

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+546.39

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
 И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXXIII. СИНТЕЗ БРОМИСТЫХ СОЛЕЙ
 1-ТРИАЛКИЛАММОНИЙ-4-БРОМБУТЕНОВ-2

А. Т. БАБАЯН, Г. Т. МАРТИРОСЯН, А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН,
 Э. М. АРАКЕЛЯН, Д. В. ГРИГОРЯН и Н. М. ДАВТЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

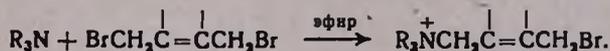
Поступило 15 VIII 71

Показано, что взаимодействие дибромидов 1,3-диенов с третичными аминами в среде абсолютного эфира приводит к образованию бромистых солей 1-триалкил-аммоний-4-бромбутенов-2.

Табл. 2, библиограф. ссылок 1.

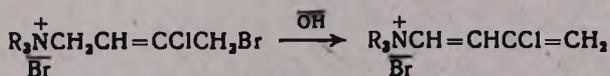
Бромистые соли 1-триалкил-аммоний-4-бромбутенов-2 благодаря наличию аллильного атома брома могут быть широко использованы в органическом синтезе.

Предполагалось, что при взаимодействии дибромидов 1,3-диенов с третичными аминами в средах, не растворяющих аммониевые соли, можно избежать присоединения второй молекулы третичного амина. И действительно, в среде абсолютного эфира с высокими выходами был получен ряд бромистых солей 1-триалкил-аммоний-4-бромбутенов-2:

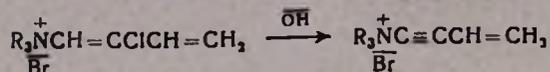


Были использованы дибромиды бутадиена, изопрена, пиперилена, хлоропрена и 2,3-дихлорбутадиена. Результаты приведены в таблице 1.

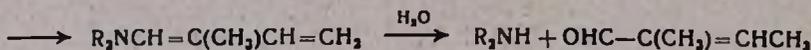
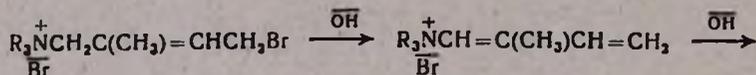
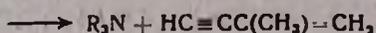
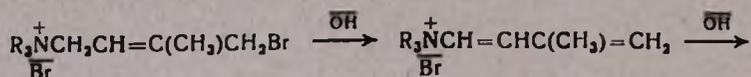
Продукты взаимодействия дибромидов хлоропрена с триметил- и триэтиламинами под действием спиртовой щелочи при комнатной температуре образуют с почти количественными выходами хлорсодержащие диен-аммониевые соли (табл. 2). Это говорит в пользу γ -положения хлора к азоту:



В случае обратного расположения должно было иметь место хотя бы частичное дегидрохлорирование:



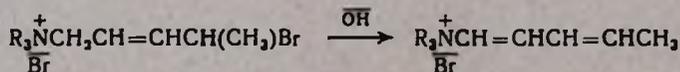
Положение метильной группы в солях, получаемых на базе дибромида изопрена, можно установить дегидробромированием и последующим щелочным расщеплением образовавшихся диенаммониевых солей:



Дегидробромированием продуктов взаимодействия дибромида изопрена с триметил- и триэтиламинами получены диенаммониевые соли с т. пл. 203 и 158°, соответственно (табл. 2). Щелочное расщепление этих солей привело к образованию изопропенилацетилена (желтый осадок с раствором Илосвая). Эти соли имеют строение бромистых 1-триалкиламмоний-3-метил-4-бромбутенов-2.

Ранее было показано, что щелочное расщепление солей 1,4-ди(триалкиламмоний)-2-метилбутенов-2 приводит к образованию 1-диалкиламино-2-метилбутадиенов-1,3 и продукта их гидролиза— α -метилкротонового альдегида [1]. Следовательно, в первой стадии расщепления образуются соли 1-триалкиламмоний-2-метилбутадиенов-1,3. Они выделены из продуктов взаимодействия солей 1,4-ди(триметиламмоний) и ди(триэтиламмоний)-2-метилбутенов-2 с эквимолярным количеством спиртового раствора едкого кали при комнатной температуре. Т. пл. 140 и 153°, соответственно (табл. 2). При дальнейшем щелочном расщеплении этих солей не образуется и следов изопропенилацетилена.

Следовало ожидать, что взаимодействие дибромида пиперилена с третичными аминами приведет к образованию 1-триалкиламмоний-4-бромпентенов-2. Это подтвердилось данными ИК спектра продуктов дегидробромирования этих солей, свидетельствующими об отсутствии **концевой винильной группы**

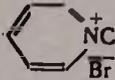
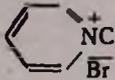
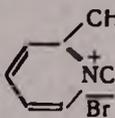


Экспериментальная часть

Синтез солей 1-триалкиламмоний-4-бромбутенов-2. Раствор эквимолекулярных количеств дибромида 1,3-диена и третичного амина в абсолютном эфире оставляется при комнатной температуре. Осевшие кри-

Таблица 1

Моноаммониевые соли, полученные на базе дибромидов 1,3-диенов

Полученное соединение	Выход, %	Т. пл., °C	% N		% Br	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено
1	2	3	4	5	6	7
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}^-\text{Br}^-$	91,2	121	5,31	5,12	29,66	29,30
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}^-\text{Br}^-$	98,6	170	4,80	4,44	25,87	25,39
 $\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}^-\text{Br}^-$	70,1	79	5,01	4,77	27,16	27,30
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br} \end{cases}\text{Br}^-$	75,0	66	4,27	4,50	25,92	25,72
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br} \end{cases}\text{Br}^-$	95,5	153—154	4,26	4,01	23,16	22,92
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}^-\text{Br}^-$	99,3	вязкое	4,65	4,87	27,16	27,87
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}^-\text{Br}^-$	85,4	115	4,68	4,25	24,64	24,31
 $\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}^-\text{Br}^-$	56,0	100	4,38	4,56	25,85	26,05
 $\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}^-\text{Br}^-$	31,2	вязкое	4,58	4,36	24,33	24,92
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br} \end{cases}\text{Br}^-$	74,3	101	3,91	3,87	22,60	22,12
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br} \end{cases}\text{Br}^-$	83,3	76	4,35	4,10	23,30	23,45
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br} \end{cases}\text{Br}^-$	72,4	98	3,90	3,85	22,21	22,03
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br} \end{cases}\text{Br}^-$	54,5	72	3,80	4,01	21,96	22,92

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
$(\text{CH}_3)_2 \overline{\text{N}}^+ \text{CH}_2 \text{CH} = \text{CHCH}(\text{CH}_3) \text{Br}$	99,0	107	4,59	4,87	28,14	27,87
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \overline{\text{N}}^+ \text{CH}_2 \text{CH} = \text{CHCH}(\text{CH}_3) \text{Br}$	78,0	125—126	4,46	4,25	24,48	24,31
 $\text{NCH}_2 \text{CH} = \text{CHCH}(\text{CH}_3) \text{Br}$	73,3	вязкое	4,25	4,56	26,51	26,05
$(\text{CH}_3)_2 \overline{\text{N}}^+ \begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{CHCH}(\text{CH}_3) \text{Br} \end{matrix}$	64,8	120—121	4,26	3,85	21,57	22,03
$(\text{CH}_3)_2 \overline{\text{N}}^+ \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH} = \text{CClCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{CHCH}(\text{CH}_3) \text{Br} \end{matrix}$	65,7	вязкое	3,65	3,87	22,00	22,12
$(\text{CH}_3)_2 \overline{\text{N}}^+ \text{CH}_2 \text{CH} = \text{CClCH}_2 \text{Br}$	98,8	182	4,20	4,55	26,39	26,01
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \overline{\text{N}}^+ \text{CH}_2 \text{CH} = \text{CClCH}_2 \text{Br}$	81,0	127—128	4,41	4,00	22,94	22,88
 $\text{NCH}_2 \text{CH} = \text{CClCH}_2 \text{Br}$	39,1	132	4,31	4,09	23,57	23,42
$(\text{CH}_3)_2 \overline{\text{N}}^+ \begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{CClCH}_2 \text{Br} \end{matrix}$	71,9	133	3,85	3,65	20,30	20,86
$(\text{CH}_3)_2 \overline{\text{N}}^+ \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{CClCH}_2 \text{Br} \end{matrix}$	88,0	148	8,43	8,08	23,60	23,08
$(\text{CH}_3)_2 \overline{\text{N}}^+ \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{CClCH}_2 \text{Br} \end{matrix}$	61,2	137	4,36	3,82	21,51	21,62
$(\text{CH}_3)_2 \overline{\text{N}}^+ \begin{matrix} \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{CClCH}_2 \text{Br} \end{matrix}$	93,5	вязкое	4,21	4,05	23,60	23,15
$(\text{CH}_3)_2 \overline{\text{N}}^+ \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{CClCH}_2 \text{Br} \end{matrix}$	71,8	вязкое	3,62	3,87	22,54	22,12
 $\text{NCH}_2 \text{CCl} = \text{CClCH}_2 \text{Br}$	78,2	212	4,05	3,84	22,33	22,09
$(\text{CH}_3)_2 \overline{\text{N}}^+ \begin{matrix} \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CCl} = \text{CClCH}_2 \text{Br} \end{matrix}$	85,0	175	3,56	3,68	20,69	21,05

сталлы отфильтровываются, промываются эфиром и сушатся. Результаты приведены в таблице 1.

Получение диенаммониевых солей дегидробромированием бромистых солей 1-триалкиламмоний-4-бромбутенов-2 и неполным расщеплением 1,4-ди(триалкиламмоний)бутенов-2. Спиртовый раствор эквимолекулярных количеств аммониевой соли и едкого кали оставляется на сутки при комнатной температуре. Реакционная смесь отфильтровывается. После отгонки растворителя выпавшая диенаммониевая соль промывается ацетоном и сушится; данные приведены в таблице 2 (1—5 и 6—7).

Таблица 2

Диенаммониевые соли, полученные взаимодействием бромистых 1-триалкиламмоний-4-бромбутенов-2 (1—5) и 1,4-ди(триалкиламмоний)-2-метилбутенов-2 (6 и 7) со спиртовой щелочью

№ соединения	Полученное соединение	Выход, %	Т. пл., °С	% N		% Br		Данные ИК спектра, см ⁻¹
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	
1	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ Br	73,7	203	7,17	6,79	39,06	38,83	1590—1600 910, 990, 1640
2	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ Br	75,0	158	5,25	5,64	31,58	32,25	1590—1600 910, 990, 1640
3	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}=\text{CHCCl}=\text{CH}_2$ Br	92,0	137—138	6,46	6,18	35,09	35,32	1590—1600 910, 990
4	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}=\text{CHCCl}=\text{CH}_2$ Br	93,0	вязкое	5,35	5,21	30,45	29,79	1590—1600 910, 990
5	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$ Br	84,4	200	6,41	6,79	38,51	38,83	1655—1691 1562—1607
6	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ Br	70,0	140	7,23	6,79	39,51	38,83	1590—1600 939, 984
7	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ Br	95,1	153	5,41	5,64	32,86	32,25	1590—1600 939, 984

При нагревании по 0,5 г солей 1 и 2 с 40%-ным раствором едкого кали выделяется изопропенилацетилен, образующий желтый осадок ацетиленида меди с раствором Илоская. В случае солей 6 и 7 ацетиленид меди не образуется.

**ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ Ե ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ**

LXXXIII. 1-ՅՐԻԱՎԿԻՎԱՄՈՆԻՈՒՄ-4-ԲՐՈՄԲՈՒՅԵՆ-2-ՆԵՐԻ ԲՐՈՄԱԿԱՆ ԱՂԵՐԻ ՍԻՆՔԵՋ

Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ա. Կ. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ, Է. Մ. ԱՌԱՔԵՆՅԱՆ,
Զ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԴԱՎԹՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ բացարձակ եթերում երրորդային ամինների հետ 1,3-դիենների դիբրոմիդների փոխազդումը հանգեցնում է 1-տրիալկիլամոնիում-4-բրոմբուտեն-2-ների բրոմական աղերի առաջացման: Արդյունքները բերված են 1 աղյուսակում:

Իզոպրենի, պիպերիլենի և քլորապրենի դիբրոմիդներից ստացված մոնո-ամոնիումային աղերի կառուցվածքն ապացուցված է նրանց դեհիդրոբրոմացմամբ ստացված դիենամոնիումային աղերի սպեկտրալ հետազոտությամբ և հիմնային ճեղքման արդյունքներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ա. Կ. Բաբայան, Մ. Կ. Ինձջիկյան, Գ. Կ. Բաղդասարյան, ԴԱՆ ՍՍՏՐ, 133, (6) 1334 (1960)