

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.921+547.333.4+547.334

Исследования в области аминов и аммониевых соединений

XLVIII. О перегруппировке четвертичных гидразиниевых солей

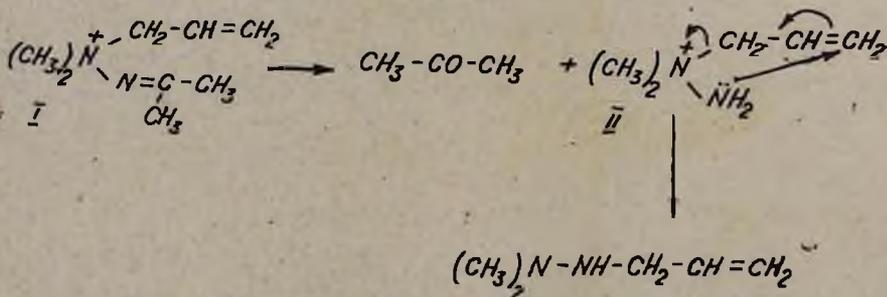
М. Г. Ивджикян, Ж. Г. Гегелян и А. Т. Бабаян

Четвертичные гидразиниевые соли, содержащие группу аллильного типа, под действием водной щелочи подвергаются перегруппировке с образованием триалкилгидразинов с обращенной аллильной группой.

Ранее нами было показано, что четвертичные аммониевые соли, способные образовывать под действием водной щелочи аммониевый комплекс с α, β - и β, γ -непредельными группами, подвергаются реакции перегруппировки—расщепления с образованием карбонильного соединения за счет обеих названных групп [1].

Интересно было выяснить, нельзя ли участвующую в реакции перегруппировки—расщепления группу винильного типа заменить группой $-N=C$. С этой целью нами подвергнута воднощелочному расщеплению четвертичная гидразониевая соль I.

Расщепление соли I привело к образованию ацетона и диметилаллилгидразина с выходами 59 и 65%, соответственно. Можно было предположить, что реакция протекает согласно схеме

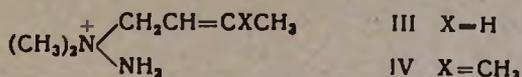


включающей в себя стадии гидролиза и внутримолекулярной перегруппировки промежуточно образующейся гидразиниевой соли II с пятичленным циклическим переносом.

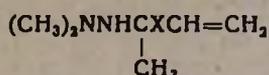
Для проверки этого предположения нами была синтезирована соль II и изучено ее взаимодействие с водной щелочью. И действи-

тельно, воднощелочное расщепление соли II привело к образованию диметилаллилгидразина с выходом 70%.

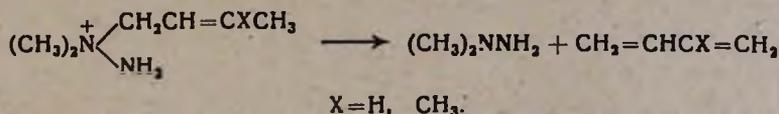
Нетрудно заметить, что в случае правильности предложенной выше схемы перегруппировки при внесении в гидразиниевый комплекс замещенной аллильной группы взамен незамещенной должно наблюдаться ее обращение. И на самом деле, взаимодействие с водной щелочью гидразиниевых солей общей формулы



привело к образованию гидразинов строения:



с выходами 67 и 68%, соответственно. Одновременно, реакция сопровождалась образованием небольших количеств (10—20%) продуктов отщепления: диметилгидразина и соответствующего диена:



Однако, дальнейшие исследования показали, что приведенная схема не полностью отражает течение реакции. Так, нам не удалось получить заметных количеств продуктов перегруппировки при взаимодействии солей II и IV с водой и при нагревании соли IV при 140°. Следовательно, наблюдаемая нами перегруппировка не является чисто внутримолекулярным процессом, для ее протекания необходим нуклеофильный реагент.

Следует отметить, что перегруппировка четвертичных гидразиниевых солей может быть успешно применена в препаративной химии в синтезе триалкилгидразинов, малодоступных другими способами.

Экспериментальная часть

Бромаллилат диметилгидразона ацетона (I) получен нагреванием эквимолекулярных количеств диметилгидразона ацетона [2] и бромистого аллила в растворе абсолютного спирта при 90° (15 мл спирта на 0,1 моля компонентов). Четвертичная гидразониевая соль осаждалась добавлением сухого эфира. Выход почти количественный. Найдено %: Br 37,20; N 13,37. C₈H₁₇BrN₂. Вычислено %: Br 36,19; N 12,66.

Четвертичные гидразиниевые соли (II—IV) получены осторожным прикапыванием галоидного аллила к раствору эквимолекулярного

количества диметилгидразина в абсолютном спирте при охлаждении льдом. Из раствора соль осаждалась добавлением сухого эфира. Т. пл. солей II и III не удалось определить из-за их гигроскопичности. Т. пл. соли IV 119—120°. Для II найдено %: $\overline{\text{Br}}$ 44,36; N 15,28. $\text{C}_3\text{H}_{14}\text{BrN}_2$. Вычислено %: $\overline{\text{Br}}$ 44,19; N 15,46.

Для III найдено %: $\overline{\text{Cl}}$ 23,15; N 18,42. $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ClN}_2$. Вычислено %: $\overline{\text{Cl}}$ 23,58; N 18,64.

Для IV найдено %: $\overline{\text{Cl}}$ 21,13; N 17,09. $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{ClN}_2$. Вычислено %: $\overline{\text{Cl}}$ 21,58; N 17,02.

Общее описание реакции щелочного расщепления. Смесь четвертичной соли и двойного молярного количества 25%-ного водного раствора едкого кали нагревалась на песочной бане в колбе с исходящим холодильником. Расщепление проводилось в основном при температуре 95—105°. В случае солей I и II отгон собирался в титрованном растворе соляной кислоты. Обратным титрованием солянокислого раствора определялось общее количество гидразинных продуктов реакции, подщелачиванием солянокислого раствора, экстрагированием эфиром и перегонкой выделялись свободные гидразины. В отогнанном эфире титрованием определялось количество диметилгидразина. В случае солей III и IV гидразины выделялись сильным подщелачиванием перегона и экстрагированием эфиром. Образующийся при расщеплении соли III бутадиев улавливался в змеевиковом приемнике, охлаждаемом до -50° .

Расщепление бромаллилата диметилгидразона ацетона (I). Из 15 г (0,068 моля) соли получено 0,066 моля гидразинных продуктов реакции. Отгонкой воды от солянокислого раствора и количественным осаждением из отгона раствором 2,4-динитрофенилгидразина получено 9,54 г (58,7%) 2,4-динитрофенилгидразона ацетона. Подщелачиванием выделено 0,0127 моля (18,6%) диметилгидразина с т. пл. оксалата 144—145° [3] и 4,4 г (64,7%) N,N-диметил-N'-аллилгидразина. Т. кип. 102—103°/680 мм, d_4^{20} 0,7989, n_D^{20} 1,4330, M_{RD} 32,53; вычислено 32,36. Найдено %: C 58,89; H 11,86; N 27,76. $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_2$. Вычислено %: C 60,00; H 12,00; N 28,00.

Оксалат, т. пл. 114—115° (из ацетона). Найдено %: N 15,06. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено %: N 14,73.

Пикрат, т. пл. 152—153° (из спирта).

Расщепление бромистого диметилаллилгидразиния (II). Из 16,8 г (0,092 моля) соли получено 0,082 моля гидразинных продуктов реакции. Из этого количества выделено 0,0086 моля (9,3%) диметилгидразина и 6,5 г (70,9%) N,N-диметил-N'-аллилгидразина.

Расщепление хлористого диметилкротилгидразиния (III). Из 15 г (0,1 моля) соли выделено 0,0109 моля (10,9%) диметилгидразина и 7,7 г (67,5%) N,N-диметил-N'- α -метилаллилгидразина, т. кип. 106—107°/680 мм; d_4^{20} 0,7798, n_D^{20} 1,4238. M_{RD} 37,32; вычислено 36,98.

Найдено %: С 63,25; Н 12,18; N 24,32. $C_8H_{14}N_2$. Вычислено %: С 63,15; Н 12,28; N 24,56.

По спектральным данным, вещество содержит незамещенную винильную группу и не содержит замещенной винильной группы (поглощение в областях 1640 и 3080 cm^{-1}).

Оксалат, т. пл. 96—97° (из ацетона).

Получено (в пересчете на нормальные условия) 201,5 мл (8,9%) бутадиена, образующего тетрабромид с т. пл. 117°, не дающий депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Расщепление хлористого диметил-(γ,γ -диметилаллил)-гидразиния (IV). Из 14,7 г (0,089 моля) соли выделено 0,02 моля (22,6%) диметилгидразина и 7,7 г (67,8%) N,N-диметил-N'- α,α -диметилаллилгидразина. Т. кип. 118—120°/680 мм, d_4^{20} 0,7893, n_D^{20} 1,4310. MR_D 41,96; вычислено 41,54. Найдено %: С 65,24; Н 11,62; N 21,88. $C_7H_{16}N_2$. Вычислено %: С 65,62; Н 12,50; N 21,87.

По спектральным данным, вещество содержит незамещенную винильную группу и не содержит замещенной винильной группы (поглощение в областях 1640 и 3081 cm^{-1}).

Оксалат, т. пл. 118—119° (из ацетона).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 23 VI 1966

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XLVIII. Չորրորդային հիդրազինիումային ազերի վերախմբավորման մասին

Մ. Հ. ԻՑԵԿԿՅԱՆ, Ժ. Գ. ԳԵԳԿԿՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱՐՔԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ ալիլի խումբ պարունակող չորրորդային հիդրազինիումային ազերը, շրային հիմքի հետ փոխազդելիս, ենթարկվում են վերախմբավորման, առաջացնելով շրջված ալիլային խմբով տրիակիլհիդրազիններ: Ստացված են $(CH_3)_3NNHC(X)YCH=CH_2$ ընդհանուր ֆորմուլայով հիդրազիններ:

Այն փաստը, որ մեզ չի հաջողվել իրականացնել վերոհիշյալ խմբավորումը հիմքի բացակայությամբ, թույլ է տալիս ենթադրելու, որ այդ ոեակցիան չունի զուտ ներմուծելային բնույթ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН АрмССР, 34, 75 (1962);
А. Т. Babayan, М. Н. Indjikyán, Tetrahedron, 20, 1371 (1964).
2. R. H. Wiley, S. C. Slaymaker, H. Krans, J. Org. Chem., 204 (1957).
3. Словарь орг. соед., т. 1, стр. 926.