

О ПЕРЕГРУППИРОВКЕ ГИДРАЗИННИЕВЫХ СОЛЕЙ В ОТСУТСТВИЕ НУКЛЕОФИЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 IX 1973

Установлено, что перегруппировка гидразиниевых солей с аллильной или метилаллильной группами может быть успешно осуществлена и в отсутствие нуклеофильных реагентов. Выведен ряд относительной склонности к миграции групп аллильного типа при перегруппировке гидразиниевых солей под действием водной щелочи.

Библ. ссылок 3.

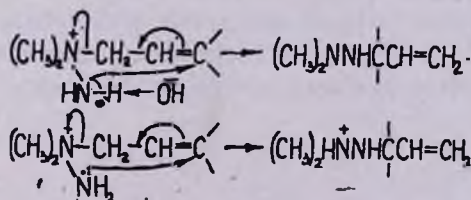
Ранее нами было найдено, что четвертичные гидразиниевые соли, содержащие группу аллильного типа, под действием водной щелочи перегруппировываются с образованием несимметричных гидразинов с обращенной аллильной группой [1].

В настоящей работе установлено, что перегруппировка солей аллил- и метилаллилгидразиния может быть успешно осуществлена и в отсутствие водной щелочи—нагреванием при 140° в диметилформамиде или без растворителя.

Сходно построенные гидразиниевые соли с кротильной и γ,γ-диметилаллильной группами в аналогичных условиях образуют незначительные количества продуктов перегруппировки. Одновременно получается небольшое количество продуктов отщепления.

Меньшая реакционность кротил- и γ-метилкротилгидразиниевых солей наблюдается и при проведении перегруппировки под действием водной щелочи. Оказалось, что изучаемые гидразиниевые соли по легкости реагирования при комнатной температуре располагаются в последовательности: аллил>кротил>метилкротил.

Перегруппировка солей гидразиния, содержащих группу аллильного типа (как в присутствии, так и в отсутствие щелочи) представляется нам протекающей по пятичленному циклическому механизму согласно схеме



Полученный ряд легкости реагирования находится в соответствии с этой схемой. Действительно, введение алкильных групп в γ -положение аллильной группы будет оказывать как электронные, так и стерические препятствия протеканию перегруппировки.

Отметим, что другой теоретически возможный механизм перегруппировки, аналогичный предложенному Дженин и Друем [2] для перегруппировки Стивенса и включающий в себя промежуточное образование ионной пары, нами не рассматривается, т. к. хлористый диметилбензилгидразиний в применяемых условиях реакции без изменений вернулся обратно.

Экспериментальная часть

1. *Перегруппировка хлористого диметилаллилгидразиния. а) В диметилформамиде.* 4,8 г (0,035 моля) соли, растворенной в 10 мл диметилформамида, нагревалось 3 часа при 140°. Затем диметилформамид был удален, остаток промыт эфиром, растворен в воде и осторожно подщелочен при охлаждении после добавления эфира. Перегонкой эфирного экстракта получено 2,2 г (61%) N,N-диметил-N'-аллилгидразина с т. кип. 100—102°/680 мм и т. пл. оксалата 114—115° [1]. В отогнавшемся эфире обнаружено 0,002 моля (5,7%) диметилгидразина с т. пл. оксалата 143—144°.

б) *Без растворителя.* 6,7 г (0,049 моля) соли нагревалось 5 час. при 140°. Растворением в воде, подщелочением и экстрагированием эфиром получено 3,1 г (63%) N,N-диметил-N'-аллилгидразина и 0,0035 моля (7,1%) диметилгидразина.

2. *Перегруппировка хлористого диметилметаллилгидразиния. а) В диметилформамиде.* Опыт проводился аналогично 1а. Из 5,3 г (0,035 моля) соли получено 2,2 г (54,8%) N,N-диметил-N'-металлилгидразина с т. кип. 119—122°/680 мм и т. пл. оксалата 113—114° [3]. В отогнавшемся эфире обнаружено 0,009 моля (25%) диметилгидразина с т. пл. оксалата 143—144°.

б) *Без растворителя.* Опыт проводился аналогично 1 б. Из 6,8 г (0,045 моля) соли получено 2,4 г (46,6%) N,N-диметил-N'-металлилгидразина и 0,01 моля (22%) диметилгидразина.

3. *Определение сравнительных скоростей перегруппировки хлористых солей диметилаллил-, диметилкротил- и диметил- γ,γ -диметилаллилгидразиния.* По 0,033 моля соли смешивалось с 46 г 35% раствора едкого кали. Получался гомогенный раствор. После 5-дневного стояния при комнатной температуре выходы продуктов перегруппировки составляли соответственно 25,12 и 2%, после 10-дневного стояния — 42,21 и 3,3%. Образования продуктов расщепления не наблюдалось.

ՆՈՒԿԼԵՈՅԻՆ ԹԵԱԴԵՆՏԻ ԲԱՑԱԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՀԻԴՐԱԶԻՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՎԵՐԱԽՄՐԱՎՈՐՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Կ. Պ. ԹԻՐԱՄԻԶՅԱՆ, Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ալիլ կամ մետալիլ խումբ պարունակող հիդրազինիումային աղերը վերախմբավորվում են նաև նուկլեոֆիլ ռեագենտի բացակայության դեպքում, 140°-ում դիմեթիլֆորմամիդում, կամ առանց լուծիչի տաքացնելիս: Հաստատված է նաև, որ ալիլ, կրոտիլ և մեթիլկրոտիլ խումբ պարունակող հիդրազինիումային աղերը սենյակային ջերմաստիճանում ջրային հիմքի հետ փոխազդելիս ըստ վերախմբավորման հեշտությամբ դասավորվում են հետևյալ շարքով՝ ալիլ, կրոտիլ, մեթիլկրոտիլ:

ON THE REARRANGEMENT OF HYDRAZINIUM COMPOUNDS
IN THE ABSENCE OF NUCLEOPHYLIC REAGENTS

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

It has been shown that the rearrangement of hydrazinium compounds containing allyl or metallyl groups may take place also in the absence of the nucleophylic reagents. The mechanism of the reaction is discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Գ. Инджикян, Ж. Գ. Гегелян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 19, 674 (1966).
2. E. F. Jenpy, J. Druzy, Ang. Chem., 74, 152 (1962).
3. K. H. König, B. Zeeh, Ber., 103, 2052 (1970).