**Бузыкин, Борис Иванович.**

## Гидразоны с характеристическими группами : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.03. - Казань, 1984. - 553 с. : ил.

## Заключение диссертациипо теме «Органическая химия», Бузыкин, Борис Иванович

1, На примере впервые изученных реакций 1,3-присоединения

1,1--диарилгидразинов, карбгидразидов, гидразонов альдегидов, гидразонов кетонов, гидразонов фталазонов и фенилгидразонов арил альдегидов к нитрилиминам разработан метод синтеза гидразонов со СЛ0ЖНЫ1ЛИ характеристическими группами.2, Синтезированы новые типы гидразонов с характеристическими группами: диарил- и 4-(арилазо)фенилгидразоны ацилгалогенидов;

4,4-бис (£-хлорбензилиденгидразино)дифенилы; 2-ацил-4-арил (4 группы) и 2,2,4-триарилгидразидины; 1,3,5,5-тетраарил-, 2-

арил-5-ацил- (3 группы) и 1-арил-5-илиденформазаны (2 группы);

2-арил-4-(1,2-дигидрофталазинилиден-1)гидразидины и 1-арил-5-

(1,2-дигидрофталазинилиден-1)формазаны (по две группы); арил- и диарилгидразоны 2Н-фталазонов; гидразоны, арилгидразоны, симме тричные и смешанные азины 2-метилфталазонов; к-метил-и-фталази нилгидразоны; а,так же пербромиды 2,4-динитрофенилгидразонов алифатических и алициклических кетонов; комплексы 2-ацил-4-арил гидразидинов и 1-арил-5-ацилформазанов с ионами металлов; раз работаны новые^более удобные, чем ранее известные, способы полу чения арилгидразонов ароил- и алканоилхлоридов, 2-бензилиден-4-

арил- и 1,4-диарил-2-арилиденгидразидиноБ.

3, Обнаружены новые реакции: окисление арилгидразонов ацилга логенидов в производные 1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразина; циклиза ции 1-арил-5-ацилформазаноБ в 1,3,4-оксадиазолы и тетразолы,

2-арил-4-(1,2-дигидро-2Н-фталазинилиден-1)гидразидинов и 1-арил -5-(1,2-дигидро-2Н-фталазинилиден-1)формазанов в 1,2,4-триазоло [3,4-а]фталазины, 1,4-дифенил-2-бензилиденгидразидины в производ ные бензо-1,2,4-триазина, 2-ацил-4-арилгидразидинов в 4-амино- 465 -

-1,2,4-триазолы, 2-бензилиден-4-арилгидразидинов в 1,2,4-триа золы; перегруппировки 1-арил-5-б8нзилиденформазанов (альдформа зенов) в 4-амино-1,2,4-триазолы^ 1,4-дифенил-2-бензилиденгидра зидина в фенилозазон бензила; нитрил-иминное расщепление альд формазенов и нитрил-амидное расщепление 1-арил-5-ацилформазанов; образование бензонитрила при электрохимическом восстановлении дйфенилгидразона бензальдегида и дифенилгидразона бензоилхлори да; образование арилгидразонов арилальдегидов при взаимодействии арилдиазониевых солей с гидразонами альдегидов, генерируемых в : кислой среде из альдазинов или смеси гидразина и арилальдегида.4. Изучено строение некоторых групп гидразонов и установлено, что арилгидразоны ацилхлоридов в кристаллическом состоянии имеют структуру z-изомера с ВВС иН,..С1, которая разрывается при раст ворении; что ароилгидразоны и 1-арил-5-ацилформазаны существуют в растворах в виде смеси двух конформеров, обусловленных затор моженностью вращения фрашентов вокруг амидной связи; что и-ацил гидразидины и и-ацилформазаны образуют комплексы с металлами как аналоги других типов ацилгидразонов, а не как 1,5-диарил(гета рил)формазанов; что продукты реакции 1-хлорфталазиноБ с гидрази ном и арилгидразинами существуют не как гидразинофталазины, как это считалось, а имеют строение гидразонов фталазонов; что такое же строение сохраняют продукты конденсации гидразонов фталазонов с карбонильными соединениями, 2-арил-4-(1,2-дигидро-2Н-фталази нилиден-1)гидразидины и 1-арил-5-(1,2-дигидро-2Н-фталазинили ден-1)формазаны; что только для 11,11-дизамещенных гидразонов фта лазонов обнаружены таутомерные переходы в гидразинную форму; что стерические затруднения в молекулах гидразонов могут разрешать ся не только путем деформации валентных углов и связей, разворота

по связям N-N, С-Н-'-, и-Е^, но и увеличением степени пирамидаль ности аминного атома азота. При этом разработаны диагностические критерии, позволяющие по данным ПМР спектров различать в моле кулах 4-нитрофенилгидразинную, 4-нитрофенилгидразонную и 4-нитро фенилазогруппы, что позволило сделать аргументированные выводы о структурах таутомероспособных ацилформазанов и некоторых типов гидразидинов.5. Показано, что характер взаимодействия электронных систем заместителей и гидразонной группьт из-за встречного смещения элек тронов в последней (G—н-^и) сильно зависит от природы замести телей, их положения при гидразонном фрагменте и находит отражение в спектральных характеристиках (изменение природы длинноволнового перехода и т.д.) и в геометрических параметрах гидразонной группы (длины связей, валентные углы). Вследствие этого же фактора сте пень планарностй гидразонного фрагмента и атомов, связанных с ним, является более чувствительным критерием степени сопряжения Б молекулах гидразонов, чем значения длин связей в нем.6. Установлены закономерности влияния заместителей в илидено вом фрагменте на пространственное строение, физические свойства и реакционную способность 11-метил-н-(^-хлорфталазинил-1)гидразо нов. Гидролиз их. в АсОН протекает по связи C-CI (производные

арилальдегидов), Сц-N (производные алифатических альдегидов и ке тонов) или по C=N (производные ацетофенона); первые протонируют ся, как и 1-метил-1-(4-хлорфталазинил-1)гидразин, по iT-2 цикла, вторые и третьи при этом обратимо образуют катионы 1,2,4-триазо лино[3,^-а]фталазиния (происходит замыкание амидразонного фраг мента в цикл). Все типы гидразонов 2-Н- и 2-метилфталазонов про тонируются по атому н экзоциклической связи Cj.=N. 7. Описана зависимость положения максимума длинноволновой полосы в УФ спектре от конфигурации плоской хромофорной системы на примере двух геометрических изомеров 1-(4-нитрофенил)-3,5,5-

трифенилформа зана•

8. Обнаружено, что химическое и электрохимическое окисление арилгидразонов ацилгалогенидов в зависмости от числа и природы заместителей при аминном атоме азота может протекать по двум направлениям: образование катион-радикалов 1,4-дигидро-1,2,4,5-

тетразинов (4-^R-фенилгидразоны) и не наблюдаемая при химичес ком окислении окислительная димеризация по^ пара-положению N -фе нильного кольца (фенил- и дифенилгидразоны).9. Установлено, что ряд синтезированных соединений является ингибиторами синтеза АТФ в клктках растений; что некоторые из них обладают антгельминтной, фунгицидной, фунгистатической, бак териостатической, акарицидной и хемостерилизующей (по отношению к комнатной мухе) активностью. Несколько амидразонов предложены в качестве стабилизаторов галогенсеребряных фотоматериалов,

4-(нитрофенилазофенил)гидра зоны бензоипхлоридов - в качестве ак тивных красителей нового типа, а 2-бензоил-4-(2-нитрофенил)ацет гидразидин - как высокочувствительный и селективный аналитичес кий реагент на никель.