

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA**

Հայաստանի քիմիական հանդես
Химический журнал Армении 75, №2, 2022 Chemical Journal of Armenia

DOI: 10.54503/0515-9628-2022.75.2-186

**СИНТЕЗ И БРОМИРОВАНИЕ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ,
СОДЕРЖАЩИХ ДВЕ АЛЛИЛЬНЫЕ ГРУППЫ.**

А.Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН*, Т.А. СААКЯН, А.Б. ЕРЕМЯН, А.Г. АЙВАЗЯН

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии НАН РА
Армения, 0014, г. Ереван. пр. Азатутян 26
*E-mail: ara.gyulnazaryan@gmail.com

Поступило 25.03.2022

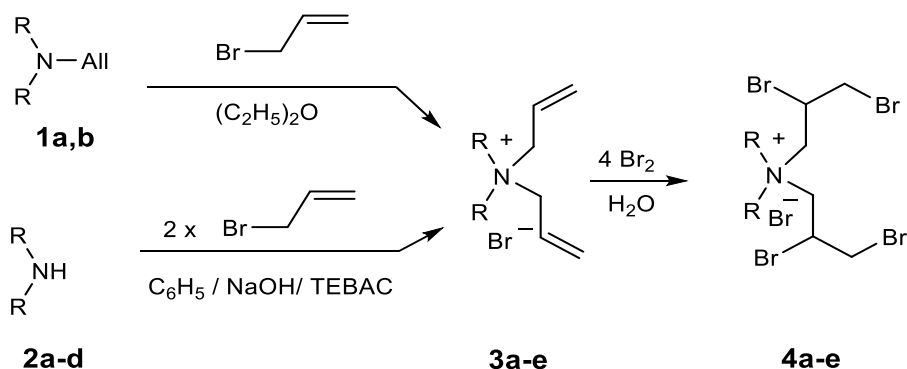
С использованием межфазного катализатора – триэтилбензиламмоний хлорида, раствора NaOH и вторичного амина разработан одностадийный метод синтеза аммониевых солей, содержащих две аллильные группы. Осуществлено бромирование полученных солей с целью выяснения возможности протекания циклизации, как в случае дипропаргильных аналогов, или образования линейных продуктов присоединения. С помощью ЯМР спектроскопии и рентгенструктурного анализа однозначно доказано, что результатом реакции является образование линейных продуктов присоединения к кратной связи.

Рис.1, библи. ссылок 5.

Бромирование аммониевых солей, содержащих различные непредельные группы исследовано достаточно подробно. Ранее было показано, что в тех случаях, когда кратная связь обеднена электронами или имеются стерические затруднения, присоединение брома к кратной связи не происходит и образуются лишь комплексы типа полигалогенидов аммония [1]. Дальнейшие исследования показали, что бромирование солей, содержащих две пропаргильные группы приводит, в основном, к спироциклическим соединениям, где оба атома брома находятся у терминального атома углерода [2].

В связи с этим было намечено исследовать бромирование солей с двумя аллильными группами с целью выяснения возможности циклизации и в этом случае (схема 1).

Схема 1



1a,b: R = Me (a), Et (b); 2a-d: R, R¹ = Et, Et (a), Pr, Pr (b), (CH₂)₅ (c), O(CH₂CH₂)₂ (d);
3a-e, 4a-e: R, R¹ = Me, Me (a), R¹ = Et, Et (b), Pr, Pr (c), (CH₂)₅ (d), O(CH₂CH₂)₂ (e).

На начальной стадии, алкилированием диметилаллиламина (**1a**) и диэтилаллиламина (**1b**) бромистым аллилом в эфире по ранее известному методу [3], а также по разработанному нами в настоящее время альтернативному одностадийному методу алкилирования диэтиламина (**2a**), дипропиламина (**2b**), пиперидина (**2c**) и морфолина (**2d**) двукратным количеством бромистого аллила в системе бензол / NaOH / ТЭБАХ, синтезированы четвертичные аммониевые соли **3a-e**. Для изучения реакции бромирования указанных четвертичных солей соединение **3a** синтезировано по известному методу [3] и поскольку в цитируемой статье отсутствуют спектральные данные соединения **3a**, было сочтено целесообразным привести данные его ЯМР-спектров ^1H и ^{13}C .

Бромирование солей **3a-e** проводили 4-х кратным количеством элементарного брома в воде. После разложения образовавшихся комплексных соединений ацетоном были получены продукты бромирования в виде бледно-желтых кристаллических соединений **4a-e**.

Строение синтезированных соединений доказано спектроскопией ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C , подтверждено элементным анализом, чистота проверена тонкослойной хроматографией.

Структура соединения **4b** доказана также с помощью рентгеноструктурного анализа.

Дифракционные измерения проведены при комнатной температуре на автодифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (графитовый монохроматор, Mo-K α излучение, $\theta/2\theta$ -сканирование). В ходе дифракционного эксперимента наблюдался спад интенсивности на 60%, контролируя по отражению контроля интенсивности. Наблюдая это, нами было принято решение покрыть кристалл эпоксидной смолой и в этом случае спад интенсивности составил примерно 20% по окончании эксперимента.

Параметры моноклинной элементарной ячейки определены и уточнены по 24 рефлексам с $14.4 < \theta < 15.9$. Структура расшифрована прямым методом. Учет поглощения проведен по методу пси-скана[4]. Координаты атомов водорода определены по геометрическим расчетам и уточнены по модели «наездника» со следующими условиями: длина связей C-H=0.96÷0.97 Å, $U_{\text{iso}}(\text{H})=1.2\div 1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$. Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов и изотропном – для атомов водорода. Все структурные расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL[5].

Кристаллографические данные в формате CIF депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных, номер депозита CCDC 2123955. Рентгенструктурный анализ соединения (VII), показал, что молекула исследуемого соединения является солью с положительно заряженным четвертичным азотом (N1) и положительный заряд четвертичного азота компенсируется анионом брома (Br1) (рис. 1). В молекуле атомы брома (Br2, Br3 и Br4, Br5) пропильных групп расположены в *цис*-конфигурации.

В молекуле соединения (VII) имеются хиральные центры на асимметричных атомах C3 и C6, соответственно S и R конфигурации. В связи с тем, что соединение кристаллизовалась в centrosymmetric пространственной группе P2₁/n кристалл состоит из рацемической смеси (S, R) и (R, S)-энантиомеров.

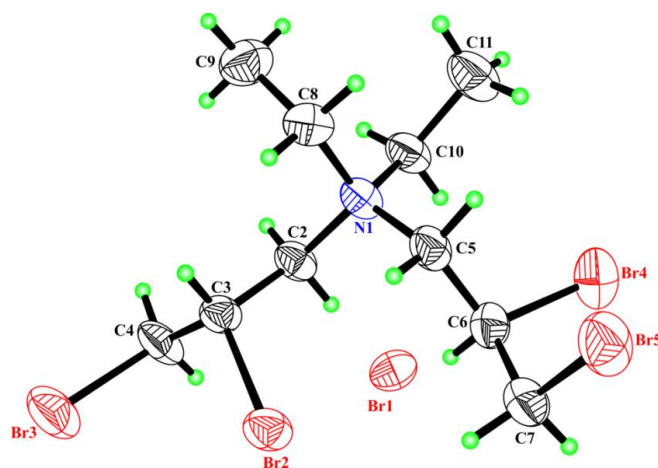


Рис. 1. Структура молекулы **4e** с нашей нумерацией атомов, эллипсоиды анизотропных тепловых колебаний представлены на уровне 50%-ной вероятности.

Таким образом, в результате проделанной работы однозначно доказано, что циклические продукты в описанных опытах не образуются.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР получены на спектрометре Varian Mercury-300 с рабочей частотой 300 (^1H) и 75.453 (^{13}C) МГц в ДМСО- d_6 , химические сдвиги приведены относительно внутреннего стандарта–ТМС. Анализ методом ТСХ осуществлен на пластинках Silufol UV-254 в системе растворителей *n*-бутанол–этанол–вода–уксусная кислота, 10:7:6:4, проявитель – пары иода. Температуры плавления веществ измеряли на микронагревательном столике Voeitius с наблюдательным устройством РНМК-0.5.

Общее описание синтеза аммониевых солей (3b-e). К раствору 0.05 моля соответствующего амина (диэтиламин, дипропиламин, морфолин, пиперидин) в 25 мл сухого бензола при перемешивании добавляли 0.45 г (0.002 моля) триэтилбензиламмоний хлорида (ТЭБАХ). После растворения ТЭБАХ к раствору при 50 °С по каплям добавляли 12.1 г (0.1 моля) аллилбромида. После этого к раствору в течение 2-х ч при 50 °С добавляли половину от 4.0 г (0.1 моля) едкого натра, далее после растворения добавляли остальную часть основания. Наблюдалось осаждение соли, которую промывали абс. эфиром и высушивали. Выходы количественные.

N-Аллил-N,N-диметилпроп-2-ен-1-аммоний бромид (3a). Получен по описанному методу [5] в виде полужидкой соли взаимодействием аллилдиметиламина с бромистым аллилом. R_f 0.43. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц: 3.14 с (6H, CH_3), 4.18 уш. д (4H, $J=7.2$, CH_2), 5.56 дд (2H, $J^1=10.1$, $J^2=1.7$, $=\text{CH}_2$), 6.13 ддт (2H, $J^1=16.8$, $J^2=10.1$, $J^3=7.2$, $=\text{CH}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 48.7 (CH_3), 64.8 (CH_2), 125.5 ($=\text{CH}_2$), 127.4 ($=\text{CH}$). Найдено, Br, %: Br, 38.55. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{BrN}$. Вычислено, Br, %: 38.76.

N-Аллил-N,N-диэтилпроп-2-ен-1-аммоний бромид (3b). Получен взаимодействием диэтиламина с бромистым аллилом. Т. пл. 246-247 °С, R_f 0.6. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц: 1.35 т (6H, $J=7.2$, CH_3), 3.39 к (4H, $J=7.2$, CH_2CH_3), 4.06 уш. д (4H, $J=7.2$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.62 ддт (2H, $J^1=10$, $J^2=1.7$, $J^3=1.5$, $=\text{CH}_2$), 5.77 ддт (2H, $J^1=16.9$, $J^2=1.7$, $J^3=1.20$, $=\text{CH}_2$), 6.12 ддт (2H, $J^1=16.9$, $J^2=10.1$, $J^3=7.2$, $=\text{CH}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 7.4 (CH_3), 52.96 (CH_2), 59.4 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 125.3 ($=\text{CH}_2$), 1216.6 ($=\text{CH}$). Найдено, Br, %: 33.82. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{BrN}$. Вычислено, Br, %: 34.12.

N-Аллил-N,N-дипропилпроп-2-ен-1-аммоний бромид (3c). Получен взаимодействием дипропиламина с бромистым аллилом. Т. пл. 211-212 °С, R_f 0.37. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц: 0.98 т (6H, $J=7.3$, CH_3), 1.73-1.86 м (4H, CH_2CH_3), 3.22-3.29 м (4H, $\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5$), 4.10 д (4H, $J=7.1$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.61 дд (2H, $J^1=10.2$, $J^2=1.6$, $=\text{CH}_2$), 5.75 дд (2H, $J^1=16.8$, $J^2=1.6$, $=\text{CH}_2$), 6.13 ддт (2H, $J^1=16.8$, $J^2=10.12$, $J^3=7.2$, $=\text{CH}$).

7.1, =CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 10.3 (CH_3), 15.0 (CH_2), 59.5 (NCH_2), 125.5 (=CH), 126.5 (=CH $_2$). Найдено, Br, %: 30.65. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{BrN}$. Вычислено, Br, %: 30.47.

1,1-Диаллилпиперидин-1-аммоний бромид (3d). Получен взаимодействием пиперидина с бромистым аллилом. Т. пл. 156-158 °C, R_f 0.74. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., $\Gamma\zeta$: 1.66-1.75 м (2H, γ -CH $_2$ пиперидин), 1.87-1.97 м (2H, β -CH $_2$ пиперидин), 3.49-3.54 (4H, (α -CH $_2$ пиперидин), 4.16 уш.д (4H, $J = 7.2$ CH $_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.64 уш.дд (2H, $J^1 = 10.1$, $J^2 = 1.7$, =CH $_2$), 5.79 ддт (2H, $J^1 = 16.8$, $J^2 = 1.7$, $J^3 = 1.1$, =CH $_2$), 6.12 (2H, $J^1 = 16.8$, $J^2 = 10.1$, $J^3 = 7.2$, =CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 18.9 (β -CH $_2$ пиперидин), 20.2 (γ -CH $_2$ пиперидин), 57.0 (α -CH $_2$ пиперидин), 60.1 (CH $_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 125.0 (=CH $_2$), 127.0 (=CH). Найдено, Br, %: 32.18. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{BrN}$. Вычислено, Br, %: 32.46.

4,4-Диаллилморфолин-4-аммоний бромид (3e). Получен взаимодействием морфолина с бромистым аллилом. Т. пл. 222-224 °C, R_f 0.6. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., $\Gamma\zeta$: 3.53-3.61 м (4H, O(CH $_2$) $_2$), 3.98-4.06 м (4H, N(CH $_2$) $_2$), 4.31 д (4H, $J = 7.1$, CH $_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.69 дд (2H, $J^1 = 10.1$, $J^2 = 1.2$, =CH $_2$), 5.82 д (2H, $J = 16.8$, =CH $_2$), 6.14 ддт ((2H, $J^1 = 16.8$, $J^2 = 10.1$, $J^3 = 7.1$, =CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 56.1 (NH $_2$), 59.4 (OCH $_2$), 60.3 CH $_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 124.8 (=CH $_2$), 127.7(=CH). Найдено, %: Br, 32.13. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{BrNO}$. Вычислено, Br, %: Br, 32.20.

Общее описание бромирования аммониевых солей (3a-e). К раствору 0.25 моля исходной соли в 50 мл воды, при комнатной температуре добавляли по каплям 8 г (0.1 моль) брома. Фильтрованием выделяли образовавшиеся комплексы брома с аммониевыми солями. После разложения комплексов высушенным ацетоном ацетоном были выделены продукты бромирования.

2,3-Дибром-N-(2,3-дибромпропил)-N,N-диметилпропан-1-аммоний бромид (4a). Получен бромированием соли **3a**. Т. пл. 113-115 °C, R_f 0.40. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., $\Gamma\zeta$: смесь двух диастереоизомеров Н 60/ 40%. 3.45 с (1,8 Н, CH $_3$), 3.46 с (2,4 Н, CH $_3$), 3.47 с (1,8 Н, CH $_3$), 3.93 дд (0,8 Н, $J^1 = 11.1$, $J^2 = 5.7$, =CH $_2$), 3.94 дд (1,2 Н, $J^1 = 11.1$, $J^2 = 5.7$, =CH $_2$), 4.12-4.22 м (4H, 2 CH $_2$), 4.41 дд (1,2 Н, $J^1 = 15.0$, $J^2 = 6.0$, =CH $_2$), 4.43 дд (0,8 Н, $J^1 = 15.0$, $J^2 = 6.0$, =CH $_2$), 5.373-5.47 м (2H, CH). Найдено, Br, %: 76.12. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Br}_5\text{N}$. Вычислено, Br, %: 75.99.

2,3-Дибром-N-(2,3-дибромпропил)-N,N-диэтилпропил-1-аммоний бромид (4b). Получен бромированием соли **3b**. Т. пл. 131-132 °C, R_f 0.70. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., $\Gamma\zeta$: 1.39 т (3H, $J = 7.0$, CH $_3$), 1.41 т (3H, $J = 7.0$, CH $_3$), 3.37-3.44 м (2H, CH), 3.75 к (2H, $J = 7.0$, CH $_2\text{CH}_3$), 3.80 к (2H, $J = 7.0$, CH $_2\text{CH}_3$), 3.98 дд (2H, $J^1 = 11.4$, $J^2 = 5.1$, =CH $_2$), 4.09-4.23 м (6H, 3 · CH $_2$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 8.1 (CH $_3$), 8.2

(CH₃), 38.4 (2 · CH₂Br), 42.7 (2 · NCH₂), 54.5 (CH₂N), 564.7(CH₂N), 62.7 (2 · CH). Найдено, Br, %: 72.47. C₁₀H₂₀Br₅N. Вычислено, Br, %: 72.14.

2,3-Дибром-N-(2,3-дибромпропил)-N,N-дипропилпропан-1-аммоний бромид (4с). Получен бромированием соли **3с**. Гигр. кр., R_д = 0.33. R_ф 0.65. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д., Гц, смесь двух диастереоизомеров H 60/40%: 3.45 с (1,8H, CH₃), 3.46 с (2,4H, CH₃), 3.47 с (1,8H, CH₃), 3.93 дд (0,8H, J¹ = 11.1, J² = 5.7, CH₂), 3.94 дд (1,2H, J¹ 11.1, J² 5.7, CH₂), 4.12-4.22 м (4H, и 2. CH₂), 4.41 дд (1,2H J¹ = 15.0, J² = 6.0, CH₂), 4.43 дд (0,8H, J¹ = 15.0, J² 6.0, CH₂), 5.37-5.47 м (2H, CH). Найдено, Br, %: 68.43. C₁₂H₂₄Br₅N. Вычислено, Br, %: 68.66.

1,1-Бис(2,3-дибромпропил)пиперидин-1-ий бромид (4д). Получен бромированием соли **3д**. Т. пл. 156-158 °C, R_ф 0.60. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д., Гц: 1.71-1.81 м (2H, γ = CH₂ пиперидин), 1.90-2.05 м (4H, β= CH₂ пиперидин), 3.77 уш.т (2H, J² = 5.4, α-CH₂ пиперидин), 4.01 дд (2H, J¹ = 11.1, J² = 5.4, CH₂Br), 4.11 дд (2H, J¹ = 11.1, J² = 5.1, CH₂Br), 4.27-4.41 м (4H, N(CH₂)₂), 5.37-5.46 м (2H, 2 · CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 19.4 (β-CH₂ пиперидин), 19.6 (γ-CH₂ пиперидин), 37.9 (CH₂ Br), 42.8 (α-CH₂ пиперидин), 57.7 N(CH₂), 59.4 N(CH₂), 64.3 (2 · CH). Найдено, Br, %: 70.38. C₁₁H₂₀Br₅N. Вычислено, Br, %: 70.61.

4,4-Бис(2,3-дибромпропил)морфолин-1-ий бромид (4е). Получен бромированием соли **3е**. Т. пл. 124-125 °C, R_ф 0.76. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д., Гц, смесь диастереоизомеров: 3.96 м (4H, 2 · CH₂Br), 3.97-4.18 м (8H, N(CH₂CH₂) O), 4.49-4.61 м (4H, 2 · CH₂CH), 5.33-5.48 м (2H, 2 · CHBr). Найдено, Br, %: 70.57. C₁₀H₁₈Br₅NO. Вычислено, Br, %: 70.37.

ՄԻԱԺԱՄԱՆԱԿ ԵՐԿՈՒ ԱԼԻԱՅԻՆ ԽՄԲԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՒ ԲՐՈՄԱՑՈՒՄԸ

Ա.Խ.ԳՅՈՒԼՆԱԶԱՐՅԱՆ, Տ.Ա.ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ա.Բ.ԵՐԵՄՅԱՆ,
Ա.Գ.ԱՅՎԱԶՅԱՆ

Մշակվել է միաժամանակ երկու ալիլային խմբեր պարունակող ամոնիումային աղերի սինթեզի միափուլ եղանակ՝ օգտագործելով միջֆազ կատալիզի խթանիչ տրիէթիլբենզիլամոնիում քլորիդ, հիմքի լուծույթ, երկրորդային ամին: Իրականացվել է ստացված աղերի բրոմացումը՝ նպատակ ունենալով պարզել, թե այս դեպքում էլ բրոմացումն ուղեկցվում է ցիկլացումով, ինչպես դիպրոպարգիլային նմանակների դեպքում, թե ստացվում են գծային արգասիքներ: Միանշանակ ապացուցվել է, որ այս դեպքերում ցիկլացում տեղի չի ունենում, և ստացվում են կրկնակի կապին միացման գծային արգասիքներ: Ապացուցվել է ՄՄՌ սպեկտրոսկոպիայի և ռենտգեն-կառուցվածքային անալիզի տվյալների հիման վրա:

SYNTHESIS AND BROMINATION OF AMMONIUM SALTS CONTAINING TWO ALLYL GROUPS

A. Kh. GYULNAZARYAN*, T. A. SAHAKYAN, A. B. YEREMYAN
and A. G. AYVAZYAN

The Scientific Technological Center of Organic
and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia
*E-mail: ara.gyulnazaryan@gmail.com

Using an interphase catalyst - triethylbenzylammonium chloride, a NaOH solution and a secondary amine, a one-stage method for the synthesis of ammonium salts containing two allyl groups has been developed. The obtained salts were brominated in order to determine the possibility of the cyclization reaction, as in the case of dipropargyl analogues, or in the case of the formation of linear addition products. Using NMR spectroscopy and X-ray structural analysis, it has been definitely proven that the above-mentioned reaction resulted in the formation of linear products of addition to the multiple bond.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гюльназарян А. Х., Хачатрян Н. Г., Т.А.Саакян Т. А., Киноян Ф.С., Гарбузова И.А., Алексанян В.Т., Бабаян А.Т. // Арм.хим.ж, 1989, т. 37, № 5, с. 297.
- [2] Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А., Тамазян Р.А., Айвазян А.Г., Паносян Г.А., Еремян А.Б. // ЖОХ, 2017, т. 87, вып. 10, с. 1622.
- [3] Кочарян С.Т. Перегруппировка Стивенса аммониевых солей с функционально замещенными группами, Докт. дисс., Ереван, 1984, с. 308.
- [4] North A. C. T., Phillips D. C., Mathews F. S. // Acta Cryst. A, 1968, A24, 351. doi.org/10.1107/S0567739468000707
- [5] Sheldrick, G. M. // Acta Cryst., 2015, A71, p. 3. doi.org/10.1107/S2053273314026370