ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVI, № 9, 1973

УДК 542.921+547.333.4+547.334

ПЕРЕГРУППИРОВКА ГИДРАЗИНИЕВЫХ СОЛЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЕДКОГО КАЛИ И ФЕНИЛЛИТИЯ. О РОЛИ СТЕРИЧЕСКОГО ФАКТОРА

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

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

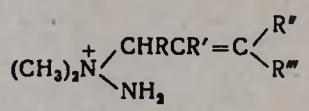
Поступило 15 XI 1972

Осуществлена перегруппировка ряда гидразиниевых солей с группой аллильного типа под действием порошкообразного едкого кали и фениллития. Полученные экспериментальные данные подтверждают важность стерических факторов в этой реакции.

Табл. 1, библ. ссылок 2.

Ранее нами было найдено, что гидразиниевые соли, содержащие группу аллильного типа, при нагревании под действием водной щелочи перегруппировываются по пятичленному циклическому механизму [1].

В настоящей работе установлено, что та же реакция может быть успешно осуществлена под действием порошкообразного едкого кали и фениллития. Так, при взаимодействии солей I—V с порошкообразным едким кали были получены продукты перегруппировки с выходами 66—86%.



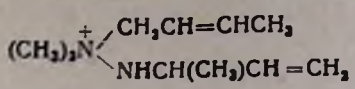
I—V

I, R=R′=R″=R‴=H; II, R=R′=R″=H; R‴=CH_3; III, R=R″=R‴=H; R′=CH_3; IV, R=R′=H; R″=R‴=CH_3; V, R′=R″=H; R=R‴=CH_3.

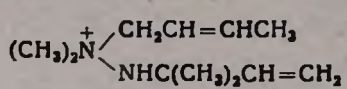
На примере солей II и IV показано, что и в этих условиях реакция протекает полностью с обращением мигрирующей группы. Перегруппировка имела место и при действии на соли I—IV эфирной суспензии фениллития. Однако выходы продуктов перегруппировки (54—69%) при этом уступали выходам, полученным под действием водного или порошкообразного едкого кали.

Результаты опытов по взаимодействию солей с порошкообразным едким кали и фениллитием приведены в таблице.

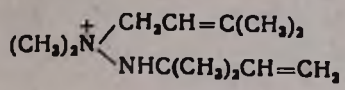
Для выяснения роли стерических факторов нами были подвергнуты перегруппировке соли VI—VIII, полученные из солей II и IV.



VI

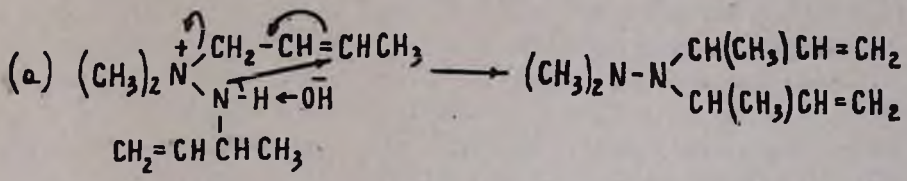


VII



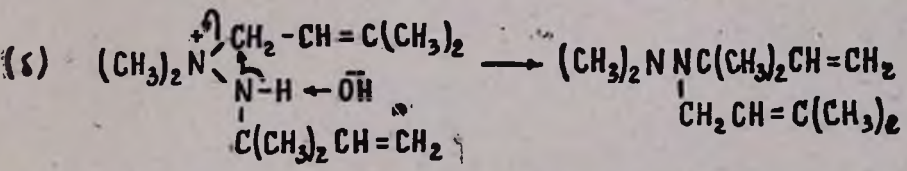
VIII

Согласно данным ГЖХ и ИК спектров взаимодействие соли VI с водной щелочью привело к образованию только одного продукта перегруппировки, образовавшегося по пятичленному циклическому механизму с выходом 74%.



В продуктах реакции не было обнаружено следов соединения с дизамещенной двойной связью.

Диаметрально противоположная картина наблюдалась при перегруппировке соли VIII. В этом случае по данным ГЖХ был также получен только один продукт, в ИК спектре которого наряду с частотами, характерными для незамещенной винильной группы, наблюдалось интенсивное поглощение в области двузамещенной двойной связи. Полученные данные свидетельствовали о протекании реакции по трехчленному механизму:



Промежуточное положение занимает соль VII, перегруппировка которой, согласно данным ГЖХ, привела к почти равномолекулярной смеси двух продуктов, образовавшихся по схемам (а) и (б).

В ИК спектре наблюдались частоты поглощения, характерные как для незамещенной винильной группы, так и для дизамещенной двойной связи.

Таким образом нами получены экспериментальные данные в пользу важности пространственных факторов при перегруппировке гидразиниевых солей.

Экспериментальная часть

Четвертичные гидразиниевые соли I—VIII получены осторожным прикапыванием галоидного аллила к раствору эквимольного количества соответствующего гидразина в абс. спирте при охлаждении. Из раствора соль осаждалась добавлением сухого эфира. Данные элементного анализа солей приведены в таблице.

В ИК спектрах солей I и III найдены частоты, характерные для незамещенной винильной группы; II, IV, V—для дизамещенной двойной связи, VI—VIII—для той и другой.

Следует отметить, что соли V, VII и VIII получались только в виде смеси с хлоргидратами.

Полученная смесь непосредственно вводилась в реакцию расщепления, о количестве соли в ней судили по данным элементного анализа. Выходы продуктов перегруппировки рассчитали на чистую соль гидразиния.

Общее описание взаимодействия солей I—V с порошкообразным едким кали. К четвертичной гидразиниевой соли прибавлялось двойное мольное количество порошкообразного едкого кали. Почти во всех случаях наблюдалась бурная реакция с саморазогреванием, после прекращения которого смесь тщательно экстрагировалась эфиром, высушивалась и перегонялась.

Выходы продуктов перегруппировки приведены в таблице.

Таблица

Расщепление $(CH_3)_2\overset{+}{N}\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}$

R	R″	Анализ, % найдено Cl (Br)	Анализ, % найдено N	Анализ, % вычислено Cl (Br)	Анализ, % вычислено N	Продукты перегруппировки (выход, %) под действием порошкообразного KOH	Продукты перегруппировки (выход, %) под действием эфирного р-ра C_4H_9Li	Литература
$CH_2CH=CH_2$	NH_2	(43,16)	15,35	(44,19)	15,47	70,5	55	[1]
$CH_2CH=CHCH_3$	NH_2	23,21	18,32	23,58	18,64	66,7	54	[1]
$CH_2C(CH_3)=CH_2$	NH_2	23,25	18,28	23,58	18,64	80,0	69	[2]
$CH_2CH=C(CH_3)_2$	NH_2	21,43	17,15	21,58	17,02	86,5	63	[1]
$CH(CH_3)CH=CHCH_3$	NH_2	*				91,8	—	—
$CH_2CH=CHCH_3$	$NHCH(CH_3)CH=CH_2$	17,08	14,21	17,39	13,69	73,8	—	—
$CH_2CH=CHCH_3$	$NHC(CH_3)_2CH=CH_2$	*				71,4	—	—
$CH_2CH=C(CH_3)_2$	$NHC(CH_3)_2CH=CH_2$	*				72,2	—	—

* См. в экспериментальной части.

Расщепление хлористого диметил-α-метилкротилгидразиния (V). Взято 10,8 г смеси соли и хлоргидрата. Найдено %: N 21,56. Вычислено %: для соли N 17,02, для хлоргидрата N 29,00. По данным расчета смесь состоит из 6,7 г (0,04 моля) соли и 4,1 г (0,028 моля) хлоргидрата. Смесь кипятилась в течение часа. Экстрагированием эфиром и перегонкой получено 4,7 г (91,8%) N,N-диметил-N′-α-метилкротилгидразина с т. кип. 127—130°/680 *мм*; d_4^{20} 0,7963; n_D^{20} 1,4318; MR_D 41,69, вычислено 41,60. Найдено %: C 66,09; H 12,95; N 21,67. $C_7H_{15}N_2$. Вычислено %: C 65,62; H 12,50; N 21,89. В ИК спектре найдены частоты, характерные для дизамещенной двойной связи и NH-группы (1667 и 3194 *см*$^{-1}$). В отогнавшемся эфире обнаружено 0,025 моля диметилгидразина с т. пл. оксалата 144—145°.

Расщепление хлористого N,N-*диметил*-N-*кротил*-N′-α-*метилаллилгидразиния (VI).* Из 6,6 г (0,0322 моля) соли VI получено 4 г (73,8%) N,N-диметил-N′,N′-ди(α-метилаллил)гидразина с т. кип. 67—69°/16,5 *мм*; d_4^{20} 0,8352; n_D^{20} 1,4557; MR_D 54,65, вычислено 55,33. Найдено %: C 71,61; H 11,45; N 16,50. $C_{10}H_{20}N_2$. Вычислено %: C 71,42; H 11,90; N 16,66. В ИК спектре найдены частоты, характерные для незамещенной винильной группы (932, 984, 1636 и 3098 *см*$^{-1}$).

Расщепление хлористого N,N-*диметил*-N-*кротил*-N′-α,α-*диметилаллилгидразиния (VII).* Взято 6,7 г смеси четвертичной гидразиниевой соли VII и хлоргидрата. Найдено %: $\overline{Cl}$ 17,98. Вычислено %: для соли $\overline{Cl}$ 16,24, для хлоргидрата $\overline{Cl}$ 21,58. По данным расчета смесь состоит из 4,5 г (0,02 моля) соли и 2,2 г (0,013 моля) хлоргидрата. После обычной обработки получено 2,6 г (71,4%) смеси N,N′-диметил-N′-кротил-N′(α,α-диметилаллил)- и N,N-диметил-N′-α-метилаллил-N′-(α,α-диметилаллил)гидразинов, перегнавшейся при 75—78°/10 *мм*; d_4^{20} 0,8379; n_D^{20} 1,4621. Найдено %: C 72,90; H 12,08; N 15,37. $C_{11}H_{22}N_2$. Вычислено %: C 72,52; H 12,08; N 15,33. По данным ГЖХ соотношение компонентов в смеси 1 : 1. ИК спектр: 927, 984, 1634, 1663 и 3111 *см*$^{-1}$.

Получено также 1,2 г (0,0094 моля) N,N-диметил-N′-α,α-диметилаллилгидразина с т. кип. 118—120°/680 *мм* и т. пл. оксалата 118—119°. Бутадиен в продуктах реакции не обнаружен.

Расщепление хлористого N,N-*диметил*-N-(γ,γ-*диметилаллил)*-N′-α,α-*диметилаллилгидразиния (VIII).* Взято 9,3 г смеси четвертичной гидразиниевой соли VIII и хлоргидрата. Найдено %: $\overline{Cl}$ 18,43; N 14,35. Вычислено %: для соли $\overline{Cl}$ 15,27, N 12,04, для хлоргидрата $\overline{Cl}$ 21,58; N 17,02. По данным расчета смесь состоит из 4,8 г (0,024 моля) соли и 4,5 г (0,027 моля) хлоргидрата. После обычной обработки получено 3,4 г (72,2%) N,N-диметил-N′-γ,γ-диметилаллил-N′-α,α-диметилаллилгидразина с т. кип. 91—95°/13 *мм*; d_4^{20} 0,8476; n_D^{20} 1,4682; MR_D 64,33, вычислено 64,56. Найдено %: C 73,42; H 12,69; N 14,10. $C_{12}H_{24}N_2$. Вычислено %: C 73,47; H 12,24; N 14,28. ИК спектр: 920, 995, 1640, 1670, 3075 *см*$^{-1}$.

Получено также 2,8 г (0,0176 моля) N,N-диметил-N′-α.α-диметилаллилгидразина с т. кип. 118—120°/680 *мм* и т. пл. оксалата 118—119°.

Изопрен в продуктах реакции не обнаружен.

Общее описание взаимодействия солей I—IV с фениллитием. К четвертичной гидразиниевой соли при охлаждении постепенно прибавлялось 1,5-мольное количество 1,3 эфирного раствора фениллития. Смесь перемешивалась в течение 10 час., из них 4 при температуре кипения эфира. Затем смесь подвергалась гидролизу водой и экстрагировалась эфиром, эфирный экстракт осторожно подкислялся небольшим избытком соляной кислоты, а эфирный слой отделялся. Продукты перегруппировки выделялись из солянокислого раствора подщелачиванием, экстрагированием эфиром и перегонкой. Выходы приведены в таблице.

ՀԻԴՐԱԶԻՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄ ԿԾՈՒ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ԵՎ ՖԵՆԻԼԼԻԹԻՈՒՄԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ։ ՏԱՐԱԾԱԿԱՆ ԳՈՐԾՈՆԻ ԴԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Կ. Պ. ՔԻՐԱՄԻՋՅԱՆ, Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Նախկինում ցույց ենք տվել, որ ալիլային խումբ պարունակող հիդրազինիումային աղերը ջրային հիմքի հետ փոխազդելիս վերախմբավորվում են հինգանդամանի ցիկլիկ մեխանիզմով, առաջացնելով շրջված ալիլային խմբով տրիալկիլհիդրազիններ։

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ նույն վերախմբավորումը հաջողությամբ է ընթանում նաև փոշիացրած կծու կալիումի, ինչպես և ֆենիլլիթիումի եթերային լուծույթի ազդեցությամբ։

Հաստատված է նաև, որ եթե հիդրազինիումային աղերի հինգանդամանի ցիկլիկ մեխանիզմով վերախմբավորման համար առկա են տարածական դժվարություններ, վերախմբավորումն ընթանում է եռանդամանի մեխանիզմով, այսինքն՝ ալիլային խումբը չի շրջվում։

THE REARRANGEMENT OF HYDRAZINIUM SALTS BY THE ACTION OF POTASSIUM HYDROXIDE AND PHENYL LITHIUM ON THE ROLE OF THE STEIRI FACTOR

K. P. KIRAMIJIAN, M. H. INJIKIAN and A. T. BABAYAN

Treatment of hydrazinium salts having allyl group with powdered potassium hydroxide or ethereal solution of phenyl lithium leads to rearrangement by a fivemembered cyclic mechanism.

It has been shown also that there is a probability that the rearrangement may follow a threemembered cyclic mechanism.

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. Г. Инджикян, Ж. Г. Гегелян, А. Т. Бабаян*, Арм. хим. ж., 19, 674 (1966).
2. *K. H. Köoig, B. Zeeh*, Ber., 103, 2052 (1970).