

УДК 547.23+547.322/323+542.952+542.956

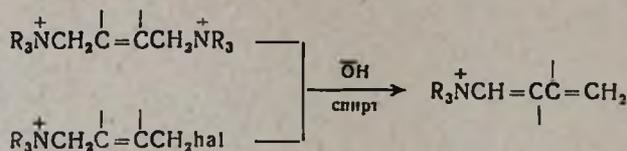
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛЕЙ
 ТРИАЛКИЛ(1,3-АЛКАДИЕНИЛ)АММОНИЯ
 С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ И НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Т. А. СААКЯН, Г. Т. МАРТИРОСЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

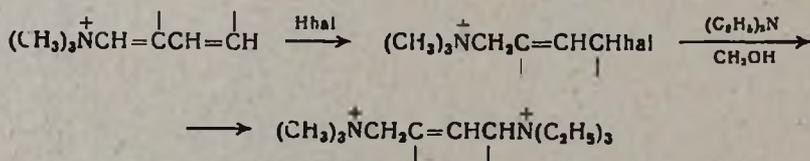
Поступило 18 II 1977

Ранее показано [1], что расщепление 1,4-бис(триалкиламмоний)-2-бутенов происходит ступенчато, через промежуточное образование солей с 1,3-диеновой группировкой. Однако последние не были выделены. Впоследствии было показано, что их можно получить с высокими выходами, как из 1,4-бис(триалкиламмоний)-2-бутенов, так и из 1-триалкиламмоний-4-галогид-2-бутенов под действием эквивалентного количества спиртовой щелочи [2].



В настоящей работе показано, что взаимодействие солей триметил(1,3-алкадиенил)аммония с электрофильными реагентами (HBr, HCl) протекает гладко и приводит к продуктам 1,4-присоединения.

Взаимодействием полученных моноаммониевых солей, содержащих аллильный атом галогена, с триэтиламинол получены смешанные 1,4-бис(триалкиламмоний)-2-бутены, идентифицированные отсутствием депрессии температуры плавления с известными образцами [3].



Под действием нуклеофильных реагентов (вода, вторичный амин) соли с 1,3-диенаммониевой группировкой полимеризуются. Продукты нуклеофильного присоединения нам не удалось получить.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе ИР-20.

Гидрохлорирование бромистого 1-триметиламмоний-2-метил-1,3-бутадиена. К 2 г (0,01 моля) бромистого 1-триметиламмоний-2-метил-1,3-бутадиена добавлено 2 мл (0,011 моля) 5,5 н соляной кислоты. Реакционная смесь нагревалась 35 час. при 60°. Об окончании реакции судили по данным титрования непрореагировавшей кислоты. После отгонки воды получено 2,3 г (95%) бромистого 1-триметиламмоний-4-хлор-2-метил-2-бутена в виде стеклообразной массы. Найдено %: N 5,97; Cl 14,23. $C_8H_{17}NBгCl$. Вычислено %: N 5,77, Cl 14,60. ИК спектр, ν , см⁻¹: C = C зам. 1650—1645.

Гидробромирование бромистого 1-триметиламмоний-2-метил-1,3-бутадиена. Аналогично предыдущему из 2 г (0,01 моля) бромистого 1-триметиламмоний-2-метил-1,3-бутадиена и 1,7 мл (0,11 моля) 6,5 н бромистоводородной кислоты получено 2,3 г (80%) бромистого 1-триметиламмоний-4-бром-2-метил-2-бутена в виде медообразной массы. Мол. вес (по титрованию) 284. $C_8H_{17}NBг_2$. Мол. вес (вычислено) 287. ИК спектр аналогичен спектру предыдущей соли. К раствору полученной соли в 30 мл метанола прикапано 1 г (0,01 моля) триэтиламина в 10 мл метанола. После 3-дневного стояния при комнатной температуре удален растворитель и осевшая соль промыта ацетоном. Получено 2,5 г (80,6%) бромистого 1-триметиламмоний-4-триэтиламмоний-2-метил-2-бутена с т. пл. 225°. Найдено %: N 6,53; Bг 41,60. $C_{14}H_{32}N_2Bг_2$. Вычислено %: N 7,21; Bг 41,23. Не дает депрессии температуры плавления с известным образцом [3].

Гидробромирование бромистого 1-триметиламмоний-1,3-пентадиена. Аналогично предыдущему из 2 г (0,01 моля) бромистого 1-триметиламмоний-1,3-пентадиена и 1,7 мл (0,011 моля) 6,5 н бромистоводородной кислоты получено 2,6 г (90,6%) бромистого 1-триметиламмоний-4-бром-2-пентена в виде медообразной массы. Мол. вес (по титрованию) 291. $C_8H_{17}NBг_2$. Мол. вес (вычислено) 287. ИК спектр аналогичен предыдущим. Аналогично предыдущему из полученной соли и 0,9 г (0,009 моля) триэтиламина получено 3,05 г (80,3%) бромистого 1-триметиламмоний-4-триэтиламмоний-2-пентена с т. пл. 212°. Найдено %: N 7,44; Bг 41,21. $C_{14}H_{32}N_2Bг_2$. Вычислено %: N 7,21; Bг 41,23. Не дает депрессии температуры плавления с известным образцом [3].

Взаимодействие бромистого 1-триметиламмоний-1,3-бутадиена с диметиламином. К 4,5 г (0,023 моля) бромистого 1-триметиламмоний-1,3-бутадиена прикапано 3,57 мл (0,0345 моля) 40% водного раствора диметиламина. После 10-часового стояния при комнатной температуре растворитель отогнан. Получено 4,3 г (95,5%) белого, порошкообразного вещества, растворимого в воде и спирте, которое выше 300° разлагается. Характеристическая вязкость ($[\eta] = 0,034$), определенная для спиртового раствора при 20° с помощью вискозиметра Оствальда,

говорит о том, что полученное вещество является полимером с $M_n = 3000-4000$. Для неочищенного полимера найдено %: С 42,91; Н 7,26; N 8,16. $(C_7H_{14}NBг)_n$. Вычислено %: С 43,72; Н 7,26; N 7,29.

Взаимодействие бромистого 1-триметиламмоний-2-метил-1,3-бутадиена с диметиламином. Аналогично предыдущему из 1,3 г (0,0063 моля) бромистого 1-триметиламмоний-2-метил-1,3-бутадиена и 1 мл (0,0094 моля) 40% водного раствора диметиламина после 24-часового стояния получено 1,2 г (92,3%) полимера, сходного с вышеописанным. В тех же условиях $[\eta] = 0,035$, $M_n = 3000-4000$. Для неочищенного полимера найдено %: С 45,67; Н 7,89; N 7,63 $(C_8H_{16}NBг)_n$. Вычислено %: С 46,60; Н 7,76; N 6,79.

Полимеризация бромистого 1-триэтиламмоний-2-метил-1,3-бутадиена в воде. 1,24 г (0,05 моля) бромистого 1-триэтиламмоний-2-метил-1,3-бутадиена растворено в 3 мл дистиллированной воды. После 48-часового стояния при комнатной температуре отогнана вода. Получено 1,2 г (96,7%) полимера, растворимого в воде и спирте, который выше 350° разлагается, $[\eta] = 0,065$. $M_n = 3000-5000$. Для неочищенного полимера найдено %: С 52,85; Н 7,28; N 5,85. $(C_{11}H_{22}NBг)_n$. Вычислено %: С 53,22; Н 8,87; N 5,64.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН СССР. 133, 1334 (1960).
2. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, А. Х. Гюльназарян, Э. М. Аракелян, Дж. В. Григорян, Н. М. Давтян, Арм. хим. ж., 25, 123 (1972).
3. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, А. Х. Гюльназарян, Дж. В. Григорян, Э. М. Аракелян, Н. М. Давтян, Арм. хим. м., 25, 222 (1972).