

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХІІІ. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЯХ, СОДЕРЖАЩИХ 3-ХЛОР-2,4-АЛКАДИЕНИЛЬНУЮ ГРУППУ

С. Т. КОЧАРЯН, О. А. АХИНЯН, В. В. ГРИГОРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 III 1975

Изучено взаимодействие вторичных аминов с четвертичными аммониевыми солями, содержащими 3-хлор-2,4-алкадиенильную группу, приводящее к образованию соответствующих диалкил(3-хлор-2,4-алкадиенил)аминов.

Получены данные, свидетельствующие в пользу нуклеофильного замещения с переносом реакционного центра.

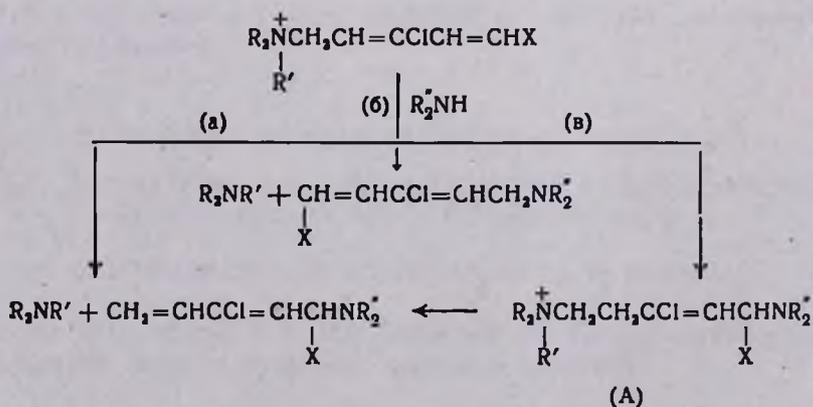
Табл. 3, библиограф. ссылок 4.

Ранее нами сообщалось [1,2], что в результате взаимодействия вторичных аминов с четвертичными аммониевыми солями, содержащими 4-пентен-2-инильную группу, образуются продукты 1,4-присоединения—1-триалкиламмоний-5-диалкиламино-2,3-пентадиены. Последние при нагревании со щелочью легко отщепляют третичный амин с образованием диалкил(4-пентен-2-инил)аминов.

Интересно было изучить поведение четвертичных аммониевых солей I—XI, содержащих 3-хлор-2,4-алкадиенильную группу, по отношению к вторичным аминам (табл. 1—3).

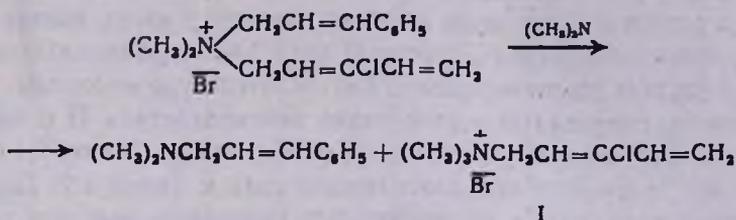
Как видно из данных таблиц, указанные соли при взаимодействии с диалкиламинами отщепляют триалкиламины с образованием продуктов алкилирования диалкиламинов.

Для образования последних теоретически возможны следующие пути:

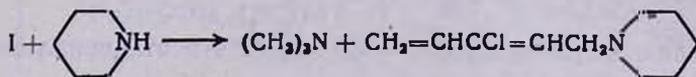


Согласно (а), имеет место нуклеофильное замещение с переносом реакционного центра на пятый углеродный атом, по (б)—обычное нуклеофильное замещение, по (в)—1,4-присоединение с последующим расщеплением образовавшейся аминокаммониевой соли.

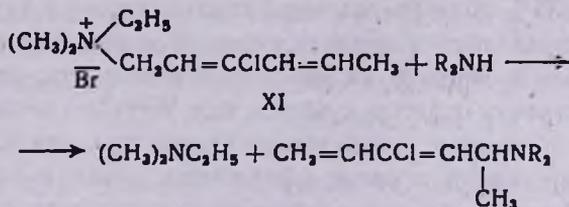
Направление (в), по-видимому, исключается, т. к. в ИК спектре продуктов реакции характерного поглощения продукта присоединения (А) не обнаружено. Против (в) свидетельствует также легко происходящая реакция замещения под действием триметиламина с образованием соли I,



строение которой установлено взаимодействием с пиперидином, приводящим к образованию 3-хлор-2,4-пентадиенилпиперидина и триметиламина.



Судить о направлениях (а) или (б) можно в случае соли XI, содержащей 3-хлор-2,4-гексадиенильную группу. Результаты взаимодействия этой соли со вторичными аминами показали, что она реагирует с переносом реакционного центра (табл. 3).



В ИК спектре найдены частоты, характерные для 3-хлор-2,4-пентадиенильной системы (1600, 1635—1640, 3095—3100  $\text{cm}^{-1}$ ).

По-видимому, сравнительно низкий выход продуктов реакции (табл. 3) можно объяснить пространственным препятствием метильного заместителя в  $\omega$ -положении 3-хлор-2,4-пентадиенильной группы.

Сказанное дает основание считать, что и в случае солей с 3-хлор-2,4-пентадиенильной группой реакция идет по (а), т. е. с переносом реакционного центра, поскольку стерические факторы для этих систем более благоприятны.

На примере солей II и XI нами изучена зависимость выходов продуктов реакции от природы вторичного амина, растворителя, соотношения реагентов. Выходы диалкил(3-хлор-2,4-пентадиенил)аминов высокие,

за исключением тех случаев, когда в качестве вторичных аминов использованы метил- $\beta$ -цианэтил- и дибутиламины (табл. 2).

В случае соли XI сильное влияние оказывают размеры алкильных групп вторичного амина. Так, при переходе от диметиламина к диэтиламину выход продукта реакции понижается с 50 до 9%. Согласно ГЖХ, количество продукта нормального замещения в смеси составляет 30%, в то время как в случае других диалкиламинов всего 2—5%.

Таким образом, взаимодействие солей II и XI со вторичными аминами позволяет на их базе получать диалкил(3-хлор-2,4-пентадиенил)-амины с различным составом алкильных групп у азота, синтез которых, за исключением диметил-, диэтил(3-хлор-2,4-пентадиенил)аминов и 3-хлор-2,4-пентадиенилпиперидина [3,4], в литературе не описан.

Данные, полученные в результате взаимодействия II с диэтиламином, показали, что наилучший выход (74%) диэтил(3-хлор-2,4-пентадиенил)амин получается при соотношении соли к амину 1:2. Дальнейшее увеличение доли амина не приводит к изменению выходов продуктов реакции.

Проведение реакции соли II с диэтиламином в различных растворителях ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{HC}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}(\text{CH}_2)_2 \end{matrix}$ ) показало, что последние особого влияния на выход диэтил(3-хлор-2,4-пентадиенил)амин (72—80%) не оказывают.

### Экспериментальная часть

*Общее описание.* Смесь испытуемой соли и 2-кратного мольного количества 30—35% водного раствора диалкиламина в запаянной ампуле нагревается определенное время на кипящей водяной бане, после чего ампула вскрывается, верхний аминный слой отделяется, присоединяется к эфирному экстракту остатка, сушится над  $\text{MgSO}_4$  и отгоняется. В эфирном отгоне титрованием определяется количество легкокипящего триалкиламина. Перегонкой остатка получают диалкил-3-хлор-2,4-алкадиениламины. В случае близости температур кипения вторичного амина и отщепившегося триалкиламина их относительные количества определяются методом цианэтилирования. К эфирному раствору смеси аминов добавляется акрилонитрил и после продолжительного стояния смесь подвергается фракционной перегонке.

Результаты приведены в табл. 1—3. ГЖХ полученных аминов проведена на хроматографе «Цвет-4» (колонка-апиэзон 10%, твин 10% на целите, скорость  $\text{N}_2$  60—80 мл/мин,  $l=1$  м,  $d=4$  мм).

*Взаимодействие бромистого диметил(3-фенилаллил)-(3-хлор-2,4-пентадиенил)аммония (VIII) с триметиламином.* Из 9,3 г VIII и 2-кратного мольного количества 35% водного раствора триметиламина получено 3,1 г (72%) диметил(3-фенилаллил)амин с т. кип. 104—105°/9 мм,  $n_D^{20}$  1,5390, т. пл. пикрата 107—108°, не дающего депрессии температуры

Таблица 1

Взаимодействие солей I—X с диэтиламино в водном растворе при 90—95° в течение 1,5 час.

Исходная соль		Соединение	Продукты реакции, %	
$R_2$	$R'$		диэтил- (3-хлор-2,4- пентаденил)амин	триалкиламин
	$\begin{matrix} R_2N^+R' \\   \\ Br \\   \\ CH_2CH=CClCH=CH_2 \end{matrix}$			
$(CH_3)_2$	$CH_3$	I	69	триметиламин (59)
$(CH_3)_2$	$C_2H_5$	II	74	диметиламин (63)
$(C_2H_5)_2$	$CH_3$	III	60	диэтилметиламин (57)
$(C_2H_5)_2$	$C_2H_5$	IV	58	триэтиламин (60)
$(CH_3)_2$	$CH_3$	V	62	метилпиперидин (58)
$(CH_2CH_2)_2O$	$CH_3$	VI	50	метилморфолин (51)
$(CH_3)_2$	$CH_2CH=CH_2$	VII	68	диметилаллиламин (56)
.	$CH_2CH=CHC_6H_5$	VIII	70	диметил(3-фенилаллил)- амин (72)
.	$CH_2CH=CClCH_3$	IX	67	диметил(3-хлор-2-буте- нил)амин (63)
.	$CH_2C \equiv CCH_3$	X	69	диметил(2-бутинил)амин (60)

плавления в смеси с известным образцом. К реакционному остатку после удаления под вакуумом избытка триметиламина добавляется 2-кратное мольное количество пиперидина\*. Смесь нагревается на кипящей водяной бане 1,5 часа. Выделяющийся триметиламин поглощается титрованным раствором соляной кислоты. По окончании нагревания реакционная смесь обрабатывается согласно общему описанию. Получено 2,4 г (52%) 3-хлор-2,4-пентаденилпиперидина\* с т. кип. 97—98°/7 мм,  $n_D^{20}$  1,5160, т. пл. пикрата 143° и 0,016 моля (62%) триметиламина с т. пл. пикрата 212°.

ՀԵՏԱԶՆՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ

ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

СХІІІ. ՆՈՒՎԵՈՅԻՍ ՏԵՂԱԿԱՎՈՒՄ 3-ՔԼՈՐ-2,4-ԱԼԿԱԴԻՆԵԻԼ ԿՈՒՄՔ  
ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐՈՒՄ

Ա. Տ. ՔՈՉՈՐՅԱՆ, Հ. Ա. ՀԱԽԻՅԱՆ, Վ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 3-քլոր-2,4-պենտադիենային և 3-քլոր-2,4-հեքսադիենային խմբեր պարունակող ամոնիումային աղերի ռեակցիան երկրորդային ամինների հետ: Ցույց է տրված, որ նշված աղերը երկրորդային ամինների հետ ջրային լուծույթներում փոխազդելիս պոկում են տրիալկիլամին, առաջացնելով երկրորդային ամինի ալկիլացման պրոդուկտ:

\* Рассчитан на исходную соль.

Таблица 2

Взаимодействие бромистого диметилэтил(3-хлор-2,4-пентадиенил)аммония (II) с водным раствором вторичных аминов при 90—95° в течение 1,5 час.

Вторичный амин	П р о д у к т ы р е а к ц и и									
	высококипящий амин	выход, %	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	найдено, %		вычислено, %		ИК спектр, см <sup>-1</sup>	Диметил-этиламин, %
					N	Cl	N	Cl		
Диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CClCH}=\text{CH}_2$	67	65—66/27	1,4890	9,80	24,69	9,62	24,39	1600, 1630, 3100	60
Диэтиламин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CClCH}=\text{CH}_2$	74	74—76/10	1,4860	8,19	20,76	8,06	20,46	1600, 1630, 3100	63
Пиперидин	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CClCH}=\text{CH}_2$	81	97—98/7	1,5160	7,96	18,60	7,54	19,13	1605, 1635, 3100	65
Морфолин	$\text{C}_4\text{H}_8\text{ONCH}_2\text{CH}=\text{CClCH}=\text{CH}_2$	70	110—111/8	1,5190	7,65	18,60	7,46	18,93	1605, 1635, 3100	59
Дибутиламин	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CClCH}=\text{CH}_2$	45	118—119/6	1,4752	5,60	15,00	6,10	15,46	1605, 1635, 3100	47
Метилаллил амин	$\text{CH}_3\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	70	72—74/9	1,5000	8,05	20,54	8,16	20,70	1600, 1630, 1646, 3095	60
Метил-β-циан-этиламин	$\text{CH}_3\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	32	133—134/8	1,5100	15,68	18,70	15,17	19,24	1595, 1625, 2255, 3100	38
Метил-3-хлор-2-бутениламин	$\text{CH}_3\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	61	108—109/6	1,5180	6,36	32,94	6,36	32,27	1595, 1630, 1660, 3090	53

Таблица 3

Результаты взаимодействия бромистого диметилэтил(3-хлор-2,4-гексаденил)аммония (XI) со вторичными аминами при 90-95°

Вторичный амин	Продолжительность, часы	Продукты реакции								
		Высококипящий амин	выход, %	Т. кип., °C/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	найдено, %		вычислено, %		диметилэтиламин, выход, %
						N	Cl	N	Cl	
Диметиламин	3	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CClCH}=\text{CH}_2$	50	53/5	1,4936	9,11	21,88	8,77	22,15	41
Диэтиламин	6	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CClCH}=\text{CH}_2$	6,3*	68-71/5	1,4960	7,82	19,35	7,46	18,93	4
		$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CClCH}=\text{CHCH}_3$	2,7*							
Пиперидин	3	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CClCH}=\text{CH}_2$	50	90-92/4	1,5160	7,54	18,45	7,01	17,79	44
Морфолин	4	$\text{C}_4\text{H}_8\text{ONCH}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{CClCH}=\text{CH}_2$	40	120-115/7	1,5119	6,24	17,01	6,94	16,61	29

\* Определено по ГЖХ.

*Ստացված տվյալները վկայում են, որ այդ փոխազդեցության հետևանքով տեղի է ունենում նուկլեոֆիլ տեղակալում ռեակցիոն կենտրոնի տեղափոխմամբ:*

## STUDIES OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

### CXIII. NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION IN AMMONIUM SALTS, CONTAINING 3-CHLORO-2,4-ALKADIENYL GROUP

S. T. KOCHARIAN, H. A. ACHINIAN, V. V. GRIGORIAN and A. T. BABAYAN

The interaction of ammonium salts, containing 3-chloro-2,4-alkadienyl group with secondary amines leads to the formation of tertiary amines and to the alkylation of secondary amines.

According to the obtained results nucleophilic substitution is taking place with transfer of the reaction center.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Т. Кочарян, О. А. Ахинян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 9, 678 (1973).
2. А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, О. А. Ахинян, ДАН Арм. ССР, 58, 244 (1973).
3. D. D. Coffman, J. Am. Chem. Soc., 57, 1978 (1935).
4. Г. Т. Васильева Г. Б. Худякова, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1068.