

Ю. Б. Высоцкий, Б. И. Бузыкин<sup>а</sup>, В. С. БрянцевКВАНТОВОХИМИЧЕСКАЯ ТРАКТОВКА РЕАКЦИЙ  
ЦИКЛИЗАЦИИ И РЕЦИКЛИЗАЦИИ27\*. ЭЛЕКТРОЦИКЛИЗАЦИИ ФЕНИЛПРОИЗВОДНЫХ  
И БЕНЗОАННЕЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ТРИАЗАГЕКСА-  
1,3,5-ТРИЕНА И 1,2,4-ОКСАДИАЗАГЕКСА-1,3,5-ТРИЕНА

Проведен теоретический анализ конкурирующих реакций циклизации 1,2,4-триазагекса-1,3,5-триеновых и 1,2,4-оксадиазагекса-1,3,5-триеновых систем на примере С-(арилазо)иминов и С-нитрозоиминов, содержащих при аминном атоме азота ароматические или алифатические заместители, а также их бензаннелированных производных.

**Ключевые слова:** С-(арилазо)имины, 1,2,4-гексатриены, 1,4-дигидро-1,2,4-бензоксадиазин, 1,4-дигидро-1,2,4-бензотриазин, С-нитрозоимины, 1,2,4-оксадиаза-1,3,5-гексатриены, 1,2,4-оксадиазолы, 4-фенил- и 4-алкил-1,2,4-оксадиаза-1,3-бутадиены, 1-фенил- и 1-алкил-1,2,4-триаза-1,3-бутадиены, 1,2,4-триазол, формазаны, формазены, квантово-химический расчет, конкуренция реакций, перициклические реакции, полуэмпирические методы, сигматропия, электроциклизация.

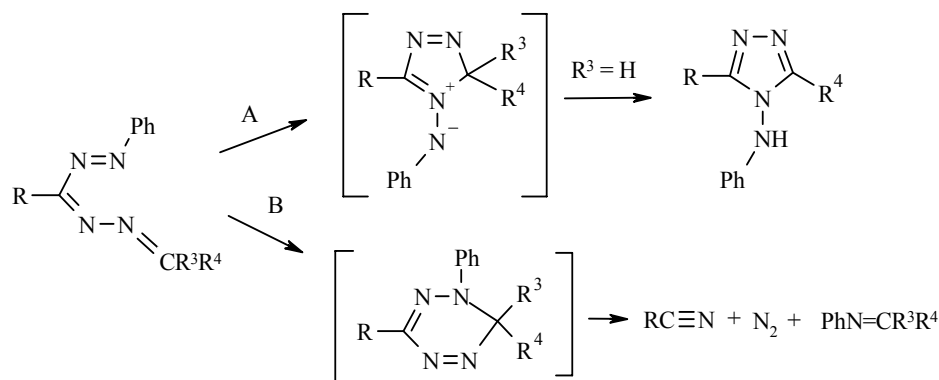
С-(Арилазо)имины  $\text{Ar-N=N-C(R}^1\text{)=N-R}^2$  **1**, С-(азагетарилазо)имины  $\text{Het-N=N-C(R}^1\text{)=N-R}^2$  и С-нитрозоимины  $\text{O=N-C(R}^1\text{)=N-R}^2$  **2** привлекают внимание химиков высокой активностью и способностью к разнообразным превращениям. Образование этих соединений иногда даже не удается зафиксировать, например, при окислении амидразонов и амидоксимов типа  $\text{R}^1\text{C(=N-NH-Ar)NH-R}^2$ ,  $\text{R}^1\text{C(=N-NH-Het)NH-R}^2$  и  $\text{R}^1\text{C(=N-OH)NH-R}^2$  [2–13]. В таких реакциях, в зависимости от природы заместителей при атоме азота амидной группы ( $\text{R}^2 = \text{Ph}$  или  $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{R}$ ), образуются либо производные 1,4-дигидро-1,2,4-бензотриазинов [2, 3] (соответственно, 1,4-дигидро-1,2,4-бензоксодиазинов [4, 5]), либо 1,2,4-триазолов [6–11] (соответственно, 1,2,4-оксадиазолы [12, 13]). Образование указанных соединений объясняется тем, что в ходе реакции азоимины **1** и нитрозоимины **2**, имеющие  $\text{R}^2 = \text{Ph}$ , претерпевают 1,6-электроциклизацию 1,2,4-триаза(1,2,4-оксадиаза)-1,3,5-гексатриеновых систем (фенильное кольцо как 5,6- $\pi$ -фрагмент гексатриеновой системы). В случае азоиминов **1** и нитрозоиминов **2**, имеющих  $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{R}$ , происходит 1,5-сигматропный сдвиг атома водорода с последующей 1,5-циклизацией по механизму нуклеофильного присоединения. В обоих случаях процесс завершается стадией окислительной ароматизации.

\* Сообщение 26 см. [1] (сообщение 2 из серии "Теоретический анализ конкурирующих направлений электроциклизации 3,4,6-триазаокта-1,3,5,7-тетраена", сообщение 1 см. [16].)

Для формазенов (1-арил-5-илиденформазанов, азоиминов **1** с  $\text{R}^2 = \text{N=CR}^3\text{R}^4$ )

характерна конкуренция 1,6- и 1,5-электроциклизаций. И в этих случаях природу образующихся продуктов определяют последующие перициклические процессы: 1,5-электроциклизация и последующий прототропный сдвиг для альдформазенов ( $R^4 = H$ , схема 1, путь А) и 1,6-электроциклизация и последующая ретро-[2+2+2]-циклизация для кетоформазенов ( $R^3$  и  $R^4 \neq H$ ) [14, 15] (схема 1, путь В).

Схема 1



Ранее были рассмотрены 1,6-электроциклизация 1,2,4-триаза-1,3,5-гексатриена и некоторые вопросы конкуренции процессов циклизации 1,2,4-триаза- и 1,3,4-триаза-1,3,5-гексатриеновых систем 3,4,6-триазаокта-1,3,5,7-тетраена [16]. Задачей настоящей работы является квантовохимический анализ влияния природы и положения заместителей (в том числе бензольных колец) в 4- $R^2$ -1,2,4-триаза- и 4- $R^2$ -1,2,4-оксадиаза-1,3-бутадиенах **1** и **2** на характер протекания перициклических процессов. В отличие от рассмотренных ранее триазагексатриенов, в этих соединениях одна из кратных связей входит в состав ароматической системы.

Формальным аппаратом для описания электроциклизаций может служить связанный вариант  $\pi$ -электронной теории возмущений МО ЛКАО ССП [17], в первом порядке которой индексом внутримолекулярного связывания является порядок связи между химически не связанными атомами  $P_{ik}^0(0)$ :

$$\Delta E = P_{ik}^0(0)\Delta\beta_{ik} \quad (1)$$

Величина  $P_{ik}^0(0)$  характеризует высоту потенциального барьера, а знак – стереоспецифичность реакции (при  $P_{ik}^0(0) > 0$  – реакция дисротаторная, а при  $P_{ik}^0(0) < 0$  – конротаторная).

Изменение электронного распределения под влиянием химического замещения, как и ранее [18], будем описывать по формуле:

$$P_{ik}(0) = P_{ik}^0(0) + \pi_{j,ik}\Delta\alpha_j \quad (2)$$

Наличие функциональных групп приводит к изменению скорости перегруппировки, определяемой величиной  $\Delta\alpha_j$ , характеризующей заместитель (их значения табулированы в [19]), и взаимными поляризуемостями  $\pi_{j,ik}$  между атомом  $j$  по месту введения функциональной группы и связью  $ik$ ,

по которой идет циклизация.

Перегруппировки C-(арилазо)иминов  $R^1C(N=N-Ar)=N-R^2$  **1** и C-нитрозоиминов  $R^1C(N=O)=N-R^2$  **2** обусловлены конкуренцией перциклических процессов, определяемых, в первую очередь, внутримолекулярным связыванием в гексатриеновых и бутадиеновых фрагментах, содержащих триаза- и оксодиазафрагменты. Поэтому объектами квантово-химического расчета являются следующие соединения:

<b>1a</b>	$Ph-N=N-C(Ph)=N-Ph$	<b>1f</b>	$Ph-N=N-C(Me)=N-Ph$
<b>1b</b>	$Ph-N=N-C(Ph)=NH$	<b>2a</b>	$O=N-CH=N-Ph$
<b>1c</b>	$Ph-N=N-CH=N-Ph$	<b>2b</b>	$O=N-C(Ph)=N-Ph$
<b>1d</b>	$HN=N-CH=N-Ph$	<b>3a</b>	$Ph-N=N-Py^2$
<b>1e</b>	$Ph-N=N-CH=NH$	<b>3b</b>	$Ph-N=N-Qu^2$

$Py^2$  = пиридин-2-ил,  $Qu^2$  = хиолин-2-ил.

На схеме 2 для удобства обсуждения и представления табличных данных приведена нумерация атомов в условно-обобщенных структурах (**I–VI**) исследуемых в работе соединений. Нумерация атомов в этих структурах соответствует номенклатуре ИЮПАК только для триаза-(оксодиаза)бутадиенового фрагмента, нумерация атомов в заместителях – произвольная. Например, при  $X = N$  структура **I** соответствует  $E_{1,2}Z_{2,3}Z_{3,4}$ - ( $E_{N=N}Z_{N-C}Z_{C=N}$ )-изомерам соединений **1a–f**; **II** –  $E_{1,2}E_{2,3}E_{3,4}$ -изомеру азоимина **1a**; **III** –  $Z_{1,2}Z_{2,3}E_{3,4}$ -изомеру азоимина **1a**.

Подчеркнем, что с используемой параметризацией ранее были рассчитаны электрические, диамагнитные и спектральные характеристики ряда пяти- и шестичленных гетероциклов (см. например [20]), описаны термические перегруппировки ряда аннелированных гексатриенов и полиенов [21, 22], дана квантово-химическая трактовка реакций Коста–Сагитуллина [23, 24], Элбса [25, 26] и др.

Как и в случае полиенов [21, 22],  $P_{ik}^0(0)$  дальних порядков связей в соединениях **1–3** принимают большие положительные значения только для тех пар атомов, которые отвечают образованию шестичленных циклов (табл. 1). Так, например, для 1,4-дифенил-1,2,4-триазабутадиена (**1c**)  $P_{1,2a}(0) = 0.1125$ ,  $P_{4,2b}(0) = 0.1101$ . В то же время вероятность образования пятичленных циклов практически равна нулю:  $P_{3,6b}(0) = -0.0094$ ;  $P_{2,6a}(0) = -0.0160$ , хотя существует потенциальная возможность 1,4-электроциклизации по конротаторному механизму:  $P_{2,2b}(0) = -0.2078$ ;  $P_{3,2a}(0) = -0.2275$ . При переходе к  $Z_{2,3}Z_{3,4}$ -изомерам (схема 2, **I**,  $X = N$ ,  $O$ ) соответствующие значения дальних порядков связей еще больше увеличиваются, т. е. для 1,6-циклизации такая геометрия не только предпочтительна стерически, но и более выгодна энергетически. В этой связи, в табл. 1 приведены дальние порядки связей, а в табл. 2 – взаимные поляризуемости  $\pi_{j,ik}$  исследуемых систем в конформациях, представленных на схеме 2. При этом значения  $P_{ij}(0)$  соответствуют плоской идеальной геометрии с наименьшим физическим расстоянием между положениями  $i$  и  $j$ , по которым происходит циклизация. Например, данные, отвечающие 1,2а-циклизации соответствуют структуре **I** ( $Z_{2,3}Z_{3,4}$ -изомера) на схеме 2. В противоположность этому при описании 4,2b(4,6b)-циклизации использовалась плоская конформация  $Z_{1,2}Z_{2,3}E_{3,4}$ -

изомера (структура **III** на схеме 2). Это отвечает тому, что в этих двух случаях происходит 1,6-электроциклизация с участием атомов углерода различных фенильных заместителей.

В этой связи рассмотрим сначала роль фенильных циклов, которые в 1,2,4-триаза- (соединениях **1a–f**) и 1,2,4-оксадиазабута-1,3-диенах (соединениях **2a,b**) выступают как заместители и как конкурирующие  $\pi$ -фрагменты триаза(оксадиаза)гексатриеновых систем. Из сравнения дальних порядков связей незамещенного в положении 3 азоимина **1c** ( $R = H$ ) видно (см. табл. 1), что путь *a* ( $P_{1,2a} = 0.1395$ , циклизация его в форме  $E_{1,2}Z_{2,3}Z_{3,4}$ -изомера **5c**) несколько предпочтительнее пути *b* ( $P_{4,2b} = 0.1375$ , циклизация его же в форме  $Z_{1,2}Z_{2,3}E_{3,4}$ -изомера **9c**) (схемы 2 и 3). Введение в положение 3 метильной (соединение **1f**) или фенильной группы (соединение **1a**) уменьшает как  $P_{1,2a}$ , так и  $P_{4,2b}$ , однако не меняет сделанного вывода, что и в этих случаях 1,2a-циклизация предпочтительнее 4,2b-циклизации. Замена фенилазогруппы на нитрозогруппу (т. е. переход к соединениям **2a** и **2b**) приводит к заметному увеличению дальнего порядка связи  $P_{1,2a}$ , ответственного за прохождение 1,6-циклизации (для **2a**  $P_{1,2a} = 0.1877$  и для **2b**  $P_{1,2a} = 0.1770$ ). Напротив, если иминная группа является фрагментом пиридинового (соединение **3a**) или хинолинового ядра (соединение **3b**), происходит существенное падение соответствующих дальних порядков связей (см. структуры **IV** и **V** схемы 2, табл. 1). Поэтому 1,6-электроциклизация 2-(арилазо)азациклов должна быть затруднена не только при участии иминофрагмента гетероцикла, но и по альтернативному варианту (путь *b* схемы 3), что экспериментально подтверждается термической стабильностью 2-(арилазо)азациклов.

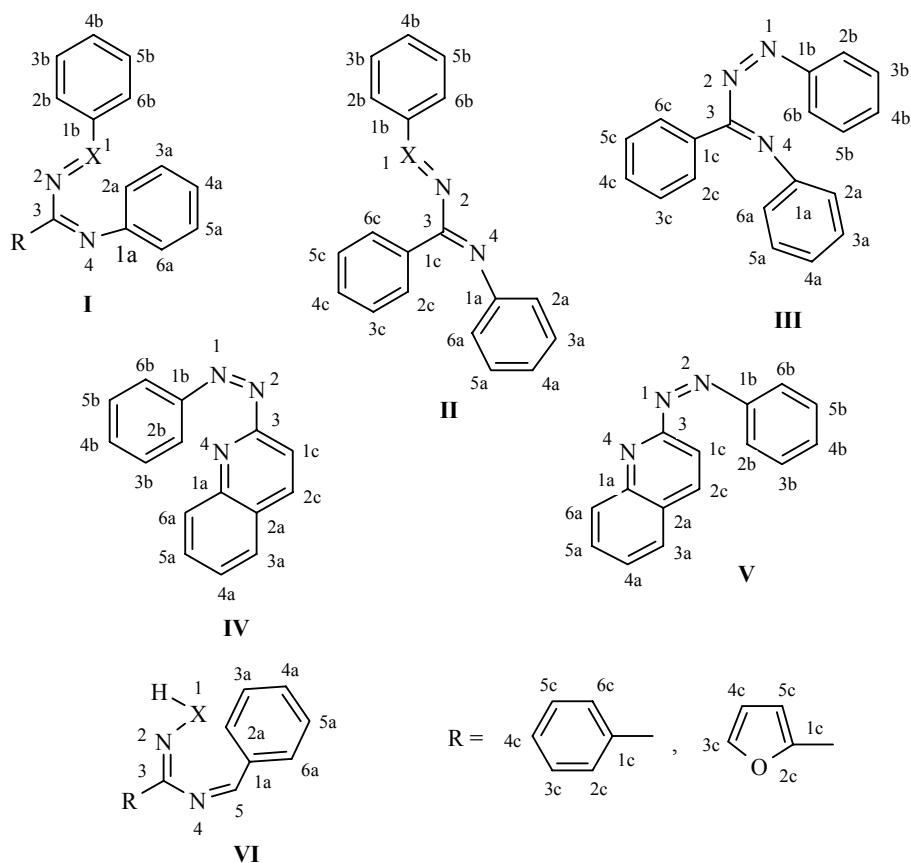
Следует подчеркнуть, что, согласно расчетам, в  $(Z_{N=N}Z_{N=C3})$ -2-(фенилазо)пиридине **3a** предпочтительнее циклизация по связи C–C (по положениям 1c и 2b), а не с участием иминофрагмента гетероцикла ( $P_{1c,2b} = 0.0873 > P_{4,2b} = 0.0811$ ). Тогда как бензаннелирование его по связи 1a–2a

Т а б л и ц а 1

Дальние порядки связей фенилзамещенных  
1,2,4-триаза- и 1-окса-2,4-диазабута-1,3-диенов

Соединение	Связь $i,j$	$P_{i,j}(0)$	Соединение	Связь $i,j$	$P_{i,j}(0)$
<b>1a</b>	1, 2a	0.1309	<b>2a</b>	1, 2a	0.1877
	4, 2b	0.1276		<b>2b</b>	1, 2a
<b>1b</b>	4, 2b	0.1399	<b>14</b>		1, 5
<b>1c</b>	1, 2a	0.1395	<b>15</b>	3, 6b	0.1018
	4, 2b	0.1375		1, 5	0.1068
<b>1d</b>	1, 2a	0.1500	<b>16</b>	1, 5	0.1412
<b>1e</b>	4, 2b	0.1478	<b>17</b>	2, 2a	0.1477
				1, 5	0.0983
<b>3a</b>	1c, 2b	0.0873	<b>18</b>	2, 2a	0.1513
	4, 2b	0.0811		1, 5	0.0936
<b>3b</b>	1c, 2b	0.0693		2, 2a	0.1482
	4, 2b	0.0984			

Схема 2



Используемая в расчетах нумерация атомов в соединениях **1–3**, **14–18**.

(Для примера при X = N на схеме изображены: **I** –  $E_{1,2}Z_{2,3}Z_{3,4}$ -изомеры соединений **1a–f**;  
**II** –  $E_{1,2}E_{2,3}E_{3,4}$ -изомер азоимина **1a**; **III** –  $Z_{1,2}Z_{2,3}E_{3,4}$ -изомер азоимина **1a**)

(см. структуры **IV**, **V** схемы 2) приводит к обратному порядку следования значений  $P_{i,k}$  ( $P_{4,2b} = 0.0984 > P_{1c,2b} = 0.0693$ ) и циклизация по связи C–N становится более предпочтительной. В любом случае, дальние порядки связей невелики и реакцию необходимо активировать путем введения заместителей, изменяющих нужным образом заряды на атомах цикла. Отметим, что в рассматриваемых соединениях имеются также достаточно большие (0.0291) порядки связи  $P_{2,4b}$  и  $P_{3,4a}$ , однако для осуществления электроциклизации в этом случае необходим разрыв одной из связей C–C кольца, что в условиях эксперимента маловероятно.

Переходя к вопросу о влиянии заместителей на скорость и направление циклизации, подчеркнем, что в дальнейшем будет идти речь исключительно об индукционных электронных эффектах, описываемых взаимными поляризуемостями атом–связь (см. табл. 2). При этом не будут учитываться стерические эффекты, которые не могут быть описаны в рамках используемого приближения, и эффекты взаимодействия нескольких заместителей между собой, требующие привлечения второго порядка теории возмущений.

Т а б л и ц а 2

Взаимные поляризуемости атом–образующая связь ( $-10^{-2} \text{ЭВ}^{-1}$ ) в фенилзамещенных 1,2,4-триазабута-1,3-диенов и их 1-оксоаналогов (см. схему 1)

Атом*	Связь												
	1, 2a	4, 2b	4, 2b	1, 2a	4, 2b	1, 2a	4, 2b	4, 2b	1c, 2b	4, 2b	1c, 2b	1, 2a	1, 2a
	1a		1b	1c		1d	1e	3a		3b		2a	2b
3	–	–	–	0.154	0.268	0.116	0.425	–	–	–	–	–0.135	–
1	–	–	–	–	–	0.635	0.211	–	–	–	–	–	–
4			–0.572										
1a								0.280	–				
2a		–0.079			–0.038			–0.038	0.220				
6a	0.056	–0.017		0.088	0.001	0.136			0.001	–0.011	0.010	0.282	0.228
3a	–0.033	–0.025		–0.027	–0.013	0.009				0.005	–0.016	–0.016	–0.027
5a	–0.099	0.002		–0.107	0.001	–0.110				0.046	–0.050	–0.231	–0.214
4a	–0.135	–0.045		–0.116	–0.018	–0.067				–0.021	0.005	0.009	–0.029
2b	0.100			0.110									
6b	0.183	0.159	0.185	0.188	0.182		0.211	0.078	0.047	0.103	0.037		
3b	–0.001	0.047	0.046	0.002	0.051		0.054	0.009	0.053	0.019	0.047		
5b	0.031	0.126	–0.158	0.032	–0.128		–0.155	–0.068	–0.013	–0.090	–0.008		
4b	0.126	0.052	0.058	0.135	0.058		0.072	0.002	0.027	0.013	0.029		
1c									0.038		0.038		
2c	0.091	0.111	0.127					0.098	–0.121	0.160	–0.197		0.085
6c	0.003	0.030	0.047										–0.052
3c	0.017	0.018	0.012										0.048
5c	–0.009	–0.008	–0.009										0.011
4c	0.043	0.059	0.066										0.069

\* Положение замещения.

Т а б л и ц а 3

Поляризуемости атом–образующая связь ( $-10^{-2} \text{ЭВ}^{-1}$ ) N-илиденгидразонов и N-илиденоксимов 14–18

Атом*	Связь								
	1, 5	3, 6b	1, 5	1, 5	2, 2a	1, 5	2, 2a	1, 5	2, 2a
	14		15	16		17		18	
3	0.576		0.238	0.487	0.174	0.195	0.234		
5	1.931	0.303	0.933						
2a				0.304		0.137		0.137	
6a				0.182	0.188	0.093	0.155	0.092	0.124
3a				0.057	0.053	0.008	0.007	0.007	-0.044
5a				0.004	-0.115	-0.009	-0.119	-0.010	-0.140
4a				0.225	0.110	0.080	0.119	0.079	0.196
2b	-0.562	-0.313		-0.529	0.009				
6b	-0.553			-0.547	-0.003				
3b или 3c	-0.040	0.032		-0.042	-0.018			0.025	0.051
5b или 5c	-0.039	-0.137		-0.052	-0.011			0.076	0.012
4b или 4c	-0.453	-0.192		-0.454	-0.022			0.006	-0.001

\* Положение замещения

Как видно из значений взаимных поляризуемостей  $\pi_{j, ik}$ , представленных в табл. 2, 1,6-циклизация арилазоиминов типа **1** с участием атома азота азогруппы и фенильного кольца при иминной группе (путь *a* на схеме 3) должна заметно активизироваться при введении в положения 4а и 5а этого кольца (схема 2) донорных заместителей, дезактивироваться – при введении этих заместителей в положение 6а и быть мало чувствительной к замещению в положение 3а. Эффекты для акцепторных заместителей противоположны.

Отметим, что неэквивалентность двух *мета*-положений 3а и 5а (фенильного кольца в структуре **1** (схема 2), примыкающего к иминной группе и имеющего в одном из этих положений заместитель) должна приводить при циклизации арилазоиминов типа **1** к преимущественному образованию 3а-изомеров с донорными заместителями и 5а-изомеров с акцепторными (без учета стерических факторов). Дезактивируют реакцию циклизации донорные заместители в положении 3 и заместители в фенилазофрагменте, если они находятся в *орто*- и *пара*-положениях фенильной группы, и практически не влияют на нее, если они находятся в *мета*-положении. Электроноакцепторные заместители в указанных положениях действуют в противоположном направлении.

Расчет показывает, что активировать реакцию циклизации по альтернативному пути *b* (схема 3) можно, например, путем введения донорных заместителей в положение 5b (ускоряющих реакцию по пути *b*) и акцепторных в 4а (более сильно замедляющих реакцию по пути *a*).

Однако в последнем случае следует иметь в виду, что выход фенильных групп из плоскости молекулы (в табл. 2 приведены значения  $\pi_{j, ik}$ , соответствующие плоской геометрии), как правило, приводит к некоторому уменьшению (по модулю) значений  $\pi_{j, ik}$ , относящихся к этому кольцу.

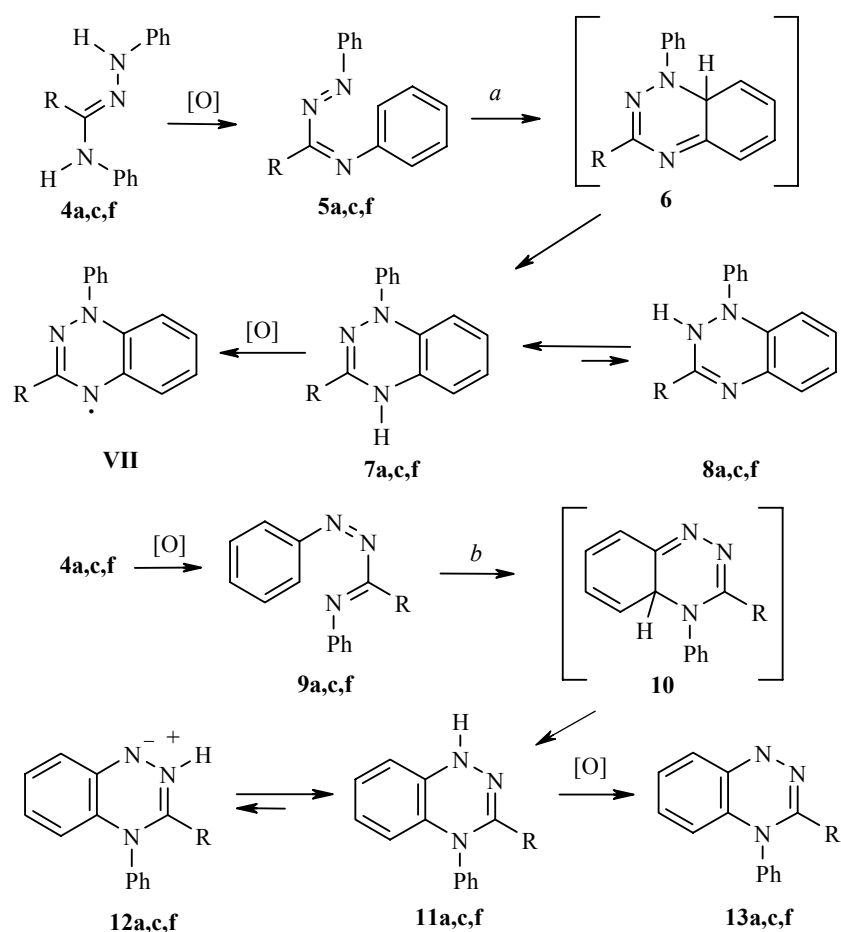
Отметим, что для *С*-нитрозоиминов **2a, b** можно несколько эффективнее изменить скорость циклизации по сравнению с азоимидами, если ввести заместители в положения 5а и 6а (нумерацию атомов см. на схеме 2) *N*-фенильного кольца. Наиболее существенное, на наш взгляд, отличие касается положения 3 нитрозоиминов **2**, в котором донорные заместители (например, группа  $\text{CH}_3$ ) ускоряют 1,2а-циклизацию, а в арилазоимидах – замедляют.

Для возможности осуществления 1,6-электроциклизации гетерилазо-соединений **3a** и **3b** с участием атома *N* в цикле реакцию необходимо активизировать акцепторными заместителями в положениях 1а (наиболее эффективно), 2с, 6b и донорными в положении 5b (схема 2). При этом следует учитывать, что донорные заместители в положениях 1а и 2с, затрудняющие этот процесс, облегчают 1,6-электроциклизацию соединений **3a** и **3b** с образованием связи углерод–углерод (1с–2b-циклизация). Заметим, что заместители в бензольном кольце хинолинового фрагмента практически не влияют на дальние порядки связей  $P_{4,2b}$  и  $P_{1c,2b}$ .

Поскольку дальние порядки связей характеризуют высоту потенциального барьера циклизации [16, 21, 22], то в качестве индексов реакционной способности их уместно использовать при кинетическом контроле реакции. В том же случае, когда барьер реакции невысок, определяющую роль в выборе основного пути реакции играют энерге-

Схема 3





a R = Ph, c R = H, f R = Me

Конкуренция 1,2,4-триаза- (путь *a*) и 1,3,4-триазагексатриеновых систем (путь *b*) в электроциклических реакциях 1,4-дифенил-3-*R*-1,2,4-триазабутадиенов **1a,c,f** (**5a,c,f**; **9a,c,f**)

тические характеристики продуктов. С целью проверки обеих возможностей нами рассчитаны энергии сопряжения ( $E$ ) соединений **7**, **11** – продуктов 1,6-электроциклизации дифенилтриазабутадиена (**1c**  $E_7 = 759.06$  и  $E_{11} = 756.47$  ккал/моль), а также их менее устойчивых Н-таутомеров **8** и **12** ( $E_8 = 748.71$  и  $E_{12} = 729.52$  ккал/моль). Следовательно, и при термодинамическом контроле реакции направление *a* на схеме 3 имеет некоторое преимущество перед направлением *b*.

Обращает на себя внимание то, что в результате циклизации соединения **1c** (имеет две формы **5c** и **9c**) образуется антиароматическое дигидротриазинное кольцо (соединения **6** и **10**). Легкость протекания рассматриваемого процесса, возможно, зависит от степени антиароматичности

образующегося цикла или молекулы в целом. Располагая эти соединения в ряд по  $\pi$ -электронной диамагнитной восприимчивости  $\chi^\pi$  и наведенным  $\pi$ -электронным кольцевым токам  $I$  гетерокольца (являющимся магнитными критериями ароматичности–антиароматичности [27]), получаем:

$$\chi^\pi_8 = 38.10 (I = -0.441) > \chi^\pi_7 = 29.24 (I = -0.646) > \chi^\pi_{11} = 28.67 (I = -0.670) > \chi^\pi_{12} = -39.48 (I = -2.158).$$

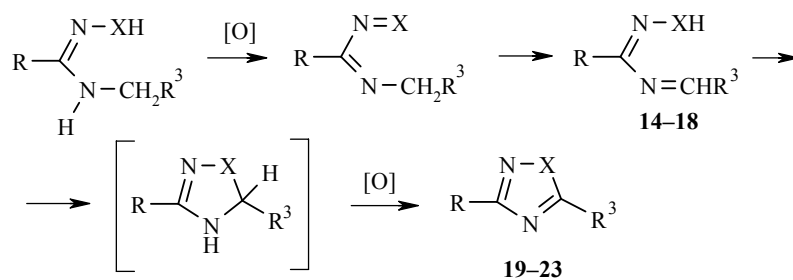
Если по энергии сопряжения (см. выше) наиболее энергетически выгодна структура **7**, а наименее **12**, то по магнитным критериям в противоречие эксперименту наиболее устойчивой должна бы быть структура **8**. Это отличие вызвано тем, что вследствие малости порядка связи N–N ( $P_{N-N} = 0.0450$ ) структура **8** обладает пониженной антиароматичностью дигидротриазинового ядра. Эти данные иллюстрируют то обстоятельство, что при описании термодинамической стабильности необходимо с осторожностью использовать магнитные критерии ароматичности. Значения кольцевых токов скорее связаны с ароматизацией соединений **7**, **8** и **11**, **12** путем дегидрирования: чем токи более паратропны, тем дегидрирование будет идти легче.

Отметим, что еще одной возможностью выхода из антиароматического состояния является гомолитический разрыв связи N–N и образование ароматического сверхстабильного радикала **VII** (этот радикал хранится без изменений уже более 33 лет). О его стабильности свидетельствуют возросшие по сравнению с дигидропроизводными **7**, **8** и **11**, **12** значения диамагнитных восприимчивостей  $\chi^\pi_{16} = 62.85$  и наведенных кольцевых токов в бензольном кольце ( $I = 0.842$ ) этого радикала, а также ставшие положительными значения токов в гетероядре ( $I = 0.253$ ). О легкости окисления дигидротриазинов **7** и **8** в радикал **VII** или гомолитического разрыва связи N–N также можно судить по разности энергий сопряжения этих систем, которая приблизительно на 32 ккал/моль больше, чем для аналогичного процесса с участием молекулы пиррола (превращение пиррола в радикал пирролил).

Характер перициклического процесса в 4-R-1,2,4-триазабутадиенах и 4-R-1-окса-2,4-дизабутадиенах резко изменяется, если вместо фенильного заместителя ввести  $R = CH_2R^1$ . При этом вместо 1,6-циклизации в этих соединениях происходит 1,5-прототропный сдвиг с последующим образованием 1,2,4-триазолов или 1,2,4-оксадиазолов [6–13, 28] (схема 4).

Для описания реакций, представленных на схеме 4, вначале оценим относительную C–H-кислотность группы  $CH_2$  в образующихся после прототропного сдвига соединениях **14–18**, по методике, использованной нами при описании перегруппировки Коста–Сагитуллина [23, 24], реакций Элбса [25, 26] и др. При этом для оценки кислотности используются остаточные  $\pi$ -электронные заряды на атоме углерода метиленового звена и на атомах углерода иминной группы. Так, из сравнения заряда на атоме углерода иминной группы в соединениях **14** ( $q_5 = 0.183$ ), **15** ( $q_5 = 0.200$ ), **16** ( $q_5 = 0.155$ ), **17** ( $q_5 = 0.170$ ), **18** ( $q_5 = 0.176$ ) с зарядами на метиленовых группах ангидрооснований [23, 24] ( $q = -0.18 - -0.27$ ) и диенолов [25, 26] ( $q = -0.09 - 0.13$ ) можно сделать

Схема 4



**14, 19** X = NPh, R = R<sup>3</sup> = H; **15, 20** X = O, R = R<sup>3</sup> = H; **16, 21** X = NPh, R = H, R<sup>3</sup> = Ph;  
**17, 22** X = O, R = H, R<sup>3</sup> = Ph; **18, 23** X = O, R = фуран-2-ил, R<sup>3</sup> = Ph

вывод, что последние обладают существенно меньшей C–H кислотностью, чем 4-алкильные аналоги азоиминов **1b**, **1e**. Поэтому равновесия азоимин–илиденамидазона и нитрозоимин–илиденоксида (схема 4) должны быть сильно смещены вправо (тем больше, чем больше остаточный π-электронный заряд на фрагменте CH<sub>2</sub>), что и наблюдается экспериментально [6–9, 12, 13]. Метильные группы в положении 3 существенно не влияют на величину заряда на группе CH<sub>2</sub>.

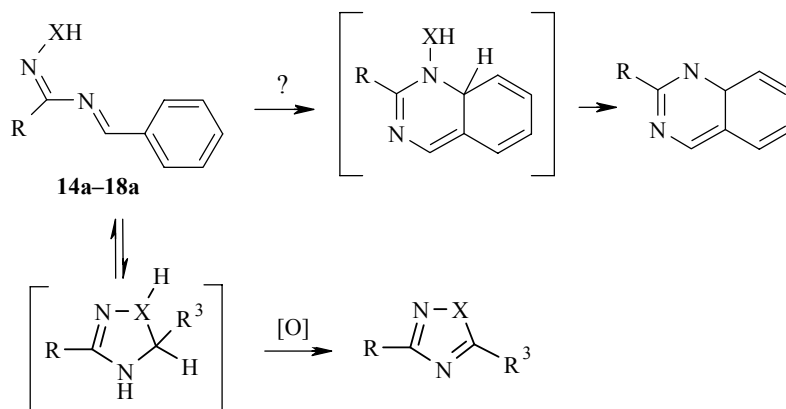
Отметим также, что направление переноса протона 1–5 хорошо соответствует наличию гетероатома с максимальным отрицательным π-электронным зарядом. Продемонстрируем это на примере зарядового распределения E<sub>1,2</sub>E<sub>2,3</sub>E<sub>3,4</sub>-изомеров 4-метилированных аналогов соответствующих гетеродиенов: 4-метил-1-фенил-1,2,4-триаза-1,3-бутадиен: q<sub>N1</sub> = –0.074; q<sub>N2</sub> = –0.046; q<sub>N4</sub> = 0.248; 4-метил-1,3-дифенил-1,2,4-триаза-1,3-бутадиен: q<sub>N1</sub> = –0.064; q<sub>N2</sub> = –0.052; q<sub>N4</sub> = 0.266 и 4-метил-1,2,4-оксадиаза-1,3-бутадиен: q<sub>O1</sub> = –0.153; q<sub>N2</sub> = 0.005; q<sub>N4</sub> = 0.284. Анализируя приведенные данные можно сделать вывод, что во всех этих случаях протон переносится на первый атом тригетеробутадиеновой системы (атом азота или кислорода), что отвечает [1,5]-прототропному сдвигу.

Напротив, 1,5-сигматропный сдвиг в 1,3-диметил-4-фенил-1,2,4-триазабута-1,3-диене CH<sub>3</sub>–N=N–C(CH<sub>3</sub>)=N–Ph (прототропный процесс с участием метильной группы в положении 1 и атома N<sub>(4)</sub>), судя по величине заряда на метиленовом атоме углерода в конечном CH<sub>2</sub>=N–N=C(CH<sub>3</sub>)–NH–Ph (q<sub>1</sub> = 0.037 без учета и q<sub>1</sub> = –0.140 с учетом влияния группы 3–CH<sub>3</sub>), не должен осуществляться с такой легкостью.

Как следует из значений дальних порядков связей гетеродиенов **14–18**, наибольшие из которых представлены в табл. 1 (нумерацию атомов см. на структуре **VI** схемы 2), внутримолекулярное связывание 1–5 с последующим образованием триазолов (оксадиазолов) для соединений **16–18** не является единственно возможным, хотя геометрия таутомеризующихся илиденамидазонов и илиденоксинов благоприятствует этому (поляризуемости атом–образующая связь приведены в табл. 3). Имеется довольно большой дальний порядок связи между атомом азота в положении 2 и орто-положением фенильного кольца, связанного с иминной группой. В таких случаях после образования новой связи N–C в циклическом продукте должен существенно падать порядок связи X–N (уменьшаться энергия этих связей), тем самым способствуя элиминированию воды, при X = O, или анилина, при X = NPh, и образованию

производных хиназолина (схема 5).

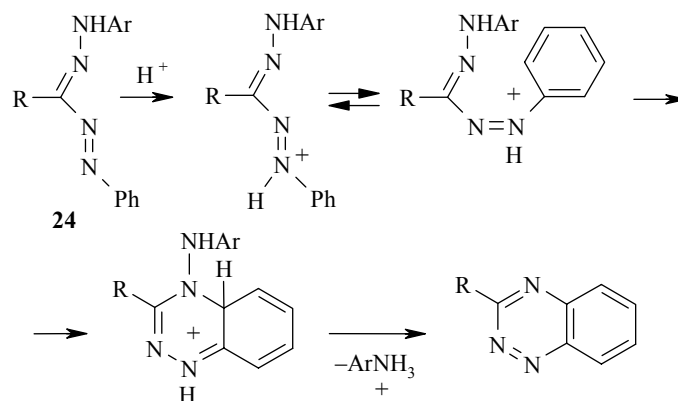
Схема 5



Экспериментальных фактов, свидетельствующих о протекании таких циклизаций, нам найти не удалось. По-видимому, окисление циклических таутомеров соединений **14a–18a** более конкурентноспособно, и для получения производных хиназолина необходимо использовать бензилиденамидоксимы и бензилиденамидразоны, замещенные по атому X (не XH, а XR, R = Alk, Ar, Az, Ts и т. д.) или арилиденамидоксимы и арилиденамидразоны с соответствующими заместителями в фенильном кольце арилиденового фрагмента. В этой связи укажем, что заместители, способствующие циклизации по положениям 2,2a и тормозящие циклизацию по положениям 1,5, должны быть такие: донорные в положении 5a и акцепторные в положениях 2b и 4b (см. табл. 3).

Реакция, подобная выше обсуждаемой схеме образования производных хиназолина, наблюдается для формазанов **24**, которые можно рассматривать как 4-азааналоги соединения **16** [28]. В кислой среде из формазанов получают производные 1,2,4-бензотриазина. По-видимому, протонирование азогруппы в формазановом фрагменте облегчает *E-Z*-изомеризацию этого фрагмента, что и способствует 1,6-гетероциклизации обсуждаемого типа (схема 6).

Схема 6



Таким образом, развитый ранее подход к квантово-химической трактовке реакций циклизации и рециклизации молекул с сопряженными связями хорошо описывает конкурентные электроциклизации произ-

водных 1,2,4-триазагекса-1,3,5-триена и 1,2,4-оксадиазагекса-1,3,5-триена, в которых двойная связь 5–6 включена в ароматическую систему.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. Б. Высоцкий, В. С. Брянцев, *ЖОрХ*, **38**, 1588 (2002).
2. F. A. Neugebauer, I. Umminger, *Chem. Ber.*, **113**, 1205 (1980).
3. R. Fusko, A. Morchesino, F. Sannicolo, *J. Heterocyclic Chem.*, **23**, 1795 (1986).
4. G. W. Kirby, *Chem. Soc. Rev.*, **1**, 1 (1977).
5. Th. L. Gilchrist, C. J. Harris, J. Moody, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 486 (1974).
6. D. E. Jockman, *J. Heterocyclic Chem.*, **27**, 1053 (1990).
7. Б. И. Бузыкин, З. А. Бредихина, Н. Г. Газетдинова, *ЖОХ*, **16**, 1034 (1991).
8. Б. И. Бузыкин, З. А. Бредихина, М. П. Соколов, Н. Г. Газетдинова, *ЖОХ*, **62**, 551 (1992).
9. B. I. Buzykin, Z. A. Bredikhina, *Synthesis*, 59 (1993).
10. K. Paulvannan, T. Chen, R. Hale, *Tetrahedron*, **56**, 8071 (2000).
11. K. Paulvannan, R. Hale, D. Sedehi, T. Chen, *Tetrahedron*, **57**, 9677 (2001).
12. Б. И. Бузыкин, О. А. Харитонова, *ЖОХ*, **63**, 2635 (1993).
13. Б. И. Бузыкин, Л. П. Сысоева, *ЖОХ*, **66**, 512 (1996).
14. Б. И. Бузыкин, Г. Д. Лежнина, Ю. П. Китаев, *ЖОрХ*, **11**, 848 (1975).
15. Б. И. Бузыкин, Г. Д. Лежнина, Ю. П. Китаев, *ЖОрХ*, **11**, 1078 (1975).
16. В. В. Зверев, Б. И. Бузыкин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1459 (1995).
17. K. Fukui, H. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 2116 (1966).
18. В. Н. Вошула, Ю. Б. Высоцкий, В. И. Серая, Н. Т. Новикова, Р. Я. Муший, В. И. Дуленко, *ХТС*, 1623 (1990).
19. Ю. Б. Высоцкий, *Теорет. и эксперим. химия*, **17**, 469 (1981).
20. Ю. Б. Высоцкий, *Журн. структур. химии*, **19**, 605 (1978).
21. Ю. Б. Высоцкий, Я. В. Зайковская, И. Н. Солонский, Н. П. Иваницын, *ЖОрХ*, **31**, 732 (1995).
22. Ю. Б. Высоцкий, Я. В. Зайковская, *ЖОрХ*, **35**, 1464 (1999).
23. Ю. Б. Высоцкий, Б. П. Земский, Т. В. Ступникова, Р. С. Сагитуллин, А. Н. Кост, О. П. Швайка, *ХТС*, 1496 (1979).
24. Ю. Б. Высоцкий, Б. П. Земский, Т. В. Ступникова, Р. С. Сагитуллин, *ХТС*, 381 (1980).
25. Ю. Б. Высоцкий, Я. В. Зайковская, О. И. Качурин, В. И. Братчун, *ЖОрХ*, **29**, 957 (1993).
26. Ю. Б. Высоцкий, Я. В. Зайковская, О. И. Качурин, В. И. Братчун, *ЖОрХ*, **29**, 964 (1993).
27. Ю. Б. Высоцкий, Н. А. Ковач, О. П. Швайка, *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **3** (1980).
28. Б. И. Бузыкин, Г. Н. Липунова, Л. П. Сысоева, Л. И. Русинова, *Формазаны*, М., Наука. 1992, с. 208.

Донбасская государственная академия  
строительства и архитектуры,  
86123 Макеевка, Украина,  
e-mail: yu@vysot.dn.ua

Поступило в редакцию 15.07.2002

<sup>a</sup>Институт органической и физической химии  
им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра  
РАН, 420088 Казань  
e-mail: buz@iopc.knc.ru