

УДК 547–304.4

## СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИХЛОРДИАЗАДИЕНОВ НА ОСНОВЕ 4-МЕТОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДА

© 2020 г. Н. Г. Шихалиев<sup>a, \*</sup>, У. Ф. Аскерова<sup>a</sup>, С. Г. Мухтарова<sup>a</sup>, А. А. Ниязова<sup>a</sup>,  
А. М. Магеррамов<sup>a</sup>, П. В. Дороватовский<sup>b</sup>, В. Н. Хрусталеv<sup>c, d, \*\*</sup>, В. Г. Ненайденко<sup>e, \*\*\*</sup>

<sup>a</sup> Бакинский государственный университет, 1148, Республика Азербайджан, г. Баку, ул. З. Халилова 23  
\*e-mail: namiqst@gmail.com

<sup>b</sup> Национальный исследовательский центр «Курчатowski институт»,  
123182, Россия, г. Москва, ул. Академика Курчатова 1

<sup>c</sup> ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов», 117198, Россия, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая 6  
\*\*e-mail: vnkhrustalev@gmail.com

<sup>d</sup> ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН», 119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр. 47

<sup>e</sup> ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»,  
119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы 1  
\*\*\*e-mail: nenajdenko@gmail.com

Поступила в редакцию 02 сентября 2019 г.  
После доработки 14 октября 2019 г.  
Принята к публикации 20 декабря 2019 г.

Изучено превращение *N*-замещенных гидразонов 4-метоксибензальдегида в соответствующие 1,2-диазабута-1,3-диены под действием четыреххлористого углерода в присутствии хлорида меди(I). Показано, что в реакцию могут быть вовлечены гидразоны различной природы, содержащие в гидразинном фрагменте как донорные, так и акцепторные заместители. На основе производного 3,5-бистрифторметилфенил гидразина получены дополнительные подтверждения радикального механизма данного превращения. Особенности строения некоторых из полученных продуктов изучены с помощью РСА.

**Ключевые слова:** каталитическое олефинирование, диазабутадиены, гидразон.

**DOI:** 10.31857/S0514749220020019

Недавно мы показали, что катализируемая солями меди реакция с гидразонами носит общий характер и в нее также могут быть вовлечены не только *N*-незамещенные гидразоны [1–10], но и производные, содержащие заместитель на атоме азота. В результате нами разработана новая реакция образования углерод-углеродных связей *N*-монозамещенных гидразонов с полигалогеналканами с образованием 1,2-диазабута-1,3-диенов [11]. Это высокоэффективное превращение, катализируемое медью, имеет широкие синтетические возможности. Следует отметить, что получаемые этим методом диазадиены представляют собой очень интересный класс соединений, обладающий богатым синтетическим потенциалом (схема 1) [12–17].

Данное исследование направлено на расширение понимания механизма данного превращения. Мы сфокусировались на синтезе производных 4-метоксибензальдегида в качестве альдегидной компоненты превращения. Наше предположение состояло в том, что наличие сильно донорного заместителя может повышать электронную плотность на карбонильном атоме гидразона, влияя на протекание реакции. Первоначально нами была получена серия гидразонов данного альдегида с варьированием заместителей в гидразинной части (схема 2). Затем данные субстраты были вовлечены в реакцию с четыреххлористым углеродом в присутствии хлорида меди(I) как катализатора. Таким образом нам удалось получить серию ранее неописанных дихлордиазадиенов с выходами до 80%.

Схема 1.

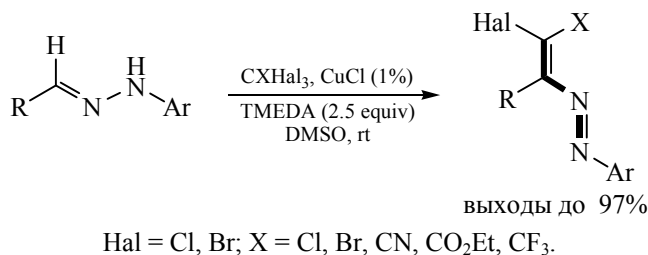
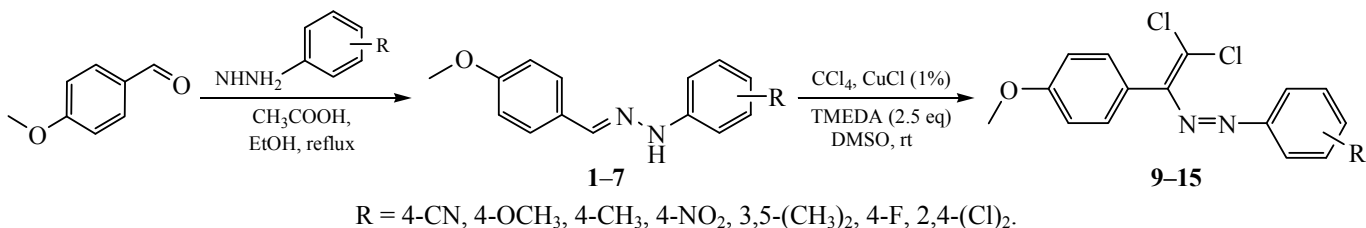


Схема 2.



Ранее мы показали, что данная реакция имеет самый общий характер и лишь природа заместителей в гидразинной части накладывает ограничения на ее протекания. Например, ранее нам не удалось вовлечь в реакцию производные гидразинов, содержащих сильные электроакцепторные группы (производные 2,4-динитрофенил гидразина, ацил- и сульфонилгидразина). В рамках данной работы мы исследовали взаимодействие с гидразонами, содержащими такие акцепторные заместители как циано, нитро и трифторметильная группы.

Оказалось, что наличие в *para*-положении альдегидного фрагмента гидразона донорной метокси группы позволяет осуществить реакцию практически с любыми комбинациями заместителей. Так, нам удалось получить соответствующие продукты с гидразонами *para*-циано и *para*-нитрофенил гидразина, что значительно расширяет синтетический потенциал изучаемой реакции. Эти данные хорошо коррелируют с предложенным

ранее механизмом реакции, который включает присоединение трихлорметильного радикала по атому углерода гидразонного фрагмента (схема 3).

При проведении реакции с гидразоном, полученным на основе 3,5-бистрифторметилфенил гидразина наблюдалось образование нового типа продукта. В этом случае нами был выделен продукт сшивки двух молекул гидразона, образование которого можно объяснить в рамках радикального механизма реакции (схема 4).

Для однозначного установления строения новых продуктов рассмотренных выше реакций проведено рентгеноструктурное исследование соединений **9** и **16**. Их молекулярное строение и используемая нумерация атомов показаны на рис. 1. Полные значения геометрических параметров приведены в сопроводительных материалах.

Молекулы исследованных соединений имеют достаточно жесткую конформацию, определяемую, по-видимому, двумя противоположно направлен-

Схема 3.

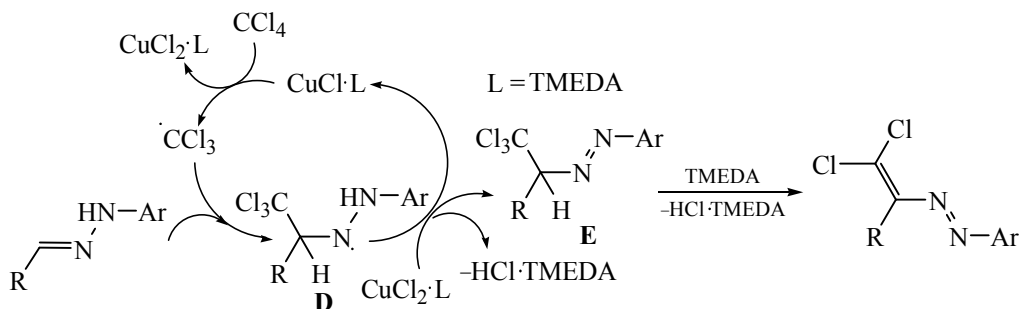
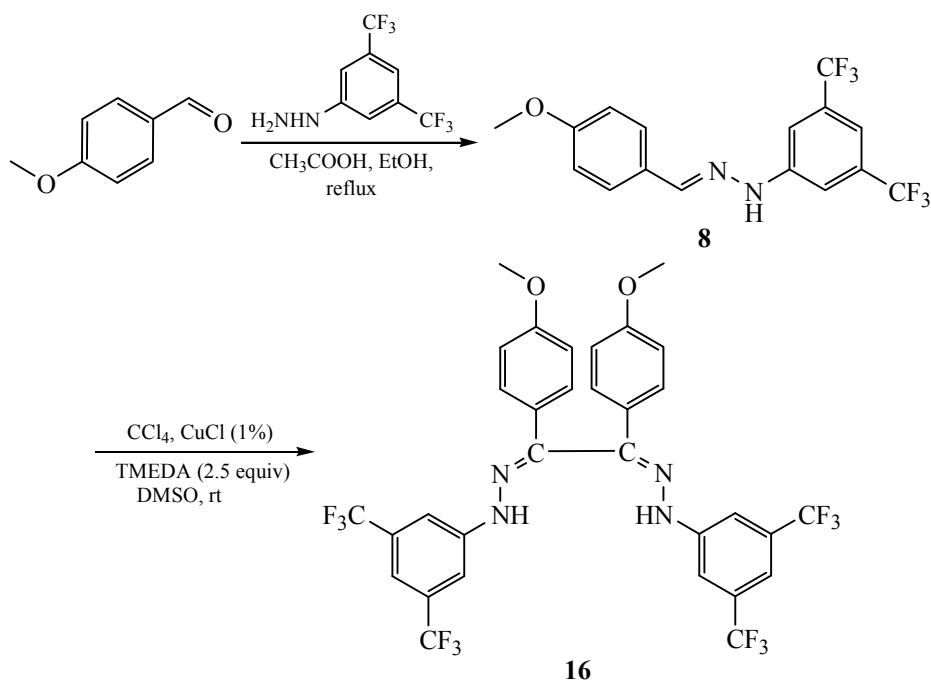


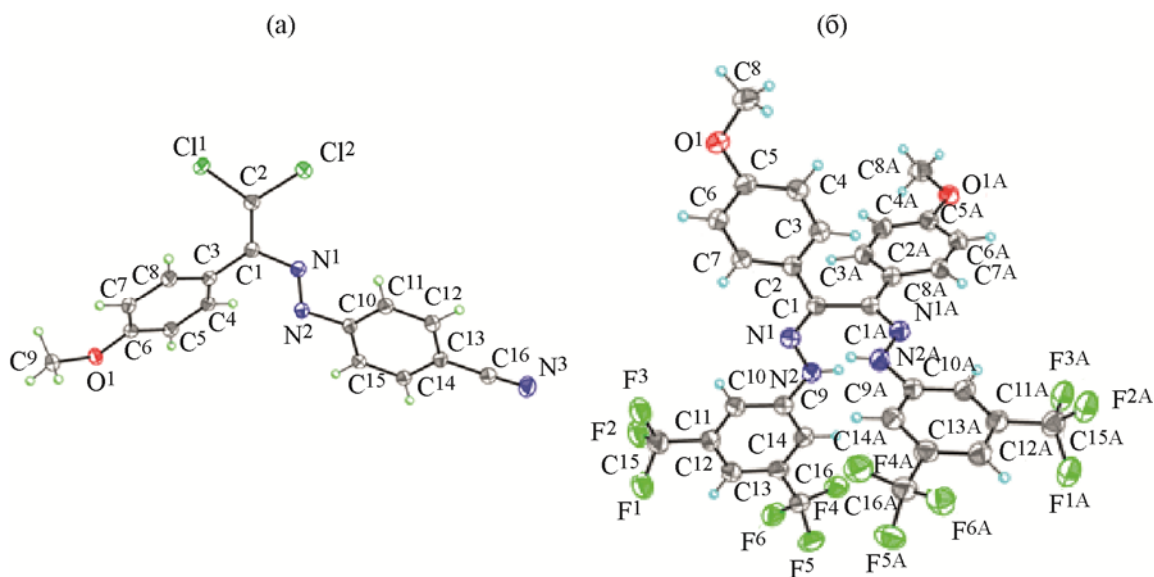
Схема 4.



ными факторами – стремлением к уплощению вследствие наличия длинной цепи сопряженных связей  $[C_6H_4-C(=CCl_2)-N=N-C_6H_4-C\equiv N$  в **9** и  $(C_6H_4-C=N-NH-C_6H_4)_2$  в **16**], с одной стороны, и стерическим отталкиванием между атомами хлора и арильными заместителями (в **9**) или между двумя замещенными арильными заместителями и трифторметильными группами (в **16**), с другой. В

результате действия указанных факторов реализуются равновесные скрученные конформации молекул (рис. 1).

Молекула **9** включает три плоских фрагмента – центральный 2,2-дихлор-1-винил-дiazенильный (*A*) (среднеквадратичное отклонение атомов от плоскости равно 0.036 Å) и два терминальных 4-



**Рис. 1.** Молекулярные структуры соединений **9** (а) и **16** (б, индекс А обозначает симметрически эквивалентный атом относительно поворотной оси второго порядка). Атомы представлены 50%-эллипсоидами анизотропных смещений. Альтернативные позиции разупорядоченных  $CF_3$ -групп с меньшими заселенностями в **16** не показаны.

Кристаллоструктурные данные для соединений **9** и **16**.

Соединение	<b>9</b>	<b>16</b> ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Элементный состав	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> OCl <sub>2</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> F <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub>
Размеры монокристалла, мм	0.03×0.05×0.25	0.10×0.12×0.18
λ, нм	0.80246	0.78790
Сингония	Моноклинная	Ромбическая
Пространственная группа	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> bсn
<i>a</i> , Å	3.9117(8)	13.479(3)
<i>b</i> , Å	25.109(5)	11.213(2)
<i>c</i> , Å	14.968(3)	22.552(5)
α, град	90	90
β, град	97.07(3)	90
γ, град	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1459.0(5)	3408.5(12)
<i>Z</i>	4	4
<i>d</i> <sub>выч</sub> , г·см <sup>-3</sup>	1.512	1.574
μ, мм <sup>-1</sup>	0.621	0.385
<i>F</i> (000)	680	1632
Размер монокристалла, мм	0.08×0.12×0.25	0.24×0.18×0.15
θ <sub>макс</sub> , град	30.86	31.03
Количество измеренных отражений	22735	34331
Количество независимых отражений ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	3141 (0.068)	3971 (0.062)
Количество наблюдаемых отражений с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	2975	2478
количество уточняемых параметров	201	237
GOF по <i>F</i> <sup>2</sup>	1.065	1.018
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> [для отражений с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.045; 0.118	0.079; 0.190
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> (все измеренные отражения)	0.047; 0.121	0.115; 0.215
Коэффициент экстинкции	0.048(5)	0.0077(7)
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>	0.850/0.975	0.920/0.960
Δρ <sub>max</sub> /Δρ <sub>min</sub> , е·Å <sup>-3</sup>	0.298/−0.436	0.521/−0.561

метоксифенильный (*B*) (исключая атомы водорода метильной группы, среднеквадратичное отклонение атомов от плоскости равно 0.021 Å) и бензонитрильный (*C*) (среднеквадратичное отклонение атомов от плоскости равно 0.016 Å). Углы между плоскостями *A/B* и *A/C* равны 52.23(4) и 27.76(5)°, соответственно.

Молекула **16** имеет собственную симметрию *C*<sub>2</sub> (2) и занимает в кристалле частное положение на поворотной оси второго порядка. Следовательно, она включает четыре попарно эквивалентных плоских фрагмента – два 3,5-бис[(трифторметил)-фенил]-гидразилидиновых (*A*, *A'*) (исключая атомы фтора трифторметильных групп, среднеквадра-

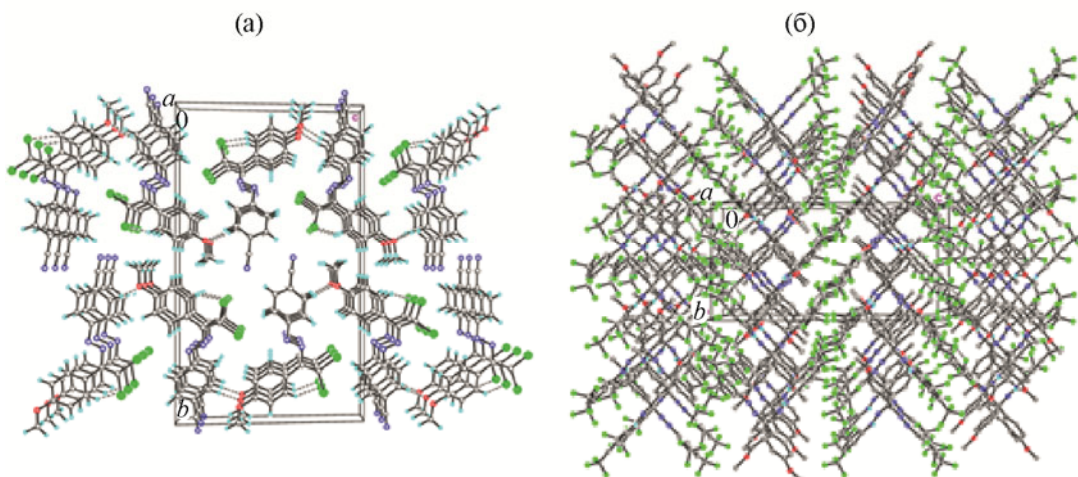


Рис. 2. Кристаллические структуры соединений **9** (а) и **16** (б). Межмолекулярные водородные связи и невалентные F...F взаимодействия показаны штриховыми линиями.

точное отклонение атомов от плоскости равно 0.018 Å) и два 4-метоксифенильных (*B*, *B'*) (исключая атомы водорода метильной группы, среднеквадратичное отклонение атомов от плоскости равно 0.048 Å). Углы между плоскостями *A/B* (*A'/B'*), *A/A'* и *B/B'* равны 12.69(11), 86.24(3) и 84.82(6)°, соответственно.

Важно отметить, что молекула **9** представляет *E*-изомер относительно двойной связи N=N, в то время как молекула **16** – *Z,Z*-изомер относительно двух двойных связей C=N.

В кристалле соединения **9**, молекулы образуют стопки вдоль кристаллографической оси *a* (рис. 2). Молекулы в стопках связаны друг с другом слабыми π–π стекинговыми взаимодействиями (расстояния между плоскостями соответствующих бензольных колец равны 3.405(4) и 3.468(4) Å; кратчайшие расстояния между атомами углерода равны – C<sup>4</sup>...C<sup>8</sup> [*x*+1, *y*, *z*] 3.436(3), C<sup>5</sup>...C<sup>7</sup> [*x*+1, *y*, *z*] 3.447(3) и C<sup>10</sup>...C<sup>12</sup> [*x*+1, *y*, *z*] 3.512(3) Å), а также слабыми водородными связями C<sup>8</sup>–H<sup>8</sup>...Cl<sup>1</sup> (*x*–1, *y*, *z*) [C...Cl 3.704(2) Å, H...Cl 2.88 Å, ∠C–H...Cl 146°]. Далее стопки связаны в гофрированные слои, параллельные плоскости (010), за счет слабых водородных связей C<sup>12</sup>–H<sup>12</sup>...O<sup>1</sup> (*x*–1, *–y*+1/2, *z*+1/2) [C...O 3.391(3) Å, H...O 2.47 Å, ∠C–H...Cl 165°]. Интересно отметить, что межмолекулярные невалентные галоген-галоген взаимодействия в структуре **9** не наблюдаются.

В кристалле соединения **16**, молекулы образуют H-связанные слои, параллельные плоскости (001), за счет прочных водородных связей N<sup>2</sup>–H<sup>2</sup>...O<sup>1</sup>

(*x*–1/2, *y*+1/2, *–z*+1/2) [N...O 3.041(4) Å, H...O 2.32(4) Å, ∠N–H...O 152(4)°]. Далее слои связаны в трехмерный каркас посредством слабых невалентных взаимодействий F<sup>1</sup>...F<sup>6</sup> с расстояниями 2.864(2) (рис. 2).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Параметры элементарных ячеек и интенсивности отражений для **9** и **16** измерены на синхротронной станции «РСА» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», используя двухкоординатный детектор Rayonix SX165 CCD (*T* 100 К, *j*-сканирование с шагом 1.0°). Обработка экспериментальных данных проведена с помощью программы iMOSFLM, входящей в комплекс программ CCP4 [18]. Для полученных данных проведен учет поглощения рентгеновского излучения по программе Scala [19]. Основные кристаллоструктурные данные и параметры уточнения представлены в табл. 1. Структуры определены прямыми методами и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по *F*<sup>2</sup> в анизотропном приближении для неводородных атомов. Одна из двух кристаллографически независимых CF<sub>3</sub>-групп разупорядочена по трем положениям с заселенностями 0.6:0.2:0.2. Кристалл соединения **16** содержал сольватные молекулы дихлорметана в соотношении 1:1 к основному соединению, т.е., общий состав кристалла описывается формулой **16**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Поскольку сольватные молекулы дихлорметана были значительно разупорядочены, их вклад в рассеяние рентгеновского излучения был учтен с помощью программы SQUEEZE,

входящей в комплекс программ PLATON 09 [20]. Атом водорода NH-группы в соединении **9** выявлен объективно в разностных Фурье-синтезах и уточнен изотропно с фиксированными параметрами смещения [ $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{эКВ}}(\text{N})$ ]. Положения остальных атомов водорода в обоих соединениях рассчитаны геометрически и включены в уточнение с фиксированными позиционными параметрами (модель «наездника») и изотропными параметрами смещения [ $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{эКВ}}(\text{C})$  для  $\text{CH}_3$ -групп и  $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{эКВ}}(\text{C})$  для остальных групп]. Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELXTL [21]. Таблицы координат атомов, длин связей, валентных и торсионных углов и анизотропных параметров смещения для соединений **9** и **16**· $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  депонированы в Кембриджском Банке Структурных Данных, номера депонирования – CCDC 1944939 и 1944940, соответственно.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединений сняты на спектрометре Bruker Avance 300 (с рабочей частотой 300 МГц) в растворителях  $\text{CDCl}_3$  и ДМСО. В качестве внутреннего стандарта использовали  $\text{SiMe}_4$ . ТСХ ставили на пластинках Silufol УФ-254, для ясной видимости образованных пятен использовали подкисленный раствор  $\text{KMnO}_4$  и лампы УФ лучей. Колоночная хроматография осуществлена на силикагели фирмы Merck (63–200).

**Общая методика синтеза гидразонов.** В трехгорлую круглодонную колбу с фенилгидразином (5 ммоль) добавляют этанол (20–50 мл) и 0.820 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Колба снабжается обратным холодильником, капельной воронкой и термометром. С помощью капельной воронки к реакционной смеси добавляют 5 ммоль альдегида и нагревают при перемешивании. При достижении температуры  $78^\circ\text{C}$  смесь кипятят 5–10 мин. Впоследствии реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры и к нему добавляют 50 мл воды. Интенсивным перемешиванием температуру снова повышают до  $60^\circ\text{C}$  и нагревание прекращают. Охлажденную до комнатной температуры реакционную смесь фильтруют. При необходимости остаток продукта промывают водой. Полученный гидразон сушат при комнатной температуре (15–20 ч). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соответствуют литературным данным.

**(E)-4-[2-(4-Метоксибензилидин)гидразинил]-бензонитрил (1).** Выход 82%, порошок перламутрового цвета, т.пл.  $185\text{--}187^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$

(300 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.86 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.94 д (2H<sub>аром</sub>,  $J$  8.7 Гц), 7.12 д (2H<sub>аром</sub>,  $J$  8.6 Гц), 7.53 д (2H<sub>аром</sub>,  $J$  8.6 Гц), 7.63 д (2H<sub>аром</sub>,  $J$  8.7 Гц), 7.73 с (1H, CH), 7.88 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 50.8, 96.7, 107.8, 109.6, 115.6, 122.5, 123.5, 129.1, 135.6, 143.4, 156.0.

**(E)-1-(4-Метоксибензилидин)-2-(4-метоксибензил)гидразин (2).** Выход 85%, порошок темно-желтого цвета, т.пл.  $119\text{--}120^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.68 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.77 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.82 д (2H<sub>аром</sub>,  $J$  8.9 Гц), 6.96 т (4H<sub>аром</sub>,  $J$  9.5 Гц), 7.55 д (2H,  $J$  8.7 Гц), 7.77 с (1H, CH), 9.92 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 55.6, 113.2, 114.5, 115.0, 127.2, 129.1, 135.9, 140.1, 152.7, 159.5, 162.3.

**(E)-1-(4-Метоксибензилидин)-2-(*n*-толил)гидразин (3).** Выход 83%, порошок светло-перламутрового цвета, т.пл.  $105\text{--}106^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.68 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.77 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.82 д (2H<sub>аром</sub>,  $J$  8.9 Гц), 6.96 т (4H<sub>аром</sub>,  $J$  9.5 Гц), 7.55 д (2H<sub>аром</sub>,  $J$  8.7 Гц), 7.77 с (1H, CH), 9.92 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 20.6, 55.6, 112.2, 114.6, 127.3, 129.0, 129.9, 136.3, 143.8, 157.7, 159.6.

**(E)-1-(4-Метоксибензилидин)-2-(4-нитрофенил)гидразин(4).** Выход 87%, порошок бордового цвета, т.пл.  $152\text{--}155^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.80 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.00 д (2H<sub>аром</sub>,  $J$  8.6 Гц), 7.14 д (2H<sub>аром</sub>,  $J$  8.8 Гц), 7.68 д (2H<sub>аром</sub>,  $J$  8.5 Гц), 8.02 с (1H, CH), 8.11 д (2H<sub>аром</sub>,  $J$  9.0 Гц), 11.25 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 55.7, 111.4, 114.7, 126.6, 127.7, 128.5, 138.3, 142.4, 151.3, 160.7.

**(E)-1-(3,5-Диметилфенил)-2-(4-метоксибензилидин)гидразин (5).** Выход 91%, порошок карамельного цвета, т.пл.  $112\text{--}115^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.32 с (6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.86 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.54 с (1H<sub>аром</sub>), 6.75 с (2H, CH, NH), 6.93 д (3H<sub>аром</sub>,  $J$  8.5 Гц), 7.62 д (3H<sub>аром</sub>,  $J$  7.4 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 21.1, 55.5, 114.1, 120.9, 124.3, 131.7, 133.9, 139.2, 152.4, 152.7, 159.9, 162.3.

**(E)-1-(4-Фторфенил)-2-(4-метоксибензилидин)гидразин (6).** Выход 69%, порошок перламутрового цвета, т.пл.  $142\text{--}145^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.78 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.95 д (2H<sub>аром</sub>,  $J$  8.7 Гц), 7.07–6.99 м (4H<sub>аром</sub>), 7.58 д (2H<sub>аром</sub>,  $J$  8.7 Гц), 7.81 с (1H, CH), 10.13 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 55.6,

113.0, 113.1, 114.6, 115.8, 116.1, 127.5, 128.8, 137.1, 142.7.

**(E)-1-(2,4-Дихлорфенил)-2-(4-метоксибензилидин)гидразин (7).** Выход 71%, вещество белого цвета, т.пл. 141–144°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.75 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.95 д ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.7 Гц), 7.07–7.00 м ( $4\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.58 д ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.7 Гц), 7.81 с (1H, CH), 10.13 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц,  $\text{DMCO}-d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 55.6, 113.1, 114.6, 115.8, 116.1, 127.5, 128.8, 137.1, 142.7, 154.5, 157.6, 159.7.

**(E)-1-(3,5-Бис(трифторметил)фенил)-2-(4-метоксибензилидин)гидразин (8).** Выход 77%, порошок перламутрового цвета, т.пл. 125–127°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{DMCO}-d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.79 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.99 д ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.8 Гц), 7.27 с ( $1\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.52 с ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.66 д ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.8 Гц), 7.93 с (1H, CH), 10.85 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц,  $\text{DMCO}-d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 55.6, 113.0, 113.1, 114.6, 115.8, 116.1, 127.4, 128.8, 137.1, 142.7, 159.7.

**Общая методика синтеза {(2,2-дихлор-1-фенилвинил)диазенил|фенил}метанов.** В колбу помещают 1 ммоль исходного гидразона, добавляют сначала 10–12 мл  $\text{DMCO}$ , а затем ТМЕДА (290 мг, 1.25 моль/экв). Затем добавляют  $\text{CuCl}$  (6 мг, 3 моль %), а в конце –  $\text{CCl}_4$  (4–5 моль/экв, 1.5 г). Магнитную мешалку приводят в рабочее состояние. За реакцией следят с помощью ТСХ. Обычно реакция заканчивается через 1.5–3 ч. По окончании реакции смесь переводят в делительную воронку и добавляют 50–60 мл воды. Проводят экстракцию реакционной смеси метиленхлоридом ( $3 \times 15$  мл). После промывки водой органическую фазу ( $3 \times 50$  мл) промывают еще один раз насыщенным раствором  $\text{NaCl}$  ( $1 \times 50$  мл). Высушивают  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\text{MgSO}_4$ ), фильтруют и дихлорметан отгоняют с помощью вакуумного ротатора-испарителя. Остаток снова очищают методом колоночной хроматографии (элюент – дихлорметан-гексан, 1:5). Разделенные с помощью ТСХ фракции основных продуктов реакции снова отгоняют в роторе и вычисляют выход продукта реакции.

**(E)-4-{[2,2-Дихлор-1-(4-метоксифенил)винил]диазенил}бензонитрил (9).** Выход 73%, кристаллы оранжевого цвета, т.пл. 197–198°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.93–3.83 м (3H), 7.07–6.89 м ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.17–7.08 м ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.44–7.30 м ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.54 д ( $1\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.0 Гц), 7.70–7.59 м ( $1\text{H}_{\text{аром}}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 14.1, 29.7, 55.5, 113.8, 115.0, 115.4, 130.3, 130.3, 130.5, 133.1, 133.8, 153.8.

**(E)-1-[2,2-Дихлор-1-(4-метоксифенол)винил]-2-(4-метоксифенил)диазин (10).** Выход 80%, кристаллы оранжевого цвета, т.пл. 136–138°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.87 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.88 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.01–6.91 м ( $4\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.14 д ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.7 Гц), 7.79 д ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  9.0 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 50.9, 51.5, 109.5, 110.5, 119.9, 120.8, 128.1, 142.4, 147.6, 155.2, 157.7, 158.3.

**(E)-1-[2,2-Дихлор-1-(4-метоксифенил)винил]-2-(*n*-толил)диазин (11).** Выход 78%, кристаллы темно оранжевого цвета, т.пл. 122–124°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.34 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.87 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.98–6.90 м ( $1\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.15 д.т ( $5\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  18.8, 9.4 Гц), 7.63 д ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.6 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 14.2, 20.7, 29.7, 55.3, 60.9, 113.3, 113.9, 114.0, 129.7, 129.8, 129.9.

**(E)-1-(2,2-Дихлор-1-(4-метоксифенил)винил)-2-(4-нитрофенил)диазин (12).** Выход 75%, кристаллы темно бордового цвета, т.пл. 170–173°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.88 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.99 д ( $\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.7 Гц), 7.13 д ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.7 Гц), 7.91 д ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.9 Гц), 8.33 д ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.9 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 14.1, 22.6, 29.7, 55.2, 113.8, 123.7, 124.6, 148.8, 155.9, 160.0, 162.3.

**(E)-1-[2,2-Дихлор-1-(4-метоксифенил)винил]-2-(3,5-диметилфенил) диазин (13).** Выход 73%, кристаллы оранжевого цвета, т.пл. 124–126°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.32 с (6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.80 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.99 д ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.8 Гц), 7.20–7.10 м ( $3\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.31 с ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 21.1, 55.5, 114.1, 120.9, 124.3, 131.7, 133.9, 139.2, 152.4, 152.8, 159.9.

**(E)-1-[2,2-Дихлор-1-(4-метоксифенил)винил]-2-(4-фторфенил)диазин (14).** Выход 71%, кристаллы оранжевого цвета, т.пл. 155–156°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.84 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.95 д ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.6 Гц), 7.16–7.06 м ( $4\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.79 д.д ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.7, 5.4 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 50.6, 109.0, 111.3, 111.6, 119.6, 120.6, 120.7, 126.7, 155.1, 157.7.

**(E)-1-[2,2-Дихлор-1-(4-метоксифенил)этил]-2-(2,4-дихлорфенил)диазин (15).** Выход 68%, кристаллы оранжевого цвета, т.пл. 151–152°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.87 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.94 д.д ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  17.0, 8.8 Гц), 7.18 д ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.8 Гц), 7.31 д ( $1\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  2.1 Гц), 7.54–7.48

м ( $1H_{\text{аром}}$ ), 7.64–7.56 м ( $1H_{\text{аром}}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (75 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 14.1, 22.7, 29.7, 31.9, 55.2, 113.5, 113.8, 118.4, 127.7, 128.0, 130.0, 130.4, 131.5.

**(1Z,2Z)-1,2-Бис{2-[3,5-бис(трифторметил)фенил]гидранилидин}-1,2-бис(4-метоксифенил)-этан (16)**. Выход 65%, кристаллы кораллового цвета, т.пл. 118–120°C. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.89 д ( $6H_{\text{аром}}$ ,  $J$  1.3 Гц), 7.00 д ( $4H_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.7 Гц), 7.13 д ( $4H_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.7 Гц), 7.52 м ( $2H_{\text{аром}}$ ), 7.96 с ( $2H_{\text{аром}}$ ), 8.23 с (4H). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (75 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 25.1, 50.6, 109.2, 118.6, 118.9, 119.5, 125.4, 126.6, 127.8, 148.5, 155.4.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-29-10669), Министерства образования и науки РФ (проект № 4.1154.2017/4.6) и при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республике EIF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/13/4.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shastin A.V., Korotchenko V.N., Nenajdenko V.G., Balenkova E.S. *Russ. Chem. Bull.* **1999**, *48*, 2184–2188. doi 10.1007/s11172-006-0030-8
- Shastin A.V., Korotchenko V.N., Nenajdenko V.G., Balenkova E.S. *Tetrahedron*. **2000**, *56*, 6557–6563. doi 10.1016/S0040-4020(00)00606-2
- Shastin A.V., Korotchenko V.N., Nenajdenko V.G., Balenkova E.S. *Synthesis*. **2001**, 2081–2088. doi 10.1007/s11172-011-0359-5
- Korotchenko V.N., Shastin A.V., Nenajdenko V.G., Balenkova E.S. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*. **2002**, 883–887. doi 10.1039/B201131J
- Korotchenko V.N., Shastin A.V., Nenajdenko V.G., Balenkova E.S. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1906–1908. doi 10.1039/B303221C
- Nenajdenko V.G., Shastin A.V., Korotchenko V.N., Varseev G.N., Balenkova E.S. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 302–308. doi 10.3103/S0027131411060071
- Nenajdenko V.G., Varseev G.N., Korotchenko V.N., Shastin A.V., Balenkova E.S. *J. Fluorine Chem.* **2003**, *124*, 115–118. doi 10.1016/S0022-1139(03)00199-4
- Muzalevskiy V.N., Shastin A.V., Demidovich A.D., Shikhaliev N.G., Magerramov A.M., Khrustalev V.N., Rakhimov R.D., Vatsadze S.Z., Nenajdenko V.G. *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 2072–2078. doi 10.3762/bjoc.11.223
- Muzalevskiy V.M., Shikhaliev N.G., Magerramov A.M., Gurbanova N.V., Geydarova S.D., Balenkova E.S., Shastin A.V., Nenajdenko V.G. *Russ. Chem. Bull.* **2013**, *62*, 678–682. doi 10.1007/s11172-013-0091-4
- Muzalevskiy V.M., Magerramov A.M., Shikhaliev N.G., Balenkova E.S., Shastin A.V., Dorovatoskii P.V., Zubavitchus Y.V., Khrustalev V.N., Nenajdenko V.G. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2016**, *65*, 1541–1549. doi 10.1007/s11172-016-1480-2
- Nenajdenko V.G., Shastin A.V., Gorbachev V.M., Shorunov S.V., Muzalevskiy V.M., Lukianova A.I., Dorovatoskii P.V. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 205–209. doi 10.1021/acscatal.6b03196
- Shastin A.V., Tsyrenova B.D., Sergeev P.G., Roznyatovsky V.A., Smolyar I.V., Khrustalev V.N., Nenajdenko V.G. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7803–7806. doi 10.1021/acs.orglett.8b03227
- Shastin A.V., Sergeev P.G., Lukianova A.I., Muzalevskiy V.M., Khrustalev V.N., Dorovatoskii P.V., Nenajdenko V.G. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *36*, 4996–5006. doi 10.1002/ejoc.201800441
- Shikhaliev N.G., Ahmadova N.E., Gurbanov A.V., Maharramov A.M., Mammadova G.Z., Nenajdenko V.G., Zubkov F.I., Mahmudov K.T., Pombeiro A.J.L. *Dyes Pigm.* **2018**, *150*, 377–381. doi 10.1016/j.dyepig.2017.12.033
- Maharramov A.M., Shikhaliev N.G., Suleymanova G.T., Gurbanov A.V., Babayeva G.V., Mammadova G.Z., Zubkov F.I., Nenajdenko V.G., Mahmudov K.T., Pombeiro A.J.L. *Dyes Pigm.* **2018**, *159*, 135–289. doi 10.1016/j.dyepig.2018.06.022
- Shikhaliev N.G., Kuznetsov M.L., Maharramov A.M., Gurbanov A.V., Ahmadova N.E., Nenajdenko V.G., Mahmudov K.T., Pombeiro A.J.L. *Cryst. Eng. Comm.* **2019**, *21*, 5032–5038. doi 10.1039/C9CE00956F
- Shikhaliev N.G., Suleymanova G.T., İsrailova A.A., Ganbarov Kh.G., Babayeva G.V., Garazadeh Kh.A., Mammadova G.Z., Nenajdenko V.G. *Arkivoc.* **2019**, *vi*, 64–73. doi 10.24820/ark.5550190.p010.979
- Battye T.G., Kontogiannis L., Johnson O., Powell H.R., Leslie A.G.W. *Acta Cryst.* **2011**, *D67*, 271–281. doi 10.1107/S0907444910048675
- Spek A.L. *PLATON*, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, the Netherlands, **2009**.
- Evans P. *Acta Cryst.* **2006**, *D62*, 72–82. doi 10.1107/s0907444905036693
- Sheldrick G.M. *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3–8. doi 10.1107/S2053229614024218



# Synthesis and Structural Study of Dichlorodiazadienes Derived from 4-Methoxybenzaldehyde

N. G. Shikhaliyev<sup>a, \*</sup>, U. F. Askerova<sup>a</sup>, S. H. Mukhtarov<sup>a</sup>, A. A. Niyazova<sup>a</sup>,  
A. M. Magerramov<sup>a</sup>, P. V. Dorovatovsky<sup>b</sup>, V. N. Khrustalev<sup>c, d, \*\*</sup>, and V. G. Nenajdenko<sup>e, \*\*\*</sup>

<sup>a</sup> Baku State University, 1148, Republic of Azerbaijan, Baku, ul. Z. Khalilov 23  
\*e-mail: namiqst@gmail.com

<sup>b</sup> National Research Center Kurchatov Institute, 123182, Russia, Moscow, ul. Akademika Kurchatova 1

<sup>c</sup> Russian University of Peoples' Friendship, 117198, Russia, Moscow, ul. Mikluho-Maklaya 6  
\*\*e-mail: vnkhrustalev@gmail.com

<sup>d</sup> Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, 119991, Russia, Moscow, Leninsky pr. 47  
<sup>e</sup> Moscow State University, 119991, Russia, Moscow, Leninskie Gory 1  
\*\*\*e-mail: nenajdenko@gmail.com

Received September 2, 2019; revised October 14, 2019; accepted December 20, 2019

The transformation of *N*-substituted hydrazones of 4-methoxybenzaldehyde into the corresponding 1,2-diazabutene-1,3-dienes under the influence of carbon chloride in the presence of copper chloride(I) has been studied. It was shown that hydrazones of different nature, containing both donor and acceptor groups in the hydrazine fragment can be involved in the reaction. An additional evidence of the radical mechanism of this transformation was obtained on the base of derivative of 3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl hydrazine. The features of the structure of the products are studied using X-ray.

**Keywords:** catalytic olefination, 1,2-diazabutene-1,3-dienes, hydrazone