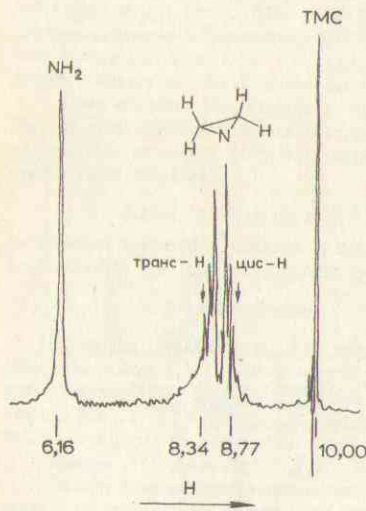


Рис. 4. Спектр ПМР I-аминоэтиленимина.

Как известно, этиленимин и его производные обладают несравненно меньшей скоростью инверсии атома азота по сравнению с алкиламинами, что обусловлено своеобразными пространственными и электронными особенностями строения азиридинов. Предложенный в 1956 году Робертсом метод изучения скорости инверсии с помощью ПМР-спектров оказался чрезвычайно плодотворным, в особенности при исследовании влияния различных факторов на скорость инверсии гетероатома азота азиридинов. Если инверсия атома азота

происходит достаточно медленно, то геминальные протоны этилениминного цикла неэквивалентны из-за разности анизотропного вклада заместителя в экранирование цис- и транс-протонов. Высокая скорость инверсии приводит к столь быстрому изменению взаимного расположения протонов цикла и заместителя, что время корреляции сигналов ПМР, получаемых в течение времени их измерения, становится равным или даже превышает время жизни каждого из протонов в цис- или транс-состояниях. В связи с этим в спектре ПМР появляется не мультиплет, а синглетное поглощение протонов азиридинового цикла.

Накопленные к настоящему времени экспериментальные данные свидетельствуют о том, что скорость инверсии атома азота в азиридиновом цикле определяется несколькими факторами: стericеским взаимодействием между водородными атомами (или С-заместителем) гетероцикла и заместителями у атома азота, электронным взаимодействием заместителей и эффектом отрицательной гиперконъюгации.

В 1966 году мы открыли существенно иной вид электронного взаимодействия на примере молекулы I-аминоэтиленимина. Мы установили, что в случае наличия у атома азота азиридинового цикла не углерод-, а азотсодержащего заместителя инверсионный барьер атома азота гетероцикла значительно возрастает и в определенном интервале температур (до 135°) у этих соединений существует пирамидальные структуры атома азота.

К этому выводу мы впервые пришли в 1966 году на основании изучения спектра ПМР I-аминоэтиленимина. Таким образом, на примере этого соединения мы открыли органические соединения, которые без наличия мостиковых структур имеют конфигурационно устойчивые инвертомеры азота.

Р.Г.Костяновский и С.Дж.Бройс в 1967-1968 годах описали аналогичное явление у I-хлорэтиленимина, 2,2-диметил-1-хлорэтиленимина, 2,2,3,3-тетраметил-1-хлорэтиленимина и их соответствующих бромпроизводных, а также в 1969 году у 2,2-диметил-I-аминоэтиленимина.

Таким образом, установленные нами впервые на примере

I-аминоэтиленimina устойчивы пирамидальные структуры атома азота впоследствии подтверждены на примере ряда других производных этиленimina. При этом Р.Г.Костяновскому и С.Дж.Бройсу удалось выделить индивидуальные цис- и транс-инвертомеры у 2-алкил-I-галлоидэтиленimina.

Продолжая систематические исследования в области химии I-аминоэтиленimina, нам удалось синтезировать и выделить стабильный транс-инвертомер I-амино-2-метилэтиленimina. Спектр ПМР последнего (рис.5) содержит единственный дублет метильных протонов ($\tau = 8,94$ м.д.), синглет протонов аминогруппы ($\tau = 6,07$ м.д.) и характерный мультиплет кольцевых протонов

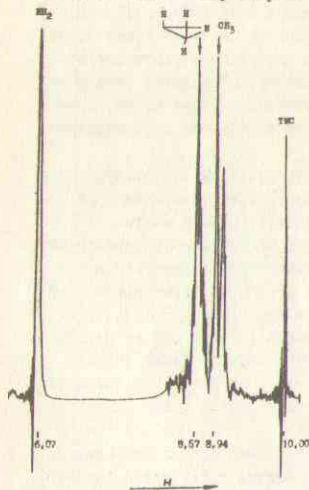


Рис.5. Спектр ПМР I-амино-2-метилэтиленimina.

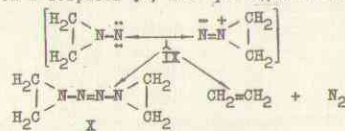
азиридинового цикла (центр 8,6 м.д.) и не обнаруживает в температурном интервале 25-135° каких-либо изменений характера и положения резонансных сигналов протонов метильной группы и азиридинового цикла. Величины химических сдвигов CH_3 -протонов в спектрах изученного нами I-амино-2-метилэтиленimina совпадают с таковыми для протонов более экранированной группы 2,2-диметил-I-аминоэтиленimina. При этом следует иметь в виду, что на примере 2-метил-I-галлоидазиридинов известно большее экранирование CH_3 -протонов в транс-изомерах последних.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА I-АМИНОЭТИЛЕНИМИНА

I. Окисление I-аминоэтиленimina (I) и идентификация продуктов окислительного превращения

При попытке выделить I мы заметили, что ректификация последнего, даже в присутствии следов воздуха, сопровождается значительным разложением. Внешне это проявляется в потемнении жидкости с последующим быстрым углублением окраски до темно-коричневой. Очистка и выделение I из смесей, образующихся под воздействием повышенной температуры или воздуха, могут быть осуществлены лишь методом газо-жидкостной хроматографии.

Ввиду структурной близости I с I,1-дизамещенными гидразинами по аналогии с механизмом окисления последних следует ожидать при окислении I образования гипотетического промежуточного N-нитрена (IX), который в результате димеризации превращается в тетразен (X) либо распадается на этилен и азот.



Хроматографический анализ образующейся при окислении I смеси показывает, что последняя состоит из восьми компонентов, причем основным является компонент, которому на хроматограмме соответствует пик 5 (рис.6).

При разделении смеси на высокоэффективной колонке нами выделены в основном две фракции с т.кип. 81-82° (5%) и 84-87° (65%) (Рис.7,8). При этом мы установили, что содержание компонента 5 во времени уменьшается, в то время, как относительное количество компонента 3 возрастает.

Поскольку попытки разделения сложных смесей и выделе-

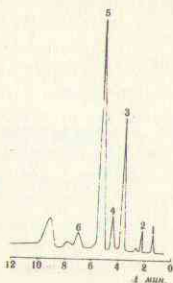


Рис.6. Хроматограмма продуктов окислительного превращения I-аминоэтилен-ина:

1 - Сисазирин; 2 - этилен-инин; 3 - этилиденаминоэти-ленинин; 4 - ацетальдезин; 5 - N-аминоэтиленинин; 6 - гидразон ацетальде-гида.

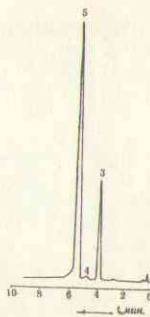
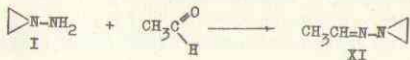


Рис.7. Хроматограмма фрак-ции 81-82:

3 - этилиденаминоэтилен-инин; 4 - ацетальдезин; 5 - N-аминоэтиленинин.

ния I путем ректификации оказались неудачными, смесь была разделена с помощью препаративной газо-жидкостной хроматогра-фии. Компонент 5 оказался I-аминоэтиленинином.

Данные элементарного анализа, полоса поглощения в районе 1650 см^{-1} в ИК-спектре, косвенно указывающая на наличие C=N-связи, и ПМР-спектр позволили предположить, что компонент 3 представляет собой этилиденаминоэтиленинин (XI). Строго это было доказано встречным синтезом:



Идентичность выделенного из смеси вещества 3 с полученным встречным синте-зом продуктом XI подтверждена также совпадением удельно-удерживаемых объе-мов этих веществ на фазах ПЭГ-1500 и Е-301 в условиях газо-жидкостной хрома-тографии.

Спектр ПМР XI (рис.9) показывает, что он содержит сигналы: CH_2 -дублет ($\tau = 8,24$ м.д.) и $\text{CH} =$ кватрет ($\tau = 2,16$ м.д.). Эти сигналы должны быть отнесе-ны к фрагменту $\text{CH}_2\text{CH} = \text{N}$. Подтвержде-нием этого служит то обстоятельство, что в молекуле ацетальдезина соответ-ствующие химические сдвиги весьма близки к этим величинам и составляют $\tau = 8,08$ м.д. и $\tau = 2,26$ м.д. Сиг-нал протонов этиленининного цикла представлен сложным мультиплетом AA'BB' и частично перекрывается дублетом CH_2 -протонов. Центры двух частей мультиплета располагаются при

Рис.8. Хроматограмма фракции 84-87:

2 - этиленинин; 3 - этилиденаминоэтилен-инин; 4 - ацеталь-дезин; 5 - I-амино-этиленинин; 6 - гидра-зон ацетальдегида.

$\tau = 8,33$ м.д. и $\tau = 8,15$ м.д.

Разделение указанной выше фракции с т.кип. $84-87^\circ$ с помощью препаративной газо-жидкостной хроматографии позво-ляет выделить компонент 4. Данные элементарного анализа этого соединения отвечают суммарной формуле $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$. ИК-спектр содержит митонсивную полосу поглощения при 1650 см^{-1} , причем в нем отсутствует валентные и деформационные колеба-ния азиридинового цикла при 3010 см^{-1} , 3080 см^{-1} и 1230 см^{-1} . Это свидетельствует о том, что компонент 4 является ацеталь-дезином. Окончательное подтверждение правильности данной структуры получено с помощью спектра ПМР, который содержит сигналы CH_2 -дублета ($\tau = 8,18$ м.д.) и CH -кватрет ($\tau = 2,26$ м.д.)

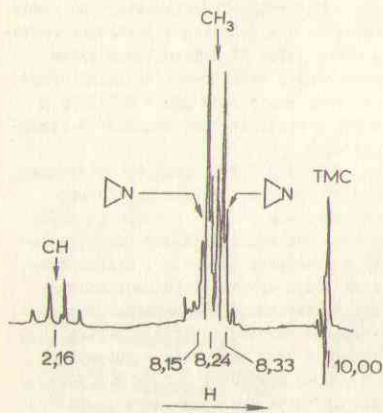


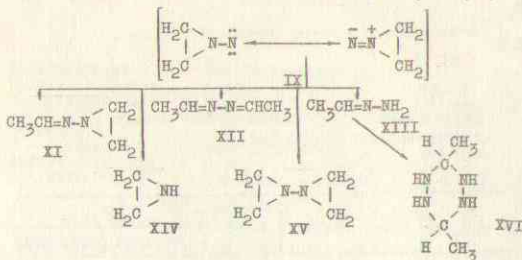
Рис.9. Спектр-НМР этилиденамино-этиленimina.

дкий продукт. Для предотвращения этого явления мы пользовались специально сконструированным устройством, которое позволило провести ИК-спектрометрирование продукта при его получении непосредственно в ловушке препаративного газо-жидкостного хроматографа. ИК-спектр жидкого образца 6 показывает наличие полосы поглощения при 1630 см^{-1} и 1610 см^{-1} , причем частоты, характеризующие этилениминное кольцо, отсутствуют. Продукт реакции 6 с уксусным альдегидом оказался ацетальдазином. На основании этих данных сделан вывод, что 6 является гидразоном уксусного альдегида. Подтверждением этого служит легкая димеризация последнего при непродолжительном стоянии в 3,6-диметилгексагидро-1,2,4,5-тетразин. Идентифи-

кация последнего проведена на основании ИК-, НМР-спектров. В качестве постоянно присутствующих примесей при окислении I обнаружены этиленимин и бисазиридин (рис.6, пики 1,2) Идентификация этих соединений, выделенных с применением препаративной газо-жидкостной хроматографии, была проведена сравнением физико-химических констант, а также удельно-удерживаемых объемов в ГЖХ с таковыми для эталонных соединений.

Таким образом, продуктами окисления I являются этилиденаминоэтиленимин, ацетальдазин, гидразон уксусного альдегида этиленимин, бисазиридин, аммиак, 3,6-диметилгексагидро-1,2,4,5-тетразин.

Образование этих продуктов, вероятно, проходит через промежуточную стадию гипотетического N-нитрена (IX):



2. Взаимодействие 1-аминоэтиленимина с карбонильными соединениями

Мы изучили реакцию I с алифатическими и ароматическими альдегидами, кетонами и акролеином.

В таблице 3 приведены физико-химические данные N,N-этиленгидразонов простейших алифатических альдегидов и акролеина. ИК-спектры указанных соединений содержат характеристические частоты поглощения C=N-связи при 1650 см^{-1} . Полоса симметричного валентного колебания этилениминного цикла находится в районе 3000 см^{-1} , асимметричные валентные коле-

бания цикла при 3060 cm^{-1} в виде плеч к основной частоте при 3000 cm^{-1} . Деформационные колебания цикла характеризуются поглощением при 1230 cm^{-1} .

При реакции I с альдегидами наряду с образованием гидразонов, охарактеризованных в таблице 3, наблюдаются также продукты их изомеризации. Так, исследование состава полученных смесей продуктов реакции I с уксусным, пропионовым и масляным альдегидами с помощью аналитической, препаративной и распределительной хроматографии позволило обнаружить наряду с основными гидразонами азин этанала (рис. I0), азин пропаналя - этанала (рис. I1), азин бутанала - этанала (рис. I2).

Образование смешанных азидов иллюстрируется нами на примере изомеризации этилиденазидоэтиленмина (XI)



Таблица 3

Физико-химические характеристики этиленгидразонов альдегидов типа



Соединение	R	n_D^{20}	d_4^{20}	Т. кип., °C	MR	
					найдено	вычислено
XI	CH_3	1,4412	0,8752	87-88	25,65	25,08
XII	C_2H_5	1,4430	0,8759	118-120	80,82	29,76
XIII	C_3H_7	1,4442	0,8764	152	34,83	34,48
XIV	C_3H_5	1,5210	0,9512	137	80,12	29,25

Полученные вещества односочно охарактеризованы химическими и физико-химическими методами (ИК-, УФ-, ПМР-спектры), а также величинами удельно-удерживаемых объемов (ГЖХ) и R_F .

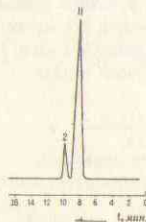


Рис. I0. Хроматограмма продуктов превращения этилиденазидоэтиленмина: II - этилиденазидоэтиленмин; 2 - азин этанала.

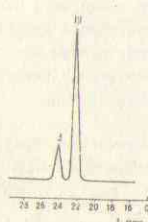


Рис. I1. Хроматограмма продуктов превращения пропилиденазидоэтиленмина: III - пропилиденазидоэтиленмин; 3 - азин пропаналя - этанала.

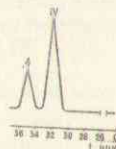


Рис. I2. Хроматограмма продуктов превращения бутилиденазидоэтиленмина: IV - бутилиденазидоэтиленмин; 4 - азин бутанала - этанала.

Нами также исследовано строение продуктов реакции I с алифатическими кетонами. Индивидуальные гидразоны выделены в условиях газо-жидкостной хроматографии и охарактеризованы данными, приведенными в таблице 4. Зависимость удельно-удерживаемых объемов (фаза E-301) от температуры кипения исследованных соединений является линейной. Структура гидразонов указанного типа подтверждена ИК- и ПМР-спектрами. Значения характеристических частот валентных колебаний CH_2 -цикла и деформационных колебаний кольца, а также C=N-связи приведены в таблице 5.

При взаимодействии акролеина с солями несимметричных диметил- и диэтилгидразинов вначале образуется четвертичные пирозолиновые соли, которые при взаимодействии щелочей

что свидетельствует о малой скорости инверсии гетероатома азота. Исключение составляет гидразон п-нитробенальдегида, который характеризуется большой скоростью инверсии азота.

Однако, в отличие от I-аминоэтиленмина, для которого барьер инверсии выше 140°, его гидразоны обладают температурой коалесценции в пределах от 30 до 135°.

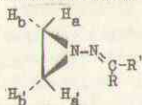
Зная температуру коалесценции T_c и разность химических сдвигов Δν цис- и транс-протонов этиленминного цикла, можно рассчитать величину свободной энтальпии G_c^{*}

$$\Delta G_c^* = RT_c \ln \frac{k_{\text{тр}} T_c \sqrt{2}}{h \Delta \nu} = 4,57 T_c (9,97 + \log \frac{T_c}{\Delta \nu})$$

Результаты проведенных нами расчетов представлены в таблице 6.

Таблица 6

Параметры спектров ПМР гидразонов I-аминоэтиленмина



Соединение	R	R'	Химические сдвиги, м.д.				T _c	ΔG _c [*] , ккал/моль
			H _A	H _B	R	R'		
XX	CH ₃	CH ₃	8,43	8,16	8,05	8,24	135	21,0
XI	H	CH ₃	8,38	8,12	2,15	8,23	101	19,9
XLIII	H	C ₆ H ₅	8,11	7,95	1,54	2-2,8	64	17,5
XXVI	H	C ₆ H ₄ NO ₂	7,90	7,74	1,58	2,48 1,68	30	16,1

Исходя из полученных данных, мы считаем, что пирамидальная устойчивость гетероатома азота в гидразонах I определяется конкуренцией двух противоположных эффектов: первый (стабилизирующий) - это взаимное отталкивание между неподе-

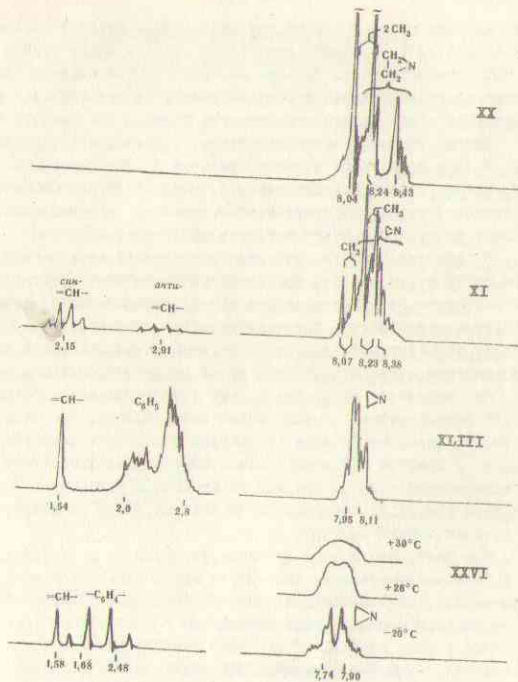


Рис. 13 Спектры ПМР гидразонов I-аминоэтиленмина

XX-(CH₂)₂N=N=C(CH₃)₂; XI-(CH₂)₂N=N=OCH₃;
 XLIII-(CH₂)₂N=N=OCH₂C₆H₅;
 XXVI-(CH₂)₂N=N=OCH₂C₆H₄NO₂-p.

ленными электронными парами соседних атомов азота в указанных соединениях. О важной роли этого эффекта можно судить по возрастанию величины барьера инверсии в этих системах по сравнению с I-замещенными этилиденинами, содержащими в α -положении sp^2 -гибридизованный атом углерода.

Второй эффект (дестабилизирующий) - это участие неподеленной пары электронов в p, π -сопряжении с π -электронами C=N-связи. Величина этого эффекта отчетливо прослеживается из зависимости ΔG_s^* от природы заместителя у sp^2 -гибридизованного углеродного атома в гидразонах I (табл.6).

В действительности участие неподеленной электронной пары гетероатома азота в p, π -сопряжении стабилизирует плоское состояние гетероцикла и тем самым дестабилизирует пирамидальную устойчивость гетероатома азота. Таким образом, меньший барьер инверсии азота в гидразонах по сравнению с I обусловлен дестабилизирующим эффектом p, π -сопряжения.

Как известно, гидразоны I, I-диметилгидразина существуют в виде син-изомеров. Поэтому можно было ожидать, что альдегидные производные I также существуют в виде син-изомеров. Однако в спектре ПМР этилиденаминоэтилиденимина обнаружены дополнительные сигналы метильного дублета и метинового квартета (рис.13), интегрирование которых легко позволяет отнести их к анти-изомеру.

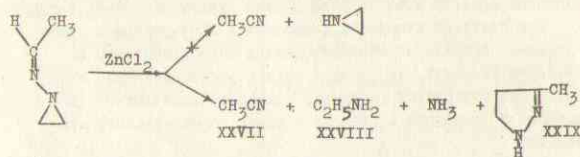
Тот факт, что ацетальдегидное производное I в отличие от I, I-диметилгидразонов существует как в син-, так и в анти-формах, по-видимому, следует объяснить уменьшением разности энергии перехода этих изомеров.

Это в свою очередь обусловлено уменьшением объема заместителей у sp^3 -гибридизованного атома азота и, следовательно, понижением энергий пространственных взаимодействий в анти-изомере, а также понижением степени p, π -взаимодействия гетероатома азота в гидразонах I.

4. Превращение гидразонов I-аминоэтилиденимина в условиях аминотрильной перегруппировки

Как известно, гидразоны претерпевают при нагревании в присутствии $ZnCl_2, Cu_2Cl_2$ своеобразное превращение, которое известно под названием перегруппировки А.Е.Арбузова. Б.В.Иоффе исследовал перегруппировку, претерпеваемую с кватернизированными гидразонами, которая в настоящее время известна под названием аминотрильной перегруппировки.

Представляло интерес изучить поведение гидразонов I в условиях проведения указанных перегруппировок. Это сделано на примере этилиденаминоэтилиденимина (XI). Оказалось, что вопреки классической схеме протекания перегруппировки А.Е.Арбузова при термическом разложении XI в присутствии $ZnCl_2$ образуется 15-20% ацетонитрила, 10-15% 3-метил- Δ^2 -пиразолина XXIX и 20% летучих оснований - этилиенина и амиака; остальное - продукты осмоления:



Эти результаты были получены путем анализа хроматограммы превращения этилиденаминоэтилиденимина в присутствии $ZnCl_2$.

3-метил- Δ^2 -пиразолин XXIX, также как и другие продукты перегруппировки, был выделен с помощью препаративного газо-жидкостного хроматографа. Его структура доказана химическими и физико-химическими методами.

ИК-спектр XXIX характеризуется наличием полосы поглощения C=N при $1622-1633 \text{ см}^{-1}$, свойственной 3-алкил- Δ^2 -пиразолину. Спектр ПМР XXIX показывает наличие уширенных сигналов (при высоком разрешении триплеты из-за CCB с

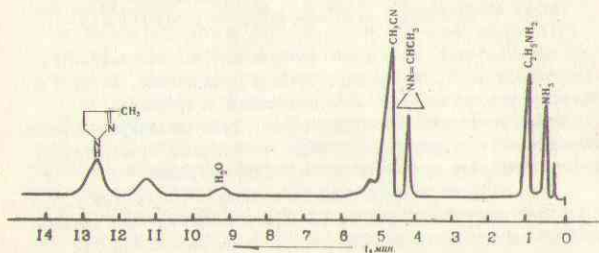


Рис. 14. Хроматограмма продуктов термического превращения этилиденаминоэтиленмина в присутствии $ZnCl_2$.

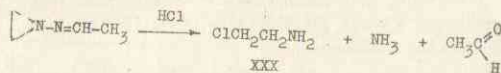
$CH_2=C=N$ -протонами ($J_{H-N}=0,8$ гц) С-метильных протонов. Метиленовые протоны представлены в виде мультиплета A_2B_2 части.

При изучении поведения йодметилата XI в щелочной среде в условиях проведения аминитрильной перегруппировки по Б.В.Иoffe мы нашли, что в этом случае вместо 3-метил- Δ^2 -пиразолина образуется примерно такое же количество 1,5-диметил- Δ^2 -пиразолина (наряду с ранее перечисленными продуктами).

В ПМР-спектре последнего наблюдаются характерные уширенные сигналы С-метильных протонов (при высоком разрешении триплеты с $J_{H-N}=0,8$ гц). N-метильные протоны представлены в спектре в виде характерного для них узкого сигнала. В заключение следует упомянуть, что мы изучили также разложение XI под воздействием сухого хлористого водорода. Учитывая способность этилиденаминоэтиленмина изомеризоваться в ацетальдазин с последующим превращением последнего в 5-метил- Δ^2 -пиразолин в присутствии кислотных агентов, можно было ожидать образования хлористоводородных солей 5-метил- Δ^2 -пиразолина или 3-метил- Δ^2 -пиразолина

XXIX в зависимости от того, протекает ли реакция по механизму циклизации ацетальдазина в 5-метилзамещенный пиразолин или изомеризации XI в 3-метил- Δ^2 -пиразолин.

Оказалось, что в действительности происходит гетеролиз по схеме:



с образованием β -хлорэтиламина XXX. Хлористоводородных солей 5-метил- Δ^2 -пиразолина и 3-метил- Δ^2 -пиразолина в продуктах реакции не обнаружено.

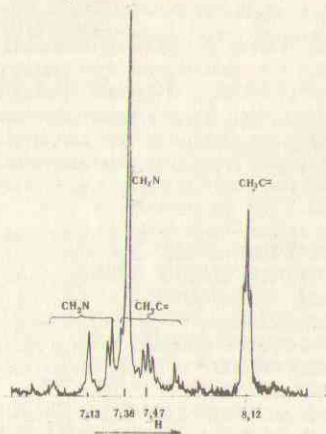
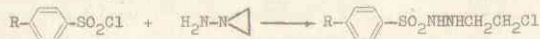


Рис. 15. Спектр ПМР 1,3-диметил- Δ^2 -пиразолина.

5. Гетеролиз I-аминоэтиленмина бензо-сульфохлоридами

При взаимодействии I с такими активными ацилирующими агентами, как бензосульфохлориды, в качестве основных продуктов реакции образуются N-(β-хлорэтил)-N'-бензосульфонилгидразины, строение которых доказано ЯМР-, ИК-, УФ-спектрами, а также встречным синтезом:



XXXI (R=H)

XXXII (R=CH₃)

XXXIII (R=CH₃CONH)

ПМР-спектр каждого из изученных соединений содержит в области 6,1-6,6 м.д. мультиплеты AA'BB' типа. Сопоставление интенсивностей последних с резонансом ароматических протонов свидетельствует о том, что упомянутые сигналы принадлежат протонам метиленовых групп. Величины химических сдвигов одной из метиленовых групп (слабополярная часть AA'BB' мультиплета у XXXI составляет величину τ = 6,27 м.д. и у XXXII τ = 6,25 м.д.).

Заметное парамагнитное смещение резонанса N-метиленовых протонов в спектрах названных соединений по сравнению с соответствующим сигналом 2-хлорэтиламина (τ = 7,08 м.д.) обусловлено в первую очередь влиянием сульфоновой группы и вкладом кольцевых токов в ароматических циклах этих молекул. Положение остальных линий в спектрах исследованных продуктов (таблица 7) хорошо согласуется со структурой XXXI-XXXII.

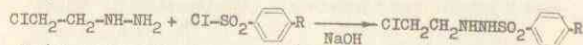
ИК-спектры соединений XXXI-XXXIII характеризуются отсутствием CH₂-валентных колебаний в области 3010 см⁻¹ и деформационных колебаний цикла при 1210 см⁻¹ и 857 см⁻¹, принадлежащих азирдину, и показывает наличие валентных колебаний метиленовых групп при 1410-1440 см⁻¹.

Таблица 7

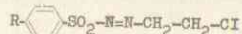
Химические сдвиги протонов в спектрах ЯМР солей N-(β-хлорэтил)-N'-бензосульфонилгидразина и N-(β-хлорэтил)-N'-п-толуолсульфонилгидразина

Соединение	Растворитель	Химические сдвиги				
		CH ₂ N	CH ₂ Cl	CH ₃	NH	Ароматические протоны
XXXI	CHCl ₃	6,67	6,27	-	5,16	2,25(центр)
XXXII	CHCl ₃	6,70	6,25	7,54	5,17	2,27(2,6-н) 2,61(3,5-н) J = 8,5 гц

Окончательным доказательством структуры N-(β-хлорэтил)-N'-бензосульфонилгидразина служит встречный синтез последних:



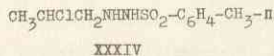
N-(β-хлорэтил)-N'-бензосульфогидразина представляет собой бесцветные кристаллические соединения, которые при хранении в обычных условиях превращаются в N-(β-хлорэтил)-азофенилсульфоны:



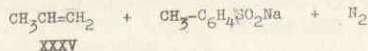
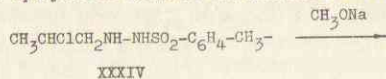
Строение азопродуктов доказано данными элементарного анализа, ИК-, УФ-спектроскопией и встречным синтезом.

При попытке получения I, I-пропилентолуолсульфогидразида при реакции I-амино-2-метиленмина с хлористым тозиллом в присутствии триэтиламина в качестве продукта гетеролиза выделен лишь N-(β-хлоризопропил)-N'-толуолсульфонилгидразин (XXXIV). Спектр ПМР этого соединения обнаруживает в его молекуле толуолсульфогруппу (синглет CH₃ протонов τ = 7,55 м.д.; мультиплет ароматических протонов AA'BB' типа с центром при 2,5τ). Интенсивность данных сигналов эквивалентна количеству протонов в CH₃CH-CH₂-группе. Протоны метильной группы представлены в спектре сигналами при 8,44τ

с КССВ, равной 6,3 гц. Метиленовые протоны представлены сигналом при $\tau = 6,73$ м.д. с той же константой ССВ и мультиплетом метиновых протонов при 5,78 τ . Резонанс последних частично маскируется широким сигналом NH-протонов. Отнесение линий в спектре подтверждено экспериментом по двойному ядерному резонансу. Величины постоянных экранирования протонов алифатической части молекулы и их константы спин-спинового взаимодействия подтверждает, таким образом, данные ИК-спектроскопии об отсутствии в составе молекулы азиридинового цикла и позволяют сделать вывод, что исследуемое соединение имеет структуру N-(β -хлоризопропил)-N'-толуолсульфонилгидразина (XXXIV)



Строение данного продукта подтверждено превращением последнего в присутствии метилата или диэтиленгликолята натрия



Пропилен идентифицирован по результатам выделения 1,2-дибромпропана в реакции XXXV с бромом.

У. ГИДРАЗОНЫ СЕРНОКИСЛОГО ЭФИРА β -ОКСИ-ЭТИЛГИДРАЗИНА И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ В УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА ВИНКЕРА

Как было показано ранее, гидразоны I, например, с ароматическими альдегидами не всегда могут быть получены по реакции I с соответствующими карбонильными соединениями. Поэтому мы исследовали также иную возможность синтеза подобных гидразонов, т.е. путем циклизации гидразонов сернокислого

эфира β -оксиэтилгидразина, полученных реакцией последнего с альдегидами в водно-спиртовой среде при комнатной температуре.

Физико-химические характеристики синтезированных соединений приведены в таблице 8.

Таблица 8
Физико-химические характеристики гидразонов общей формулы
 $\text{R-CH=N-NHCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{H}$

Соединение	R	Цвет	Т.пл., °C
XXXVI	C_6H_5	Белый	150
XXXVII	$m\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$	Желтый	190
XXXVIII	$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$	Светло-желтый	204
XXXIX	$p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_3$	Красный	200
XL	$3,4\text{-(CH}_2\text{O)}_2\text{C}_6\text{H}_3$	Желтый	196
XLI	$2\text{-C}_9\text{H}_6\text{N}^{\oplus}$	Желтый	202
XLII	$4\text{-HOOC-2-C}_9\text{H}_5\text{N}$	Желтый	207

*) Производные хинолина.

ИК-спектры (таблица 9) показывают, что XXXVI-XLII являются истинными гидразонами сернокислого эфира β -оксиэтилгидразина. Об этом свидетельствует наличие в ИК-спектрах полос поглощения средней интенсивности при 1630-1610 cm^{-1} , которые характеризуют валентные колебания C=N-связи.

Циклизация гидразонов осуществлялась водным раствором едкого натра:

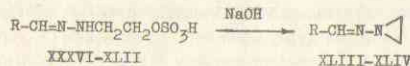
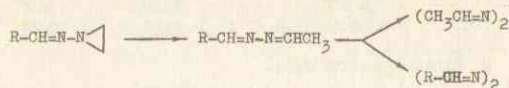


Таблица 9
Частота валентных колебаний азотинной
связи в ИК-спектрах соединений типа XXXVI-XLII

Соединение	R	$\nu_{\text{C=N}}$, см^{-1}
XXXVI	C_6H_5	1622
XXXVII	$m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	1617
XXXVIII	$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	1620
XXXIX	$p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_3$	1610
XL	$3,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$	1615
XLI	$2\text{-C}_6\text{H}_6\text{N}$	1625
XLII	$4\text{-NOO}-2\text{-C}_6\text{H}_5\text{N}$	1627

Однако при этом, как будет показано далее, наряду с образованием N,N-этиленгидразонов XLIII-XLIV образуются также симметричные азины:

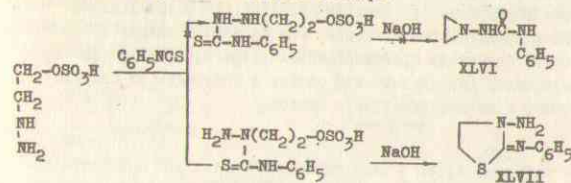


Так, при циклизации бензилиден- β -моносульфатэтилгидразина XLIV, по данным ИМР-спектров, образуется смесь продуктов, из которых основным продуктом является N,N-этиленгидразон бензальдегида XLIII. На спектрограмме ему соответствует следующие сигналы: мультиплет ($\tau = 8,0$ м.д.) метиленовых протонов этиленвинного цикла, мультиплет протонов ароматического кольца ($\tau = 2,5-2,1$ м.д.) и сигнал CH=N -протонов в характерной для них области ($\tau = 1,55$ м.д.). Вторым продуктом (20%) является несимметричный азин $\text{CH}_3\text{-CH=N-N=CHC}_6\text{H}_5$ (или равновероятно смесь 1:1 соответствующих симметричных азinov), который характеризуется поглощением CH_3 -протонов ($\tau = 8,03$ м.д.) и соответствующим ему кватертом CH -протонов ($\tau = 2,1$ м.д.), а также мультиплетом ароматического кольца

($\tau = 2,5-2,1$ м.д.)

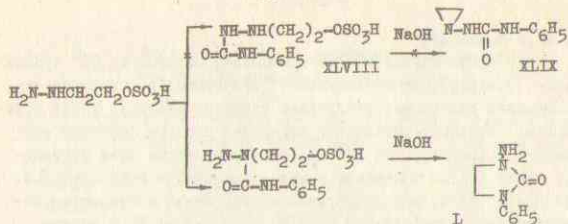
Интересно отметить, что нагревание образца до 80° приводит к трансформации мультиплета Δ -N-протонов в синглетное поглощение вследствие увеличения скорости инверсии азота гетероцикла. Второй особенностью изменения спектра ИМР при повышении температуры до 80° является увеличение доли поглощения азина XLV по сравнению с долей поглощения гидразона XLIII. Это возрастание, контролируемое по изменению соотношения интенсивностей сигналов при $\tau = 1,88$ м.д. и $\tau = 1,55$ м.д., является хорошей иллюстрацией легкости превращения N,N-этиленгидразона бензальдегида в смесь симметричных азinov. Структура азinov доказана физико-химическими и спектральными данными, а также встречными синтезом.

Мы изучили также продукты реакции сернокислого эфира β -оксипропилгидразина с фенилизотиоцианатами и превращение последних в условиях синтеза Венкера:



Оказалось, что в качестве основного продукта образуется не соединение типа XLVI, а 3-амино-2-фенилимино-тиазолидин-1,3 (XLVII). Структура данного соединения доказана ИК- и ИМР-спектрами, а также получением ряда ацильных, сульфонильных производных и оснований Шиффа.

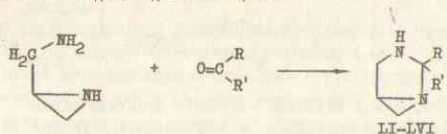
Превращение XLVII приводит не к образованию производного XLIX, а к 3-амино-1-фенилиминооксазолидону-2 (I)



Структура L доказана методами ИК- и ПМР-спектроскопии.

VI. 1,3-ДИАЗОБИЦИКЛО /3.1.0/ГЕКСАНЫ

Мы нашли, что при взаимодействии 2-аминометилэтилен-имина с алифатическими альдегидами и кетонами в среде бензола образуются 1,3-диазобицикло /3.1.0/гексаны, являющиеся представителями нового класса бициклических соединений, формально принадлежащих к тетрагидропиримидинам с внутренней эндоциклической связью и состоящие из азиридилового и имидазолидинового циклов:



Состав и структура синтезированных соединений (табл. IО) доказаны данными элементарного анализа, ИК-, ПМР-спектрами, а также химическими превращениями последних.

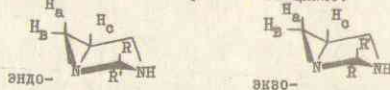
Механизм изучаемой реакции, вероятно, включает первичную стадию образования азометинового промежуточного продукта, который затем в результате присоединения пиминогруппы к активной азометиновой связи превращается в би-

Таблица IО

Физико-химические характеристики соединений типа LI-LVI

Соединения	R	R'	Т. кип., °С		d ₄ ²⁰	n _D ²⁰
			р	в мм.рт.ст		
LI	CH ₃	CH ₃	34-5 ⁰	(5)	0,9586	1,4729
LIП	CH ₃	H	89 ⁰	(2)	0,9742	1,4824
LIШ	C ₂ H ₅	H	54-5 ⁰	(9)	0,9637	1,4760
LIV	CH ₃	C ₂ H ₅	37-8 ⁰	(5)	0,9261	1,4754
LVI	H	H	60-1 ⁰	(20)	0,9974	1,4800

циклическое соединение. Как видно из формулы, если R₁R' возможно существование эндо- и экзо- стереоизомеров, которые ввиду жесткости бициклического скелета могут переходить один в другой инверсией в трехчленном цикле:



Как известно, в напряженных трехчленных и мостиновых системах атом азота может обладать стабильной пирамидальной конфигурацией. В этой бициклической системе инверсия азота будет достаточно медленной, чтобы сделать различие между эндо- и экзо-изомерами. Для проверки этого предположения мы изучили спектры ПМР полученных соединений (табл. II).

Анализ спектров ПМР позволяет сделать вывод, что соединения указанного типа (таблица II) обладает достаточной конформационной жесткостью. Действительно, спектр ПМР 1,3-диазобицикло /3.1.0./гексана (LVI) (рис. 16) при комнатной температуре содержит отдельные сигналы для протонов эндо- (τ 8,91 м.д.) и экзо- (τ =8,86 м.д.) водородов у C₆-атома.

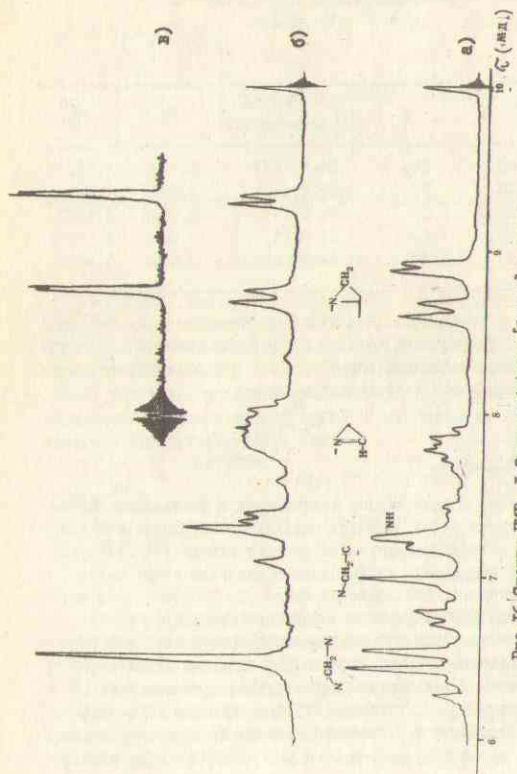


Рис. 16. Спектр ПМР 1,3-диметилпиперазина (3. I. O) в растворах: а - в CCl_4 ; б - в C_6H_6 ; в - в $CDCl_3$; в - облучен мультипликатором CH_2 -протона.

Другие продукты LI-LVI также существуют в форме эндо- и экзо-стереоизомеров. В подтверждение этого спектр ПМР (LII) (табл. II) содержит два сигнала метильных протонов, ($\tau = 9,01$ м.д. и $\tau = 8,89$ м.д.), несмотря на то что индивидуальность указанного соединения доказана хроматографически.

Таблица II

Химические сдвиги в спектрах ПМР 80% раствора соединений типа LI-LVI

Соединения	Заместит.		Химические сдвиги					М.д. (PPM)
	R	R'	H _a	H _b	H _c	CH ₂	NH	
LI	CH ₃	CH ₃	9,0	8,8	7,85	7,07	7,73	8,91 и 8,86
LII	CH ₃	H	9,0	8,8	7,85	7,15	7,8	CH ₃ : 9,01 и 8,89* NH: 6,23
LIII	C ₂ H ₅	H	9,0	8,7	7,85	7,15	7,57	CH ₂ CH ₂ : 9,01 и 8,43 H - 6,43
LIV	C ₂ H ₅	CH ₃	9,0	8,7	7,9	7,12	7,94	CH ₃ - 8,94

*) В эндо- и экзо-изомерах, соответственно.

ВЫВОДЫ

I. Впервые создан рациональный метод синтеза и выделения из реакционной смеси с помощью препаративной газо-жидкостной хроматографии легко разлагающегося под влиянием кислорода воздуха и термических факторов I-аминэтиллимина, полученного реакцией внутримолекулярного алкилирования сернистого эфира β -оксипиперидина в щелочной среде. Найдено, что для получения сернистой соли этанолимина лучшим реагентом является сульфат диэтилоксония. Этерификация последней проводится нагреванием до 120° с одновременной

отгонкой воды при остаточном давлении 1-4 мм.рт.ст. Аналогичным образом синтезированы также I-амино-2-метилэтиленимин и 2-аминометилэтиленимин.

2. Найдены лучшие составы насадок (модифицированный ИНЗ-600, обработанный $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, 1% KOH, ПЭГ-1500) и предложен новый коаксиальный способ приготовления колонов препаративной газо-жидкостной хроматографии для разделения азиридинов и производных гидразина.

3. При исследовании строения N-аминоэтиленимина физико-химическими методами найдено:

а) экзальтация молекулярной рефракции составляет 0,8, что свидетельствует о взаимодействии p-электронов азота аминогруппы с "банановыми" связями азиридинового цикла;

б) колебательные спектры (ИК- и КР) позволили провести отнесение характеристических частот I-аминоэтиленимина по сравнению с этиленимином и I,I-дизамещенными гидразинами;

в) константа основности ($\text{p}K_a$) коррелируется с суммой индукционных констант Тафта подобно тому, как это имеет место для алкиламинов;

г) дипольный момент составляет 1,49 D, что не является векторной суммой постоянного кольцевого момента азиридинового цикла и момента аминогруппы;

д) масс-спектр показывает фрагментацию молекулы на ионы $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$ ($m/e = 43, 42$), что свидетельствует о легкости разрыва N-N-связей;

ж) спектр ПМР содержит сложный мультиплет типа AA'BB' протонов этилениминного цикла со средним положением резонансного поглощения кольцевых протонов в области 8,56 м.д., что свидетельствует о пирамидальной структуре гетероатома азота.

4. В 1966 году на основании наблюдений неэквивалентности кольцевых протонов азиридинового цикла в спектрах ПМР N-аминоэтиленимина при разных температурах (вплоть до 135°), свидетельствующих о весьма медленной скорости инверсии гетероатома азота цикла, открыто ранее неизвестное явление конфигурационной устойчивости трехвалентного азота, прояв-

ляющееся в существовании стабильных инвертомеров.

5. Синтезирован и выделен стабильный транс- инвертомер I-амино-2-метилэтиленимина.

6. Показано, что окислительное превращение I-аминоэтиленимина проходит преимущественно с образованием продуктов гидразонной структуры: этилиденаминоэтиленимина, гидразона искусного альдегида. При использовании препаративной газо-жидкостной хроматографии, ИК-, ПМР-спектроскопии идентифицированы продукты окисления I-аминоэтиленимина. Предложен механизм их образования через гипотетический N-нитрен I-аминоэтиленимина.

7. Исследована реакция I-аминоэтиленимина с алифатическими ароматическими альдегидами и кетонами. Установлено, что гидразоны I-аминоэтиленимина изомеризуются в смешанные азины в результате раскрытия этилениминного цикла.

8. Впервые измерены инверсионные барьеры азота в гидразонах I-аминоэтиленимина (этилиденаминоэтиленимин - 19,9 ккал/моль, изопропилиденаминоэтиленимин - 21,0 ккал/моль, бензилиденаминоэтиленимин - 17,5 ккал/моль, п-нитробензилиденаминоэтиленимин - 16,1 ккал/моль)

9. В молекулах гидразонов I-аминоэтиленимина взаимодействие неподеленной электронной пары гетероатома азота с π -системой двойной связи C=N выражено слабее, чем в моно- и диалкилгидразонах. Обнаруживается зависимость степени p, π -сопряжения от природы заместителя у sp^2 -гибризованного углеродного атома.

10. Энергия p, π -взаимодействия в гидразонах I-аминоэтиленимина не превышает энергии взаимного отталкивания неподеленных электронных пар соседних атомов азота, и поэтому инверсия гетероатома азота медленная по ПМР-шкале. Тем не менее указанное взаимодействие заметно дестабилизирует пирамидальную устойчивость азота в этих молекулах по сравнению с I-аминоэтиленимином.

11. Своеобразие гибридизации гетероатома азота в молекулах гидразонов обуславливает различие поведения послед-

них в условиях аминотрильной перегруппировки. На примере аминотрильного расщепления этилиденаминоэтиленмина показано, что наряду с классическими продуктами указанной перегруппировки (амин и натрил) наблюдается образование 3-метил- Δ^2 -пиразолина. Последующее аминотрильное разложение кватернизированных гидразонных производных 1-аминотриленмина приводит в основном к образованию ацетонитрида и 1,3-диметил- Δ^2 -пиразолина

12. Исследовано строение гидразонов сернокислого эфира β -оксиэтилгидразина и превращение последних в условиях реакции циклизации по Венкеру.

Показано, что монофенилтио(изо)карбаминолпроизводные сернокислого эфира β -оксиэтилгидразина в условиях реакции Венкера циклизуются до 3-амино-2-фенилиминогидролидина-1,3. С карбонильными соединениями, хлорангидридами бензойной и бензосульфокислотами получен ряд его производных.

13. Установлено, что при взаимодействии 1-амино-, 1-амино-2-метилэтиленмина с бензосульфохлоридами как в присутствии протоноакцепторов, так и в отсутствие их наблюдается гетеролиз этиленминного цикла с образованием N-(β -хлорэтил)-N'-бензосульфонилгидразинов. При окислении N-(β -хлорэтил)-N'-бензосульфонилгидразинов образуются β -хлорэтил-азобензосульфидпроизводные.

14. Установлено, что при взаимодействии 2-аминометилэтиленмина с алифатическими альдегидами и кетонами образуются 1,5-дiazобидцикло /3.1.0/гексоны, являющиеся представителями нового класса соединений, формально принадлежащих к тетрагидропиридинам с эндоциклической связью, и состоящие из азиридинового и имидазолидинового циклов. Молекулы последних характеризуются повышенной конформационной устойчивостью и в случае несимметричного замещения в положении 2 могут существовать в эндо- и экзо-формах.

15. Разработана методика количественного определения сульфата β -оксиэтилгидразина и сернокислого эфира гидразинотанола в случае их совместного присутствия.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОТРАЖЕНО В ПУБЛИКАЦИЯХ

1. С.А.Гиллер, А.В.Еремеев, М.Ю.Лидак, В.А.Пестунович, ХГС, 1968, 815.
2. С.А.Гиллер, А.В.Еремеев, М.Ю.Лидак, В.А.Пестунович, ХГС, 1968, 819.
3. С.А.Гиллер, А.В.Еремеев, М.Ю.Лидак, ХГС, 1970, 3.
4. С.А.Гиллер, А.В.Еремеев, М.Ю.Лидак, В.А.Пестунович, ХГС, 1970, 8.
5. С.А.Гиллер, А.В.Еремеев, М.Ю.Лидак, ХГС, 1970, 472.
6. С.А.Гиллер, А.В.Еремеев, М.Ю.Лидак, В.А.Холодников, ХГС, 1970, 466.
7. С.А.Гиллер, А.В.Еремеев, М.Ю.Лидак, В.А.Пестунович, Э.Э.Лиопиньш, И.Я.Калвиньш, ХГС, 1971, 45.
8. С.А.Гиллер, А.В.Еремеев, М.Ю.Лидак, В.А.Холодников, ХГС, 1971, 607.
9. А.В.Еремеев, Тезисы конференции молодых ученых-химиков Прибалтийских республик и Белоруссии, посвященной 50-летию ВЛКСМ. Изд. "Зинатне", Рига, 1968, стр.48.
10. А.В.Еремеев, В.А.Пестунович, Ю.Ю.Понел. Тезисы конференции молодых ученых-химиков Прибалтийских республик и Белоруссии, посвященной 50-летию ВЛКСМ, изд. "Зинатне", Рига, 1968, стр.136.
11. С.А.Гиллер, А.В.Еремеев, М.Ю.Лидак. Тезисы I Всесоюзной конференции по химиотерапии рака, г.Рига, 7-10 октября 1968 (Современное состояние химиотерапии злокачественных опухолей, изд. "Зинатне", 1968, стр.175).
12. С.А.Гиллер, М.Ю.Лидак, Н.Сухова, А.В.Еремеев, заявка авт. свид. № 1327013/23-4.
13. С.А.Гиллер, А.В.Еремеев, М.Ю.Лидак, В.А.Холодников, ХГС, 1971 (в печати).
14. С.А.Гиллер, Р.Г.Костяновский, А.В.Еремеев, В.А.Пестунович, и др. Заявка на открытие "Конфигурационная устойчивость трехвалентного азота (в немостиковых структурах) от 7.IV.71г.

