

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXXV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БРОМИСТЫХ СОЛЕЙ 1-ТРИАЛКИЛАММОНИЙ-4-БРОМБУТЕНОВ-2 С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 18 V 1971

Взаимодействием бромистых солей 1-триалкиламмоний-4-бромбутенов-2 с нуклеофильными реагентами синтезирован ряд многофункциональных аммониевых соединений, в том числе несимметричные 1,4-диаммониевые соли.

Табл. 4, библиограф. ссылок 1.

Было показано [1], что взаимодействие эфирных растворов эквимолекулярных количеств третичного амина и дибромидов сопряженного диена приводит к моноаммониевым солям с высокими выходами.

Настоящее сообщение посвящено взаимодействию этих моноаммониевых солей с различными нуклеофильными реагентами: аминами, фталмидом калия, уротропином, тиомочевинной, роданистым калием. В таблице 1 приведены результаты взаимодействия нуклеофильных реагентов с моноаммониевыми солями из дибромидов изопрена. В таблице 2—моноаммониевыми солями, полученными на базе дибромидов пиперилена. В таблице 3—на базе дибромидов бутадиена и в таблице 4—дибромидов хлоропрена и 2,3-дихлорбутадиена.

Экспериментальная часть

Взаимодействие 1-триалкиламмоний-4-бромбутенов-2 с нуклеофильными реагентами. Метанольный или ацетонитрильный раствор эквимолекулярных количеств моноаммониевой соли, полученной по [1], и нуклеофильного реагента оставляют стоять до полного реагирования. Затем растворитель отгоняют, соль промывают ацетоном или ацетонитрилом и сушат. Результаты приведены в таблицах 1—4.

Таблица 1

Аммониевые соединения, полученные на базе дибромида изопрена

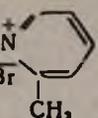
Вещество	Выход, %	Т. пл., °С	Анализ, %			
			N		Br	
			найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ Br^-	95	161	8,20	8,09	46,83	46,24
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Br^-	90	200	7,49	7,21	41,45	41,23
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ Br^-	87	221	7,41	7,21	41,17	41,23
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Br^-	95	194	7,06	6,51	37,29	37,20
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}^+$ Br^- 	94	141	7,10	6,86	39,58	39,21
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}^+$ Br^- 	92	вязкое	6,37	6,63	37,35	37,91
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ $\text{Br}^- \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	76	121	6,15	6,03	34,57	34,48
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ $\text{Br}^- \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	77	176	6,28	6,33	35,73	36,19
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ $\text{Br}^- \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3$	95	177	6,49	6,05	34,92	34,81
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ $\text{Br}^- \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	94	77	6,39	6,57	37,41	37,55
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_5$ Br^-	94	152	7,27	7,09	19,44	20,25
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SCNH}_2 \cdot \text{HBr}$ Br^- NH	72	98	10,07	10,37	40,12	39,50
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SCN}$ Br^-	82	154	9,31	9,12	26,31	26,05
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2[\text{N}_4(\text{CH}_2)_6]^+\text{Br}^-$	60	174	15,16	14,92	35,09	34,11

Таблица 2

Аммониевые соединения, полученные на базе дибромида пиперилена

Вещество	Выход, %	Т. пл., °С	Анализ, %			
			N		Br	
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
$(\text{CH}_2)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_2)\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_3$ $\text{Br} \qquad \qquad \qquad \text{Br}$	90	219–220	8,08	8,09	46,91	46,24
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_2)\overset{+}{\text{N}}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ $\text{Br} \qquad \qquad \qquad \text{Br}$	76	113	6,90	6,51	37,49	37,20
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_2)\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$ $\text{Br} \qquad \qquad \qquad \text{Br}$	90	126–127	6,84	7,21	41,11	41,23
$(\text{CH}_3)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_2)\overset{+}{\text{N}}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ $\text{Br} \qquad \qquad \qquad \text{Br}$	82	212	7,44	7,21	41,21	41,23
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_2)\overset{+}{\text{N}}\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{Br} \qquad \qquad \qquad \text{Br}$	63	201	6,64	6,86	40,05	39,21
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_2)\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2$ $\text{Br} \qquad \qquad \qquad \text{BrCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	88	вязкое	6,23	6,03	35,06	34,48
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_2)\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2$ $\text{Br} \qquad \qquad \qquad \text{BrCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	93	189	6,38	6,33	35,43	36,19
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_2)\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2$ $\text{Br} \qquad \qquad \qquad \text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3$	82	194	5,89	6,05	34,55	34,81
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_2)\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2$ $\text{Br} \qquad \qquad \qquad \text{BrCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	94	168	6,52	6,57	38,01	37,55
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_2)\overset{+}{\text{N}}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_5$ Br	71	251	7,09	7,09	20,48	20,25
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_2)\overset{+}{\text{N}}\text{SCNH}_2 \cdot \text{HBr}$ $\text{Br} \qquad \qquad \qquad \text{NH}$	99	93–94	10,55	10,37	39,61	39,50
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_2)[\text{N}_4(\text{CH}_2)_6]^+\text{Br}$ Br	92	186–187	15,41	14,92	34,18	34,11

Таблица 3

Аммониевые соединения, полученные на базе дибромида бутадиена

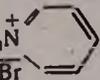
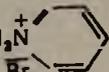
Вещество	Выход, %	Т. пл., °С	Анализ, %			
			N		Br	
			найдепо	вычислено	найдепо	вычислено
$(C_2H_5)_3\overset{+}{N}CH_2CH=CHCH_2\overset{+}{N}(C_2H_5)_3$ \overline{Br}	90	134	6,67	6,73	38,48	38,46
$(C_2H_5)_3\overset{+}{N}CH_2CH=CHCH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3$ \overline{Br}	86	210	7,28	7,48	42,96	42,78
$(C_2H_5)_3\overset{+}{N}CH_2CH=CHCH_2\overset{+}{N}$ \overline{Br} 	80	81	7,04	7,10	40,62	40,65
$(C_2H_5)_3\overset{+}{N}CH_2CH=CHCH_2\overset{+}{N}$ \overline{Br} $\overset{+}{N}(CH_3)_2$ $\overline{Br}CH_2C_6H_5$	93	67-68	6,15	6,22	35,81	35,55
$(C_2H_5)_3\overset{+}{N}CH_2CH=CHCH_2\overset{+}{N}$ \overline{Br} $\overset{+}{N}(CH_3)_2$ $\overline{Br}CH_2CH=C(CH_3)_2$	88	171	6,70	6,54	36,63	37,14
$(C_2H_5)_3\overset{+}{N}CH_2CH=CHCH_2\overset{+}{N}$ \overline{Br} $\overset{+}{N}(CH_3)_2$ $\overline{Br}CH_2CH=CClCH_3$	91	162	6,19	6,24	35,65	35,67
$(C_2H_5)_3\overset{+}{N}CH_2CH=CHCH_2\overset{+}{N}$ \overline{Br} $\overset{+}{N}(CH_3)_2$ $\overline{Br}CH_2C\equiv CCH_3$	97	198	7,15	6,79	38,60	38,83
$(C_2H_5)_3\overset{+}{N}CH_2CH=CHCH_2\overset{+}{N}(CO)_2C_6H_5$ \overline{Br}	87	201	7,57	7,34	21,00	20,99
$(C_2H_5)_3\overset{+}{N}CH_2CH=CHCH_2SCNH_2 \cdot HBr$ \overline{Br} \parallel NH	90	86	10,25	10,74	40,37	40,92
$(C_2H_5)_3\overset{+}{N}CH_2CH=CHCH_2[N_4(CH_2)_6]^+\overline{Br}$ \overline{Br}	96	128-129	15,21	15,38	35,18	35,16

Таблица 4

Аммониевые соединения, полученные на базе дибромидов хлоропрена и дихлорбутадиена

Вещество	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ, %			
			N		Br	
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Br^-	95	127	6,63	6,85	38,93	39,16
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Br^-	89	135	7,04	6,21	35,57	35,51
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2\text{N}^+$ Br^- 	90	128-127	7,01	6,52	36,74	37,33
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ Br^-	71	174-175	6,10	5,79	32,79	33,12
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2\text{SCN}$ Br^-	97	155	8,98	8,54	23,89	24,41
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CClCH}_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Br^-	86	236	5,91	5,75	32,70	32,92
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CClCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ Br^-	86	125	6,20	6,32	36,23	36,11
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CClCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ Br^- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	83	—	9,02	8,91	34,87	34,19

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXXXV. ՏՐԻԱԿԻԼ-4-ԲՐՈՄՐՈՒՏԵՆ-2-Ի ԱՄՈՆԻՈՒՄ ԲՐՈՄՏԻՐՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԻԿՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՆՈՒՎԼԵՈՅԻԼ ՌԵԱԳԵՆՏՆԵՐԻ ՀԵՑ

Ա. Խ. ԳՅՈՒԼՆԱԶԱՐՅԱՆ, Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Զ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,
Է. Մ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ն. Մ. ԴԱՎԹՅԱՆ Է Ա. Թ. ԲԱՐԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Տրիակիլ-4-բրոմբրոտեն-2-իլամոնիում բրոմիդների և նուկլեոֆիլ ռեա-
գենտների փոխազդեցությունը սինթեզված են մի շարք բազմաֆունկցիոնալ

ամոնիումային միացություններ, այդ թվում նաև ոչ սիմետրիկ 1,4-դիամոնիումային աղեր:

Հայտնի եղանակով (1) ստացված մոնոամոնիումային աղերը մեթանոլում կամ ացետոնիտրիլում փոխազդեցության մեջ են դրվում նուկլեոֆիլ ռեագենտների հետ: Իբրև նուկլեոֆիլ լեագենտներ օգտագործվել են երրորդային ամինները, կալիումի ֆտալիմիդը, կալիումի ռոդանիդը, թիոմիզանյութը և ուրոտրոպինը:

Արդյունքները բերված են 1—4 աղյուսակներում:

STUDIES ON AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

LXXXV. INTERACTION OF TRIALKYL-4-BROMOBUTENE-2-YLAMMONIUM BROMIDES WITH NUCLEOPHILES

A. Kh. GYULNAZARIAN, G. T. MARTIROSIAN, D. V. GRIGORIAN,
E. M. ARAKELIAN, N. M. DAVTIAN and A. T. BABAYAN

S u m m a r y

A series of polyfunctional ammonium compounds has been obtained by interaction of trialkyl-4-bromobutene-2 bromides with nucleophilic reagents.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартиросян, А. Х. Гюльназарян, Э. М. Аракелян, Д. В. Григорян, Н. М. Давтян, Арм. хим. ж., 25, (1972).