

УДК 542.951.8+542.958+547.82

СИНТЕЗ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ АММОНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ТРЕТИЧНОГО АМИНА, НЕПРЕДЕЛЬНОГО СОЕДИНЕНИЯ И БРОМА

А. Т. БАБАЯН, А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Т. А. СААКЯН,
 Дж. В. ГРИГОРЯН и Г. Т. БАБАЯН

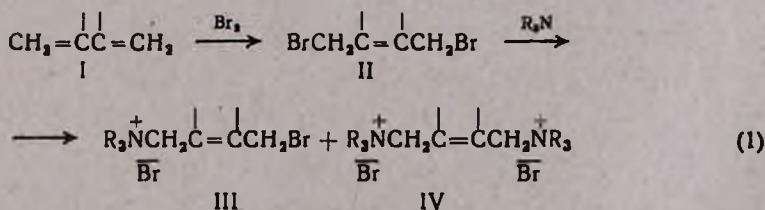
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 VII 1979

Возобновлены исследования по синтезу четвертичных солей аммония взаимодействием брома со смесью третичного амина и сопряженного диена. Кратко изложены ранее полученные результаты. В реакцию вовлечены диметилацетонил-, диметилкарбметоксиметил- и диметил(2,2,3,3-тетрахлорбутил)амины. Приводятся экспериментальные данные в пользу схемы реакции, включающей образование бромаммонийбромидов с последующим взаимодействием с непредельным соединением. Повторены и уточнены опыты по влиянию мольного соотношения реагентов и очередности их внесения в реакцию на ход процесса.

Табл. 2, библи. ссылок 15.

Синтез солей 1,4-бис(триалкиламмоний)-2-бутенов легко и с хорошим выходом осуществляется из 1,3-диенов (I) через дибромиды (II) с последующим взаимодействием с третичными аминами. В средах, не растворяющих соли аммония, реакция останавливается на стадии моноаммониевой соли (III), содержащей аллильный атом брома [1].



Интересно было выяснить возможность использования в этих синтезах галогенаммонийгалогенидов, образующихся при взаимодействии третичного амина с галогенидами [2—5]. Учитывая, что не все третичные амины пригодны для получения этих соединений (так, например, триэтиламин при взаимодействии с бромом переходит в основном в гидробромид за счет превращений остальной части амина), в наших синтезах применяли триметиламин, диметилбензиламин, диметиланилин и пиридин.

В качестве непредельных соединений были использованы бутадиен, изопрен, пиперилен, хлоропрен и 2,3-дихлорбутадиен [6—8].

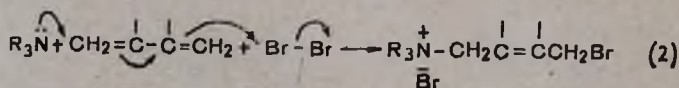
В первых опытах предварительно готовился бромаммонийбромид и затем добавлялся диен. Выходы были низкими (25—30%), что нами объяснялось нерастворимостью бромаммонийбромидов. Необходимо отметить, что эти данные оказались ошибочными (табл. 2). Наилучшие выходы были получены при добавлении брома к смеси амина и диена (65—95%). Объяснялось это тем, что бромаммонийбромид в момент образования сразу реагирует с диеном, не успев выпасть в осадок. В табл. 1 приведены выходы аммониевых солей при взаимодействии эквимольных количеств реагентов, а также эквимольных количеств диена и брома и 3-кратного мольного количества амина. В первом случае с хорошими выходами образуются моноаммониевые соли III, во втором, в случае триметиламина и пиридина — диаммониевые соли IV, а в случае диметилбензиламина и диметиланилина — моноаммониевая соль III. Объясняется это нерастворимостью соли III в этих средах. Достаточно к реакционной смеси добавить спирт, чтобы образовалась дичетвертичная соль [7].

Таблица 1

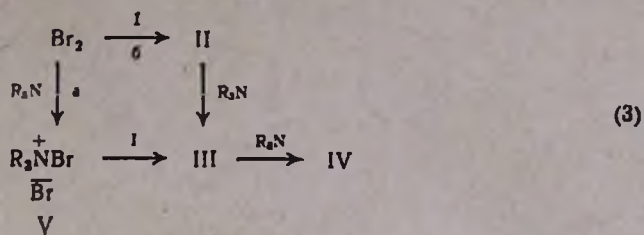
Результаты взаимодействия смеси амина и диена с бромом

И с х о д н ы е		Темпе- ратура реакции, °C	Выходы, %, при мольном соотношении амин : диен : бром			
амин	диен		1 : 1 : 1		3 : 1 : 1	
			моно- соль	ди- соль	моно- соль	ди- соль
(CH ₃) ₃ NCH ₂ C ₆ H ₅	бутадиен	—35	65	—	77	—
"	изопрен	—30	71	—	66	—
"	пипериден	—30	85	—	83	—
"	хлоропрен	—40	86	—	—	—
"	2,3-дихлорбутадиен	—20	60	—	70	—
Пиридин	бутадиен	—40	82	—	—	70
"	изопрен	—40	80	—	—	81
"	пипериден	—40	75	—	—	75
"	хлоропрен	—40	87	—	—	79
"	2,3-дихлорбутадиен	—30	94	—	—	89
(CH ₃) ₃ NC ₆ H ₅	изопрен	—25	68	—	86	—
"	хлоропрен	—20	68	—	70	—
"	2,3-дихлорбутадиен	—20	67	—	63	—
(CH ₃) ₃ N	изопрен	—40	83,5	—	—	78
"	хлоропрен	—45	97	—	—	96
"	2,3-дихлорбутадиен	—45	75	—	—	89

Образование солей III может происходить синхронно



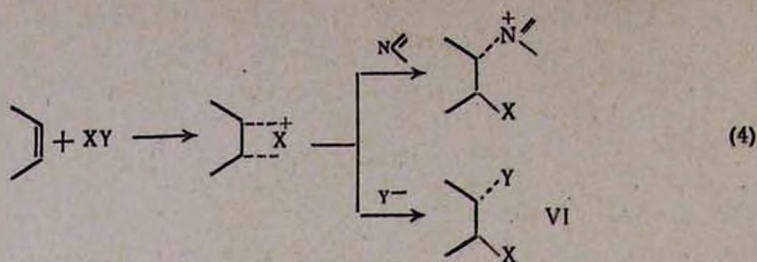
или двустадийно — через промежуточное образование бромаммонийбромид (V) (путь а) или дибромид (II) (путь б).



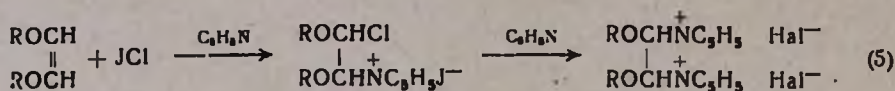
Оставляя открытым вопрос о синхронном процессе по схеме 2, в двухстадийной схеме 3 мы отдавали предпочтение пути (а), включающему предварительное образование V с последующим взаимодействием с диеном, хотя и не располагали достаточно убедительными экспериментальными данными, кроме нижеприводимых косвенных указаний, которые не нашли своего отражения в ранее опубликованных статьях. Третичный амин как более нуклеофильный должен реагировать с бромом быстрее, чем 1,3-диен. Подтверждением могут служить следующие экспериментальные данные: при взаимодействии триэтиламина с дибромидом изопрена при -30° образуется соль III с 70% выходом, а при взаимодействии смеси триэтиламина и изопрена при -30° с бромом образуется лишь гидробромид триэтиламина с 80% выходом. Эти результаты говорят о том, что при встрече брома со смесью диена и амина первым актом является взаимодействие брома с амином. Даже при 4-кратном избытке диена соли III образуется не более 28%; основная часть амина переходит в гидробромид. К этому можно добавить, что при взаимодействии эквимольных количеств триэтиламина, готового дибромид изопрена и брома при -30° получается исключительно гидробромид триэтиламина (80%).

Поводом к возобновлению наших исследований в этой области послужили нижеприводимые литературные данные, с которыми, к сожалению, мы раньше не были знакомы.

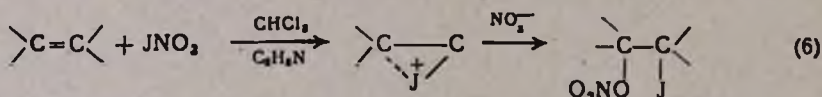
В статье [9], которая, по-видимому, из-за заглавия «Галогенирование олефинов в гетероциклических третичных аминах» в свое время выпала из нашего поля зрения, сообщается об образовании солей аммония при взаимодействии брома или хлористого йода с охлаждаемой льдом смесью олефина и амина. В качестве олефинов использовались циклогексен и цикlopентен, а аминов — пиридин, хинолин и изохинолин. Температура реакции не указывается, по-видимому, 0° , продолжительность 3 часа. Указывается, что выходы повышаются при избытке амина и падают при замене пиридина хинолином, но даже при 4-кратном избытке амина выходы невысокие (от 14 до 34%). Наилучший выход (67%) получен при взаимодействии хлорйода с пиридином и циклогексеном. При замене хлористого йода бромом и пиридина хинолином в тех же условиях образуется дибромциклогексан с 74% выходом. Реакция представляется схемой



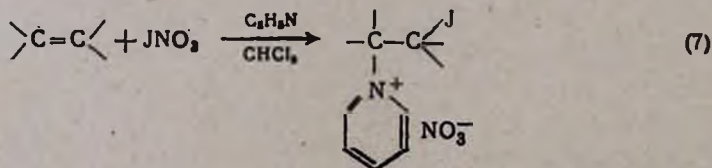
т. е. рассматривается как сопряженное галоидирование олефина. Правильность схемы авторы видят в том, что дигалогениды типа VI — 1,2-дибромциклогексан или 1-йод-2-хлорциклогексан, в описанных условиях (0°) не реагируют с пиридином и с высоким выходом возвращаются обратно. В статье [10] указывается, что в результате взаимодействия 1,2-диалкоксиэтена с хлористым йодом в присутствии пиридина образуются эквимольные количества N,N-[1,2-диалкоксиэтилен]-бис-пиридиний хлорида и -бис-пиридиний йодида.



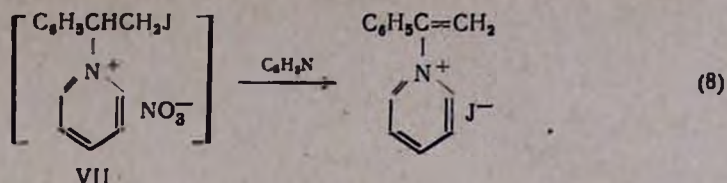
Указывается также, что при взаимодействии 1,2-диалкоксиэтена с хлористым йодом образуется 1,2-дихлор-1,2-диалкоксиэтан и выделяется элементарный йод. При дальнейшем добавлении пиридина получается N,N-[1,2-диалкоксиэтилен]-бис-пиридиний хлорид. Об образовании четвертичной соли аммония указывается и в [11, 12], посвященных изучению взаимодействия йодонитрата с олефинами в хлороформ-пиридиновом растворе. Предлагается схема, аналогичная вышеприведенной (4).



Указывается, что во всех случаях в качестве побочного продукта образуется пиридиниевая соль.

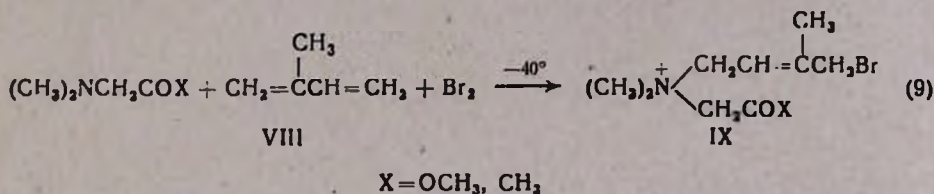


В случае стирола в результате дегидройодирования промежуточно образовавшейся соли VII пиридином образуется йодистый N-[1-(1-фенилэтилен)]пиридиний.

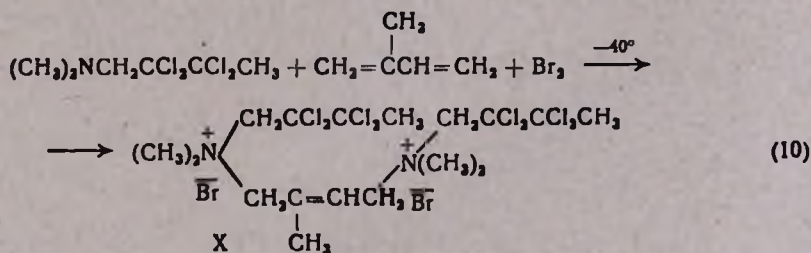


Целью возобновления наших исследований в области этой реакции является расширение области ее применения в смысле вовлечения новых третичных аминов, а также изучение влияния природы реагентов и условий опыта на механизм реакции этой трехкомпонентной системы.

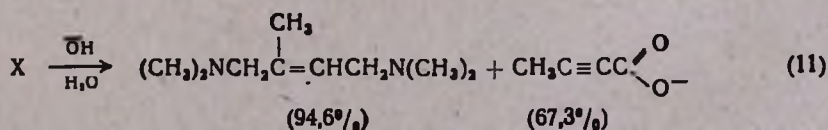
В настоящей работе установлена возможность успешного использования в качестве третичных аминов диметилацетонил-, диметилкарбметоксиметил- и диметил(2,2,3,3-тетрахлорбутил)аминов. В случае диметилацетонил- и диметилкарбметоксиметиламинов брались эквимольные количества амина, изопрена и брома. В обоих случаях были получены моноаммониевые соли с высоким выходом — 83,5 и 78%, соответственно.



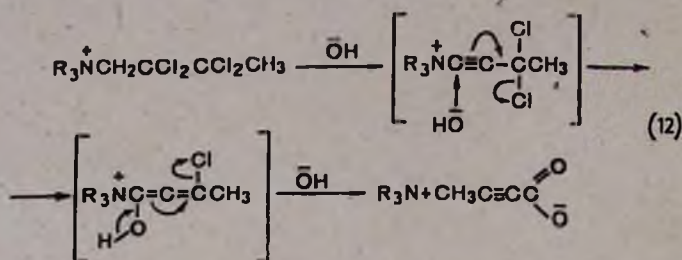
В случае диметил(2,2,3,3-тетрахлорбутил)амин реакцию специально проводили в условиях образования диаммониевой соли—в спиртовом растворе и с двойным мольным количеством амина. В результате 2-часового взаимодействия при -40° была получена диаммониевая соль с 78% выходом.



Образовавшаяся диаммониевая соль X, как и следовало ожидать, по аналогии с хлористым триметил(2,2,3,3-тетрахлорбутил)аммонием [13, 14], под действием 5% водного раствора едкого кали уже при 10° легко и быстро расщепляется с образованием тетроловой кислоты и 1,4-бис-(диметиламино)-2-метил-2-бутена.



Образование тетроловой кислоты представляется схемой, включающей дегидрогалондирование за счет протонизации α -водородных атомов с последующим нуклеофильным замещением атомов галогена γ -положения с переносом реакционного центра.



На примере пиридина и изопрена повторены ранее проведенные опыты по влиянию мольных соотношений и порядка взаимодействия реагентов на ход реакции. В реакцию брался тщательно очищенный и высушенный пиридин. Результаты приведены в табл. 2. Следует указать, что ранее бромистый 1,4-бис-пиридиновый-2-метил-2-бутен описывался нами как вязкое вещество [7]. В опытах с тщательно очищенным пиридином получается кристаллическая соль с т. пл. 173—174°.

Таблица 2

Влияние мольных соотношений пиридина, брома и изопрена и последовательности их взаимодействия на ход реакции (—40°, 2 часа)

Мольное соотношение пиридин : бром : изопрен	№ опытов	Очередность смешения реагентов	В ы х о д ы, %			
			моно-соль	ди-соль	дибромид изопрена	не вошедший в реакцию пиридин
1:1:1	1	Смесь пиридин, изопрен + Br ₂ за 15 мин.	69	2	25	23
	2	Пиридин + Br ₂ за 15 мин., затем изопрен за 15 мин.	77	—	9	20
	3	Изопрен + Br ₂ за 15 мин., затем пиридин за 15 мин.	5,1	3,8	75	88
3:1:1	4	Смесь пиридин, изопрен + Br ₂ за 15 мин.	—	78*	17	40
	5	Пиридин + Br ₂ за 15 мин., затем изопрен за 15 мин.	59	29	1	54
	6	Изопрен + Br ₂ за 15 мин., затем пиридин за 15 мин.	—	42*	40	70

* Т. пл. 173—174°.

Общий выход моно- и диаммониевых солей в опытах 2 и 5 не только не уступает, но даже несколько превышает выходы, полученные в опытах 1 и 4. Высокий выход моноаммониевой и низкий диаммониевой

соли в опыте 5, по-видимому, объясняются плохой перемешиваемостью реакционной смеси. Результаты опытов 3 и 6 для нас оказались несколько неожиданными. Вероятно, при -40° скорость реакции дибромиды изопрена с пиридином значительно ниже. Об этом говорят и результаты опытов 1 и 4.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе UR-20. ТСХ на «Силуфол» UV-254 в системе растворителей *n*-бутанол — этанол — уксусная кислота — вода, 10 : 7 : 3 : 2. ГЖХ сняты на хроматографе «Хром-31» (колонка 10% твин-40+5% апиезон-L на целитс-454, $L=1,2$ м, $d=6$ мм, скорость He 60—80 мл/мин.

Общее описание опытов по взаимодействию пиридина, изопрена и брома. При температуре -40° в указанном в табл. 2 порядке и мольном соотношении вводились в реакцию пиридин, бром и изопрен. Охлаждение и перемешивание продолжалось 2 часа, затем образовавшаяся соль промывалась абс. эфиром и перекристаллизовывалась. Эфирная вытяжка обрабатывалась титрованной кислотой и обратным титрованием определялось количество не вошедшего в реакцию амина. Эфирный слой перегонялся, к остатку прибавлялся спиртовой раствор триэтиламина. После суточного стояния отгонялся спирт и по количеству образовавшегося бромистого 1,4-бис-триэтиламмоний-2-метил-2-бутена с т. пл. 194° определялся выход дибромиды изопрена.

Взаимодействие брома со смесью изопрена и диметилкарбметоксиметиламина. К смеси 3,4 г (0,05 моля) изопрена и 5,85 г (0,05 моля) диметилкарбметоксиметиламина при непрерывном перемешивании и охлаждении до -40° в течение 15 мин. прикапывалось 8 г (0,05 моля) брома. Охлаждение и перемешивание продолжалось еще 2 часа. Полученная соль несколько раз промывалась абс. эфиром и сушилась. Получено 13,5 г (0,0391 моля, 78,2%) бромистого 1-диметилкарбметоксиметиламмоний-4-бром-3-метил-2-бутена (VIII) с т. пл. $113-114^\circ$. М. в. 348,6. $C_{10}H_{19}NO_2Br_2$. М. в. выч. 345. Найдено %: C 34,96; H 5,65; N 3,99; Br 23,59. Вычислено %: C 34,78; H 5,50; N 4,05; Br 23,18. R_f 0,78. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 900, 940, 1150, 1210, 1240, 1645, 1740, 3012, 3065 ($-COO-$ и $HC=C-$ группы).

Взаимодействие брома со смесью изопрена и диметилацетониламина. Аналогично предыдущему из 1,36 г (0,02 моля) изопрена, 2,02 г (0,02 моля) диметиламиноацетона и 3,2 г (0,02 моля) брома получено 5,5 г (0,0167 моля, 83,5%) бромистого 1-диметилацетониламмоний-4-бром-3-метил-2-бутена (IX) с т. пл. $93-94^\circ$. М. в. 331. $C_{10}H_{19}NOBr_2$. М. в. выч. 329. Найдено %: N 4,31; Br 24,16. Вычислено %: N 4,25; Br 24,31. R_f 0,75. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 960, 1650, 1720, 3020, 3060 ($-C=O$, $HC=C-$ группы).

Взаимодействие брома со смесью изопрена и диметил(2,2,3,3-тетра-хлорбутил)амина. К охлажденному до -40° спиртовому раствору 4,8 г

(0,02 моля) диметил(2,2,3,3-тетрахлорбутил)амин и 0,68 г (0,01 моля) изопрена в течение 15 мин. прикапывалось 1,6 г (0,01 моля) брома. Охлаждение и перемешивание продолжалось еще 2 часа. После обычной обработки получено 5,5 г (0,00779 моля, 77,9%) бромистого 1,4-бис[диметил(2,2,3,3-тетрахлорбутил)аммоний]-2-метил-2-бутена (X) в виде сильно гигроскопичного белого кристаллического вещества. М. в. 717. $C_{17}H_{30}N_2Br_2Cl_8$. М. в. выч. 706. Найдено %: N 4,13; Br 22,31. Вычислено %: N 3,96; Br 22,66.

Водно-щелочное расщепление бромистого 1,4-бис[диметил(2,2,3,3-тетрахлорбутил)аммоний]-2-метил-2-бутена. К водному раствору 5,3 г (0,0075 моля) бромистого 1,4-бис[диметил(2,2,3,3-тетрахлорбутил)аммоний]-2-метил-2-бутена при 10° добавлялся 5% раствор едкого кали (0,075 моля). Через 2 часа образовалось 0,0594 г-экв (99%) ионного галоида (7,92 г-ат на 1 моль соли). Реакционная смесь экстрагировалась эфиром. В эфирном экстракте титрованием найдено 0,0071 моля (94,6%) амина. Перегонкой получено 1,08 г (93,1%) 1,4-диметиламино-2-метил-2-бутена с т. кип. 70—72°/10 мм, n_D^{20} 1,4460, т. пл. пикрата 171—172° [15]. Идентифицирован сравнением с известным образцом методом ГЖХ. Из водного слоя после подкисления и экстрагирования эфиром выделено 0,85 г (67,3%) тетроловой кислоты с т. пл. 78° [13]. М. в. 86. $C_4H_4O_2$. М. в. выч. 84.

**ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆԻ, ՉԶԱԴԵՑԱԾ ՄԻՍՏՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԲՐՈՄԻ
ՓՈԽԱԶԴՄԱՄԲ ԶՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ**

Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ա. Խ. ԴՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ, Տ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ,
Զ. Վ. ԴՐԻԳՈՐՅԱՆ և Գ. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Վերականգնված են երրորդային ամինի, զուգորդված դիենի և բրոմի փոխազդմամբ շորրորդային ամոնիումային աղերի սինթեզին վերաբերող հետազոտությունները: Ռեակցիայի մեջ ներգրավված են դիմեթիլացետոնիլ-, դիմեթիլարամբոքսիմեթիլ-, դիմեթիլ(2,2,3,3-տետրաքլորբուտիլ)ամինները:

Բերվում են փորձնական տվյալներ, որոնք խոսում են հօգուտ այն բանի, որ բրոմը նախ փոխազդում է ամինի հետ, առաջացնելով բրոմամոնիումբրոմիդ, որն իր հերթին փոխազդելով զուգորդված դիենի հետ՝ առաջացնում է շորրորդային ամոնիումային աղ:

**SYNTHESIS OF QUARTEARNARY AMMONIUM SALTS BY THE
INTERACTION OF TERTIARY AMINES, UNSATURATED
COMPOUNDS, AND BROMINE**

A. T. BABAYAN, A. Ch. GYULNAZARIAN, T. A. SAHAKIAN,
J. V. GRIGORIAN and G. T. BABAYAN

The interaction of tertiary amines, conjugated dienes and bromine leading to the synthesis of quaternary ammonium salts has been inves-

tigated. The following amines has been involved in this interaction: dimethylacetyl, dimethylcarbomethoxymethyl, and dimethyl (2,2,3,3-tetrachlorobutyl)amines. According to experimental data obtained in the course of our investigations, apparently bromoammonium bromide is formed by the reaction of bromine with the amine, which then reacts with the conjugated diene to form the quaternary salt.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартirosян, А. Х. Гюльназарян, Э. М. Аракелян, Д. В. Григорян, Н. М. Давтян, Арм. хим. ж., 25, 123 (1972).
2. O. Wallach, Ann., 259, 306 (1890).
3. M. Dellepln, Ann. Chim. Phys., [7], 8, 452 (1896).
4. Ira Remsen, J. F. Norris, J. Am. Chem. Soc., 18, 91 (1896).
5. A. Hantzsch, W. Grab, Chem. Ber., 38, 2157 (1905).
6. А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартirosян, А. Х. Гюльназарян, Э. М. Аракелян, Д. В. Григорян, Н. М. Давтян, Авт. свид. СССР, № 389080 от 3.2.1971 г., Бюлл. изобр. № 29 (1973).
7. А.Т. Бабалян, Г. Т. Мартirosян, А. Х. Гюльназарян, ДАН Арм. ССР, 55, 42 (1972).
8. А. Т. Бабалян, А. Х. Гюльназарян, Э. М. Аракелян, Н. М. Давтян, Т. А. Саакян, Г. Т. Мартirosян, Арм. хим. ж., 28, 104 (1975).
9. F. N. Hayes, H. K. Suzuki, D. E. Peterson, J. Am. Chem. Soc., 72, 4524 (1950).
10. Horst Baganz, Ber., 87, 1379 (1954).
11. U. E. Diner, J. W. Lowry, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1970, 339.
12. U. E. Diner, M. Worsley, J. W. Lowry, J. Chem. Soc., "C", 1971, 3131.
13. А. Т. Бабалян, А. А. Григорян, ЖОХ, 26, 1945 (1956).
14. А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартirosян, М. Г. Инджикян, Н. М. Давтян, Р. Б. Минасян, ДАН Арм ССР, 39, 99 (1964).
15. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН СССР, 133, 1334 (1960).