

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕАКЦИЮ ПИКРИЛИРОВАНИЯ ГИДРАЗИНОВ

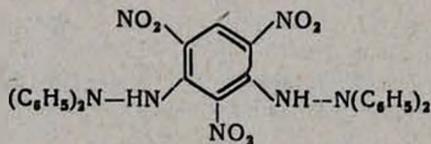
И. Б. ДОНСКИХ и Р. О. МАТЕВОСЯН

Ереванский отдел органического синтеза ВНИИ ИРЕА

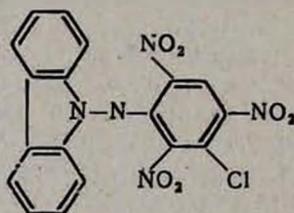
Поступило 25 III 1977

Результаты работ [1,2] позволяют рассматривать свойства растворов как функцию особенностей их строения. В этом плане очевидно, что структурные и связанные с ними энергетические характеристики растворителя должны также оказывать влияние на комплекс свойств раствора.

Нами изучено влияние растворителя на замещение хлора в 1,3,5-тринитро-2,4-дихлорбензоле (I) на гидразиновый остаток. Использовали три гидразина: α,α -дифенилгидразин (II), N-аминокарбазол (III), α -бензоил- α -фенилгидразин (IV). В качестве растворителей использовали бензол, хлороформ, дихлорэтан, ацетон, метанол, диметилформамид. Для пикрилирования во всех случаях брали 4-кратный избыток гидразина, концентрация I составляла $5 \cdot 10^{-1}$ М, реакционную смесь выдерживали при 60°. Результаты сведены в таблицу, из которой следует, что в случае реакции I с дифенилгидразином во всех растворителях образуется бигидразин V.



V



VI

В случае реакции I с N-аминокарбазолом лишь после 20-часового нагрева в спирте и ДМФА был выделен гидразин VI. В других растворителях даже после 60-часового нагревания было выделено вещество красного цвета с т. пл. 95°, кипячение которого в метаноле приводит к образованию гидразина VI. Этот факт и данные элементного анализа указывают на то, что полученное вещество является промежуточным комплексом с переносом заряда (КПЗ) аминокарбазола с I состава 1 : 1.

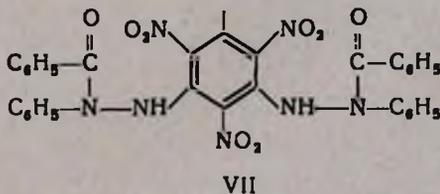
Таблица

Продукты реакции I с гидразинами II—IV. Время реакции 30 мин.

Реагенты	Растворитель					
	бензол	хлороформ	ДХЭ	ацетон	метанол	ДМФА
I + II	V	V	V	V	V	V
I + III	КПЗ	КПЗ	КПЗ	КПЗ	VI	VI
I + IV	VII	I + IV	VII	I + IV	VII	VII

Как известно для реакций такого типа [3,4], увеличение полярности растворителя должно способствовать ускорению реакции, что и имеет место в случае использования в качестве растворителя метанола и ДМФА. Если принять, что для течения реакции существенным фактором является полярность растворителя, то увеличение диэлектрической проницаемости среды до значения диэлектрической проницаемости метанола ($\epsilon=32,65$) и выше должно приводить к получению гидразина VI. Однако проведение исследуемой реакции в смеси ацетон-вода с объемным соотношением 2,33 : 1 и диэлектрической проницаемостью 38,4 при 60-часовом нагревании, а также в смеси метанол-вода при объемном соотношении 3 : 1 привело к тому же комплексу N-аминокарбазола с I состава 1 : 1.

Реакция I с α -бензоил- α -фенилгидразином в хлороформе и ацетоне не протекает даже при длительном кипячении. Во всех других растворителях после 30-минутного нагревания был выделен бигидразин VII.



Экспериментальная часть

Полученные результаты трудно объяснить как влиянием полярности растворителя, так и наличием в системе специфической сольватации.

Синтез соединений I—VII осуществляли по методикам [5,6], очистку растворителей—по [7].

Все изученные соединения перед исследованиями выдерживали в вакууме $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ тор 20 час., затем анализировали.

Для определения диэлектрической проницаемости исследованных систем использовали диэлькометр «Тангенс». Съемки проводили при $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Б. Донских, О. Б. Донских, А. А. Давыдов, Б. П. Мананников, Р. О. Матевосян, А. К. Чирков, ДАН, 210, 104 (1973).
2. И. Б. Донских, О. Б. Донских, В. Н. Яковлева, Б. П. Мананников, Р. О. Матевосян, ЖОрХ, 10, 595 (1974).
3. S. Poroulet, M. Por, C. r., 245, 846 (1957).
4. E. F. Caldin, J. Peacock, Trans. Far. Soc., 51, 121 (1955).
5. S. Goldschmidt, K. Renn, Ber., 55, 628 (1922).
6. Л. И. Сташков, Р. О. Матевосян, ЖОрХ, 12, 2087 (1965).
7. А. Вайсберг, Э. Проскауэр, Органические растворители, ИЛ, М., 1967.