

УДК 542.921+547.333.4+547.334

О ПЕРЕГРУППИРОВКЕ ГИДРАЗИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ФУРИЛЬНУЮ ИЛИ ТИЕНИЛЬНУЮ ГРУППУ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 14 I 1971

Установлено, что гидразиновые соли и илidy с фурильной или тиенильной группой перегруппировываются без участия кольца.

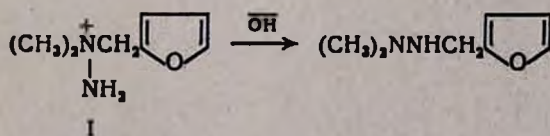
Библ. ссылок 4.

Нами было найдено, что гидразиновые соли, содержащие группу аллильного типа, перегруппировываются под действием водной щелочи с обращением миприрующей группы [1]. Сходные по строению гидразиновые илidy в зависимости от строения аллильной группы образуют при нагревании как «обращенные», так и «необращенные» продукты перегруппировки [2].

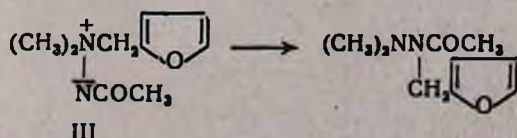
Из литературы известно, что перегруппировка гидразиновых солей [3] и илidов [4] с бензильной группой происходит с образованием N'-бензильных производных, т. е. без участия ароматического кольца.

Настоящее сообщение посвящено изучению гидразиновых соединений, содержащих фурильную или тиенильную группу.

Расщепление соли I под действием 25%-ного раствора едкого кали привело к образованию продукта перегруппировки, содержащего, по данным спектра ЯМР, монозамещенное фурановое кольцо, т. е. реакция произошла без вовлечения двойной связи кольца.



Аналогичные данные были получены и при нагревании илidy III с фурильной группой.



В реакционной колбе имело место образование большого количества смолы.

Взаимодействие соли II с водной щелочью. Аналогично из 12,4 г (0,064 моля) соли получено 4,4 г (43,8%) N,N-диметил-N'-тиенилгидразина с т. кип. 81—83°/6,5 мм; d_4^{20} 1,0541; n_D^{20} 1,5370; M_{RD} 46,22, вычислено 46,12. Найдено %: C 54,08; H 7,78; N 17,60. $C_7H_{11}N_2S$. Вычислено %: C 53,84; H 7,69; N 17,90. В спектре ПМР обнаружен сигнал δ_{CH} , 3,9 (синглет). Оксалат, т. пл. 128—129° (из спирта).

Перегруппировка илида III. 6,6 г илида нагревалось при 3 мм на масляной бане. При 102—103° перегналось 6 г жидкости, из которой повторной перегонкой получено 5,3 г (80,3%) N,N-диметил-N'-фурил-N'-ацетилгидразина с т. кип. 101—104°/3 мм; d_4^{20} 1,0740; n_D^{20} 1,4919; M_{RD} 49,15, вычислено 49,83. Найдено %: C 59,50; H 7,69; N 15,88. $C_9H_{14}N_2O_2$. Вычислено %: C 59,34; H 7,69; N 15,38. Спектр ПМР (в CCl_4): δ_{SOCH} , 1,95 (синглет), $\delta_{N(CH_3)}$, 2,38 (синглет), δ_{CH} , 4,35 (синглет); $\delta_{C,H,O}$ 6,01 (мультиплет).

Оксалат, т. пл. 148—149° (из спирта).

Перегруппировка илида IV. Аналогично из 6,5 г илида после повторной перегонки получено 4,9 г (75,3%) N,N-диметил-N'-тиенил-N'-ацетилгидразина с т. кип. 133—135°/4 мм; d_4^{20} 1,1252; n_D^{20} 1,5431; M_{RD} 54,71, вычислено 55,45. Найдено %: C 54,83; H 7,70; N 14,59. $C_9H_{14}N_2OS$. Вычислено %: C 54,54; H 7,07; N 14,14. Спектр ПМР (в CCl_4): δ_{SOCH} , 2,05 (синглет); $\delta_{N(CH_3)}$, 2,5 (синглет), δ_{CH} , 4,65 (синглет); $\delta_{C,H,S}$ 6,7—7,2 (мультиплет).

ՀԱՅԻՐԻԼԱՅԻՆ ԿԱՍ ՔԻՄԻԱՅԻՆ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀԻԴՐԱԶԻՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԱՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Կ. Պ. ՔԻՐԱՄԻՋՅԱՆ, Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱՐԱՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Նախկինում ցույց ենք տվել, որ ալիլային խումբ պարունակող հիդրազինիումային աղերը ջրային հիմքի հետ փոխազդելիս ենթարկվում են վերախմբավորման, առաջացնելով շրջված ալիլային խմբով տրիակիլ հիդրազիններ: Նման կառուցվածքի հիդրազինիումային իլիդները տաքացնելիս, նայած ալիլային խմբի կառուցվածքին՝ վերախմբավորվում են առաջացնելով ինչպես շրջված, այնպես էլ չշրջված ալիլային խմբով հիդրազիններ:

Ներկա աշխատանքում ալիլային խումբը փոխարինված է ֆուրիլային և թիենիլային խմբերով: Հաստատված է, որ վերահիշյալ խմբերով հիդրազինիումային աղերը և իլիդները վերախմբավորվում են եռամիասնի ցիկլիկ մեխանիզմով, առաջացնելով N'-ֆուրիլ- և N'-թիենիլհիդրազիններ, այսինքն արոմատիկ օդակի կրկնակի կապը վերախմբավորմանը չի մասնակցում:

ON THE REARRANGEMENT OF HYDRAZINIUM COMPOUNDS
CONTAINING FURL AND THIENYL GROUPS

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

It has been shown that the rearrangement of hydrazinium salts and hydrazinium ylides containing furyl or thienyl group occurs without ring participation.

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. Ж. Г. Гегелян, К. Л. Қирамиджян, М. Г. Инджикян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 23, 1010 (1970).
3. К. Н. Кӧнлг, В. Зеһ, Chem. Ber., 103, 2052 (1970).
4. S. Wawzonek, E. Jeakey, J. Am. Chem. Soc., 82, 5718 (1960).