

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

LXXII. ПЕРЕГРУППИРОВКА ГИДРАЗИНИЙ-ИЛИДОВ С АЛКЕН-2-ИЛЬНОЙ И АЛКИН-2-ИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

Ж. Г. ГЕГЕЛЯН, К. П. КИРАМИДЖЯН, М. Г. ИНДЖИКЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 2 XII 1969

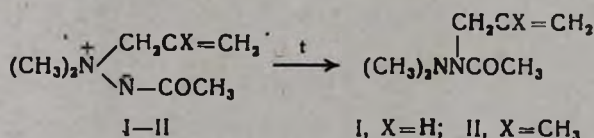
Показано, что гидразиний-илиды, содержащие β,γ -непредельную группу, при нагревании перегруппировываются либо по трехчленному, либо по пятичленному механизму. Установлено, что перегруппировка илидов, содержащих группы с β,γ -тройной связью, сопровождается прототропной изомеризацией.

Табл. 1, библи. ссылок 3.

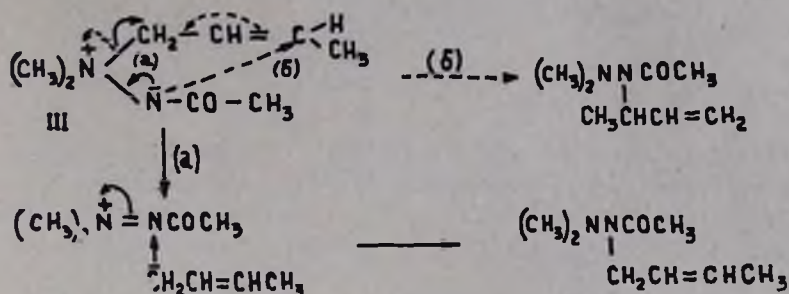
Ранее нами было показано, что гидразиниевые соли, содержащие группы аллильного типа, под действием водной щелочи перегруппировываются по пятичленному циклическому механизму, т. е. с обращением аллильной группы [1].

Вавцонек с сотрудниками установили, что N,N -диметил- N -бензил- N' -ацетил- и N,N -диметил- N -(p -нитробензил)- N' -ацетилгидразиний-илиды при нагревании подвергаются перегруппировке с образованием N,N -диметил- N' -бензил- N' -ацетил- и N,N -диметил- N' -(p -нитробензил)- N' -ацетилгидразинов [2].

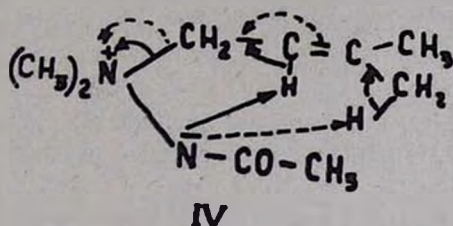
Исходя из сказанного, нам казалось интересным изучить поведение гидразиний-илидов, содержащих группу аллильного типа. Были подвергнуты нагреванию илиды I—IV. Естественно, что из илидов I и II с симметричной аллильной группой получено только по одному продукту перегруппировки.



Нагревание илида III, содержащего кротильную группу, согласно данным ИК спектра, привело к образованию двух продуктов перегруппировки, один из которых образовался, по-видимому, по механизму, аналогичному предложенному Дженни и Драйем для перегруппировки Стивенса (а) [3], второй—по пятичленному циклическому механизму (б).

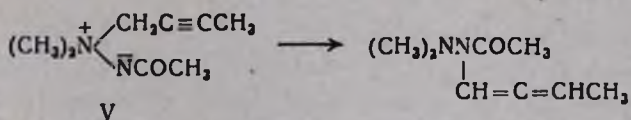


Из гидразиний-илида IV, содержащего γ -метилкротильную группу, был получен только один продукт перегруппировки, образовавшийся по пути (a) вышеприведенной схемы. Одновременно в продуктах реакции был обнаружен ацетилгидразин, получившийся, по-видимому, в результате α',β - или α',δ -отщепления.



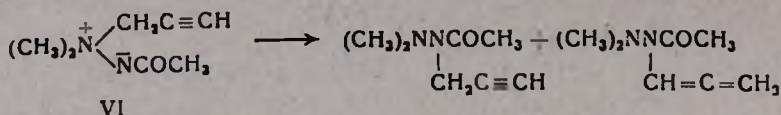
Исследовалось также поведение гидразиний-илидов V и VI, содержащих тройную связь в β,γ -положении к азоту.

Из гидразиний-илида V с бутин-2-ильной группой был получен один продукт перегруппировки, который, по данным ИК спектра, содержал алленовую группировку и не содержал оксидной винильной группы. Однородность вещества установлена с помощью данных ГЖХ. Отсутствие концевой винильной группы указывает на то, что аналогично илиду IV, перегруппировка произошла по пути (a), т. е. без затрагивания β,γ -кратной связи. Наличие же алленовой группировки свидетельствовало о том, что мы имеем дело с продуктом прототропной изомеризации.



Последняя могла иметь место либо в полученном продукте под действием второй молекулы илида, либо в исходном илиде с последующей миграцией образовавшейся α -алленовой группы. Этот вопрос нами пока не выяснен.

Нагревание илида VI привело к образованию смеси продуктов перегруппировки с ацетиленовой и алленовой группировкой. Соотношение продуктов в смеси, согласно данным ГЖХ, 1:1.



Полученные данные свидетельствуют о том, что в этом случае произошла частичная прототропная изомеризация. Не исключена и возможность того, что пропаргильная группа, в отличие от бутин-2-ильной, вовлекается в перегруппировку и по пятичленному циклическому механизму.

Строение всех полученных в работе соединений установлено с помощью данных ИК спектра.

Экспериментальная часть

Четвертичные гидразиниевые соли получены взаимодействием эквимолекулярных количеств *N,N*-диметил-*N'*-ацетилгидразина и соответствующего галоидного соединения в растворе сухого бензола. В случае солей с группами аллильного типа требовалось нагревание при 85—90° в течение 3—5 часов.

Гидразиний-илиды получены по прописи [2]. Выходы и данные элементарного анализа гидразиниевых солей и илидов приведены в таблице.

Перегруппировка N,N-диметил-*N*-аллил-*N'*-ацетилгидразиний-илида (I). 10,1 г илида нагревалось при 9 мм. При 93—101° перегналось 8,8 г вещества. Повторной перегонкой получено 8,5 г (85%) *N,N*-диметил-*N'*-аллил-*N'*-ацетилгидразина с т. кип. 77°/5 мм; d_4^{20} 0,9377; n_D^{20} 1,4600; M_{R_D} 41,47, вычислено 41,62. Найдено %: С 58,37; Н 9,76; N 20,23. $C_7H_{14}N_2O$. Вычислено %: С 59,15; Н 8,85; N 19,71. По данным ИК спектра, вещество содержит незамещенную винильную и амидную группы (1672, 3080 cm^{-1}).

Перегруппировка N,N-диметил-*N*-металлил-*N'*-ацетилгидразиний-илида (II). 2,2 г илида нагревалось при 15 мм. При 100—133° отогналось 2 г вещества. Повторной перегонкой получено 1,8 (81,8%) *N,N*-диметил-*N'*-металлил-*N'*-ацетилгидразина с т. кип. 69—72°/3,5 мм; d_4^{20} 0,9258; n_D^{20} 1,4606; M_{R_D} 44,96; вычислено 46,23. Найдено %: С 61,64; Н 10,31; N 18,35. $C_8H_{16}N_2O$. Вычислено %: С 61,53; Н 10,25; N 18,95. По данным ИК спектра, вещество содержит незамещенную винильную и амидную группы (1660, 3085 cm^{-1}).

Перегруппировка N,N-диметил-*N*-кротил-*N'*-ацетилгидразиний-илида (III). 7,3 г илида нагревалось при 7 мм. При 88—128° отогналось 6,4 г вещества. Повторной перегонкой получено 6,2 г (84,9%) смеси *N,N*-диметил-*N'*-кротил-*N'*-ацетилгидразина и *N,N*-диметил-*N'*-(метилаллил)-*N'*-ацетилгидразина, перегнавшейся при 80—90°/5 мм. Найдено %: С 61,35; Н 10,71; N 17,89. $C_8H_{16}N_2O$. Вычислено %: С 61,54; Н 10,25; N 17,94. По данным ГЖХ, смесь состоит из двух веществ. Фракционированием смеси получено 2,6 г фракции 80—83°/5 мм, содержащей, по

Таблица

Четвертичные гидразиниевые соли и илнды

Четвертичные гидразиниевые соли $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{R} \\ \text{NHCOCCH}_3 \end{matrix}$ $\text{R} =$	Выход, %	% Cl ⁻ (Br)		% N		Гидразиний-илнды $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{R} \\ \text{NCOCH}_3 \end{matrix}$ $\text{R} =$	Выход, %	% C		% H		% N	
		найдено	вычислено	найдено	вычислено			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
$-\text{CH}=\text{CH}_2$	90,0	(35,31)	(35,87)	12,92	12,55	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	92,9	59,52	59,15	9,32	9,85	20,29	19,71
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2$	47,4	18,82	18,40	15,02	14,54	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}=\text{CH}_2 \end{matrix}$	89,6	61,23	61,53	10,08	10,25	18,36	17,94
$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	79,2	18,90	18,44	14,09	14,54	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	92	61,86	61,53	9,57	10,25	17,05	17,94
$-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	95,0	17,48	17,19	13,75	13,55	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \end{matrix}$	83,5	63,12	63,52	10,91	10,58	16,32	16,47
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	96,1	(34,83)	(34,04)	12,00	11,91	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	81,8	61,57	62,32	8,55	9,09	17,56	18,18
$-\text{C}\equiv\text{CH}$	85,6	(36,60)	(36,19)	12,85	12,66	$-\text{C}\equiv\text{CH}$	84,4	59,27	60,00	8,71	8,57	20,00	20,00

данным ИК спектра, незамещенную винильную группу ($1640, 3080 \text{ см}^{-1}$) и $3,2 \text{ г}$ фракции $83-90^\circ/5 \text{ мм}$, содержащей лишь следы незамещенной винильной группы.

Перегруппировка N,N-диметил-N-(γ,γ -диметилаллил)-N'-ацетилгидразиний-илида (IV). $8,5 \text{ г}$ илида нагревалось при 10 мм . При $90-115^\circ$ отогналось $7,8 \text{ г}$ вещества. Повторной перегонкой получено $0,4 \text{ г}$ N,N-диметилацетилгидразина с т. кип. $80-81^\circ/5 \text{ мм}$; $n_D^{20} 1,4495$, идентифицированного с помощью ГЖХ с заведомым образцом, и $2,8 \text{ г}$ N,N-диметил-N'-(γ,γ -диметилаллил)-ацетилгидразина с т. кип. $108^\circ/12 \text{ мм}$, $d_4^{20} 0,9289$; $n_D^{20} 1,4660$; $MR_D 50,68$; вычислено $50,50$. Найдено %: C $63,12$; H $10,91$; N $16,32$. $C_9H_{18}N_2O$. Вычислено %: C $63,52$; H $10,58$; N $16,47$. По данным ИК спектра, вещество содержит амидную группу и не содержит незамещенной винильной группы (1670 см^{-1}). Получено также $4,3 \text{ г}$ вещества, перегнавшегося при $100-108^\circ/12 \text{ мм}$, состоящего, по данным ГЖХ, из $0,6 \text{ г}$ ацетилгидразина и $3,7 \text{ г}$ N,N-диметил-N'-(γ,γ -диметилаллил)-N'-ацетилгидразина. Суммарный выход ацетилгидразина $19,6\%$. Суммарный выход N,N-диметил-N'-(γ,γ -диметилаллил)-N'-ацетилгидразина $76,5\%$.

Перегруппировка N,N-диметил-N-(бутин-2-ил)-N'-ацетилгидразиний-илида (V). $8,4 \text{ г}$ илида нагревалось при 8 мм . При $88-98^\circ$ отогналось $7,3 \text{ г}$ вещества. Повторной перегонкой получено 7 г ($83,3\%$) N,N-диметил-N'-(бутадиен-1,2-ил)-N'-ацетилгидразина с т. кип. $88-89^\circ/8 \text{ мм}$; $d_4^{20} 0,9598$; $n_D^{20} 1,4850$; $MR_D 45,98$; вычислено $45,76$. Найдено %: C $61,72$; H $9,79$; N $17,8$. $C_8H_{14}N_2O$. Вычислено %: C $62,33$; H $9,09$; N $18,18$. По данным ИК спектра, вещество содержит незамещенную винильную и алленовую группы ($1670, 1690$ и 3080 см^{-1}).

Перегруппировка N,N-диметил-N-пропаргил-N'-ацетилгидразиний-илида (VI). $7,6 \text{ г}$ илида нагревалось при 8 мм . При $88-91^\circ$ отогналось 6 г ($78,9\%$) смеси N,N-диметил-N'-пропаргил-N'-ацетилгидразина и N,N-диметил-N'-пропадиен-1,2-ил-N'-ацетилгидразина. При стоянии смесь закристаллизовалась. Найдено %: C $59,65$; H $8,82$; N $20,58$. $C_7H_{12}N_2O$. Вычислено %: C $60,00$; H $8,57$; N $20,00$. По данным ИК спектра, вещество содержит алленовую и ацетиленовую группы ($1965, 2135, 3290-3300 \text{ см}^{-1}$). По данным ГЖХ, вещества находятся в смеси в соотношении $1:1$.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՍԱՅԻՆ

ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXXII. ԱՎԿԵՆ-2-ԻՎ ԵՎ ԱՎԿԻՆ-2-ԻՎ ԽՄԲԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ

ՀԻԴՐԱԶԻՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԻՍԿԵՆԵՐԻ ՎԵՐԱԽՄԱՎԱՐՈՒՄ

Ժ. Գ. ԳԵԳԵԼՅԱՆ, Կ. Պ. ՔԻՐԱՄԻԴՅԱՆ, Մ. Հ. ԻՆԺԻԿՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Յուլյոյ է տրված, որ β,γ -չհագեցած խումբ պարունակող հիդրազինիու-մային իլիդները ենթարկվում են վերախմբավորման եռանդամանի կամ հինգ-անդամանի մեխանիզմով:

Հաստատված է, որ β,γ -եռակի կապեր պարունակող իլիդների վերախմ-
րավորմանն ուղեկցում է պրոտոտրոպ իզոմերացում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Инджикян, Ж. Г. Гегелян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 19, 674 (1966).
2. S. Wawzonek, E. Yeakey, J. Am. Chem. Soc., 82, 5718 (1960).
3. E. F. Jenly, J. Druey, Ang. Chem., 74, 152 (1962).