

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СЛХ. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГАЛОГЕНОВ С 1,4-БИС- ТРИАЛКИЛАММОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ 2,3-НЕПРЕДЕЛЬНУЮ ОБЩУЮ ГРУППУ

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Ф. С. КИНОЯН, Т. А. СААКЯН и А. Т. БАБАЯН

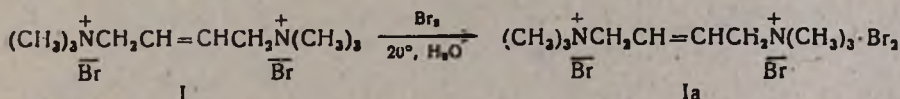
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 V 1981

Показано, что 1,4-бис-триалкиламмониевые соли с 2-бутилиеновой, 2-бутениленовой, 2-метил-2-бутилиеновой и 2-хлор-2-бутилиеновой общей группой при взаимодействии с бромом и йодом образуют устойчивые молекулярные π -комплексы, которые можно отнести к типу «внешних комплексов» [1].

Табл. 1, библиограф. ссылок 9.

Гидрохлорид 1,4-бис-диметиламино-2-бутена легко хлорируется с образованием гидрохлорида 1,4-бис-диметиламино-2,3-дихлорбутана [2]. В аналогичных условиях при бромировании 1,4-бис-триметиламмоний-2-бутендибромида [1] нами вместо ожидаемого продукта присоединения был получен комплекс 1,4-бис-триметиламмоний-2-бутендибромид—бром (1/1)* (Ia) [3].



Полученный комплекс устойчив при хранении и нагревании до температуры плавления.

Учитывая тот факт, что в соли I имеются три центра комплексообразования, можно было ожидать изменения состава комплекса при взаимодействии соли I с большим избытком брома. Но даже при 6-кратном избытке брома образуется тот же комплекс состава соль: бром—1 : 1. Комплекс не растворяется в воде и этаноле, растворяется в ацетоне и ацетонитриле. При продолжительном стоянии растворов (более 2 ч) или при их нагревании до 50° наблюдается разложение комплекса, с выпадением в осадок исходной ЧАС. Это доказывается идентичностью ИК, УФ и ПМР спектров и отсутствием депрессии температуры плавления смеси исходной и регенерированной солей.

Дальнейшие исследования показали, что аналогичные комплексы (IIa—VIa) состава ЧАС—бром (1/1) образуют и 1,4-бис-триэтиламмоний-2-метил-2-бутен-(II), 1,4-бис-пиридиний-2-бутен-(III), 1,4-бис-триметиламмоний-2-метил-2-бутен-(IV), 1,4-бис-триметиламмоний-2-хлор-2-бутен-(V) дибромиды и 1,4-бис-триметиламмоний-2-бутиндийодид (VI). Оказалось также, что при взаимодействии ЧАС I—III с 5% спиртовым раствором йода образуются комплексы ЧАС—йод (1/1) Ib—IIb, сходные по своим свойствам с комплексами брома. Выходы во всех случаях почти количественные. Данные приведены в таблице.

* Номенклатура комплексов приводится согласно [4].

Изучение полученных комплексов ИК и УФ методами дает нам основание предполагать, что в описанных случаях образуются комплексы не типа «полигалогенидов» [5], а π -комплексы за счет неопредельной группы ЧАС. Об этом свидетельствуют следующие факты.

В ИК спектрах комплексов Ia, IIa, IVa, Va, Ib, IIb нет полосы поглощения двойной связи ($C=C$), характерной для исходных ЧАС, в области $1610-1630\text{ см}^{-1}$. Согласно [6], у π -комплексов полоса, характерная для двойной связи, может сместиться и наложиться на деформационные колебания CH_3 - и CH_2 -групп в области $1365-1460\text{ см}^{-1}$ или же отсутствовать [7]. Наряду с этим в спектрах четко проявляются характерные деформационные и валентные колебания *транс*-двойной связи ($\delta\text{ CH}=\text{}$) в областях 970 [8] (комплексы Ia, Va, Ib), 810 (комплексы IIa, б, IVa) и ($\nu\text{ CH}=\text{}$) 3020 см^{-1} . В ИК спектрах комплексов IIIa, б полоса поглощения в области 1632 см^{-1} , имеющаяся в исходной соли III, смещается и проявляется в области 1620 см^{-1} . Наличие этой полосы, по всей вероятности, связано с присутствием в молекулах этих комплексов пиридиннивого кольца.

Далее, в УФ спектрах комплексов появляются характерные для π -комплексов новые полосы поглощения [для комплексов брома в области $255-275\text{ м.м}$, а для комплексов йода, кроме УФ области (295 м.м), и в видимой области (365 м.м)]. Спектральные данные приведены в таблице.

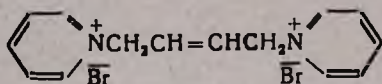
ИК спектроскопические исследования соли VI и комплекса VIa не дают информации о строении комплекса, но поглощения в УФ спектре в областях 255 и 370 м.м , вместо 230 м.м в исходной соли, и тот факт, что 6-кратный избыток брома не приводит к изменению состава комплекса, дают нам основание предполагать, что и в случае соли VI образуется π -комплекс за счет неопредельной связи ЧАС.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе UR-20. Брикетты с КВг, ПМР спектры—на приборе «Perkin-Elmer R-12 В» с рабочей частотой 60 Мгц . Хим. сдвиги приведены в шкале относительно сигнала ТМС, использованного в качестве внутреннего стандарта. УФ спектры снимались на приборе «Specord UV-VIS». Растворитель для исходных аммониевых солей—вода, для комплексов—ацетонитрил.

Образование комплекса 1,4-бис-триметиламмоний-2-бутендибромид-бром (I/I) (Ia). К водному раствору $3,32\text{ г}$ ($0,01$ моля) соли I при 20° прикапывалось $1,6\text{ г}$ ($0,1$ моля) брома. Наблюдалось выпадение кирпичных кристаллов. Через $0,5\text{ ч}$ осевшая соль фильтровалась, многократно промывалась водой и сушилась. Получено $4,5\text{ г}$ (92%) комплекса Ia. Т. пл. $126-127^\circ$. При нагревании ацетонового или ацетонитрильного раствора Ia до 50° или же при стоянии этих растворов при комнатной температуре более 2 ч наблюдалось разложение комплекса с выпадением в осадок исходной соли I. ИК и УФ спектры исходной и регенерированной солей идентичны. ПМР спектры соли I и регенерированной соли, δ , м. д.: (CH_3)₃N $3,21$ (с); CH_2 $4,15$ (м), $CH=$ $6,5$ (м). Смешанная проба этих солей не дает депрессии температуры плавления.

Комплексы галогенов с 1,4-бис-аммониевыми солями

Соедине- ние	И с х о д н а я с о л ь				Соедине- ние	К о м п л е к с							
	структурная формула	т. пл., °С	ИКС, см ⁻¹	УФС, н.м		галоген	т. пл., °С	найдено, %		вычислено %		ИКС, см ⁻¹	УФС, н.м
								N	Br	N	Br		
I	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ Br^-	287	973, 1610, 3017	205	Ia	Br ₂	126—127	5,58	66,16	5,69	65,05	972, (—)*, 3015	275
					Iб	I ₂	168—169	4,90	—	4,77	—	970, (—)*, 3022	295, 365
II	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CCH}_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Br^- CH_3	194	810, 1628	205	IIa	Br ₂	51—52	4,74	53,86	4,74	54,23	795, (—)*, 792, (—)*,	275
					IIб	I ₂	109—110	4,06	—	4,09	—	792, (—)*,	295, 365
III		182	955, 1578, 1632, 3060, 3080	260	IIIa	Br ₂	111—112	4,90	66,11	5,26	65,15	960, 1570, 1620, 3060, 3080	278
					IIIб	I ₂	98—99	4,17	—	4,47	—	955, 1575, 1620, 3055, 3080	295, 365
IV	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ Br^- CH_3	161	810, 1625, 3020	205	IVa	Br ₂	56—57	5,22	63,45	5,53	63,24	810, (—)*, 3018	275
V	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ Br^-	197—198	972, 1620, 3025	205	Va	Br ₂	76—77	5,35	—	5,31	—	968, (—)*, 3020	278
VI	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ Br^-	295—296	C≡C не об- наружено	232	VIa	Br ₂	142—143	4,85	—	4,79	—	C≡C не об- наружено	255, 370

* В ИК спектрах поглощения в области 1610—1620 см⁻¹ не обнаружены.

При повторении опыта в соотношении соль : бром—1 : 6 получен тот же комплекс с т. пл. 126—127°, не дающий депрессии температуры плавления в смеси с ранее полученным комплексом Ia.

Комплексы IIa—VIa получены аналогично. Для получения комплексов йода к спиртовому раствору солей I—III прикапывалось эквимольное количество 5% спиртового раствора йода. Во всех случаях получены комплексы состава ЧАС—галоген (1/1). Выходы почти количественные (92—95%). Данные приведены в таблице.

Как и в случае комплекса Ia, при нагревании ацетоновых или ацетонитрильных растворов до 50° или при их стоянии более 2 ч наблюдается разложение комплексов IIa—VIa и Iб—IIIб с выпадением в осадок исходных аммониевых солей, что доказывается идентичностью ИК и УФ спектров и отсутствием депрессии температуры плавления в смеси с известными образцами.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄՈՒԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CLX. 2,3-ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԿՈՄՈՆԱԿՈՂ 1,4-ԲԻՍ-ՏՐԻԱԿԻԼԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ԱՂԵՐԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՐ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԸ ՀԱՊՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա. Կ. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐԻԱՆ, Ֆ. Ս. ԲԻՆՈՅԱՆ, Տ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ Լ Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ճույց է տրված, որ 2-բուտիրիլենային, 2-բուտենիլենային, 2-մեթիլ-2-բուտենիլենային և 2-բրոմ-2-բուտենիլենային ընդհանուր խումբ պարունակող 1,4-բիս-տրիակիլամոնիումային աղերը բրոմի և յոդի հետ փոխազդելիս առաջացնում են կայուն մոլեկուլյար π-կոմպլեքսներ ամոնիումային աղի չհաղեցած կապի հաշվին:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLX. MOLECULAR COMPLEXES OF 1,4-*bis*-TRIALKYLAMMONIUM
SALTS CONTAINING 2,3-UNSATURATED COMMON GROUPS WITH HALOGENS

A. Kh. GYULNAZARIAN, F. S. KINOYAN, T. A. SAHAKIAN
and A. T. BABAYAN

It has been shown that 1,4-*bis*-trialkylammonium salts containing 2,3-unsaturated common groups on interaction with bromine and iodine form stable π-complexes at the expence of the unsaturated bond of the ammonium salt.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. S. Mulliken, J. Phys. Chem., 56, 801 (1952).
2. М. Г. Инджикян, А. А. Григорян, М. Ж. Овакимян, А. Т. Бабалян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 493 (1965).
3. А. Х. Гюльнанзарян, Т. А. Саакян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 34, 76 (1981).
4. «Номенклатурные правила ИЮПАК по химии», т. 2, полутом 2, ВИНТИ, М., 1979, стр. 843.
5. Краткая химическая энциклопедия, т. II, Изд. «Советская энциклопедия», М., 1963, стр. 657.

6. П. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, Изд. «Мир», М., 1967, стр. 50.
7. J. G. Traynham, J. Org. Chem., 65, 1446 (1961).
8. K. Mislow, J. Am. Chem. Soc., 75, 2512 (1953).
9. П. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, Изд. «Мир», М., 1967, стр. 27.

УДК 315.2+547.582

КОНДЕНСАЦИЯ ХЛОРАНГИДРИДОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ С ИЗОПРЕНОМ

НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ α,β -НЕНАСЫЩЕННЫХ КЕТОНОВ

Л. А. ХАЧАТРЯН, А. И. МАРКОСЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ериванский государственный университет

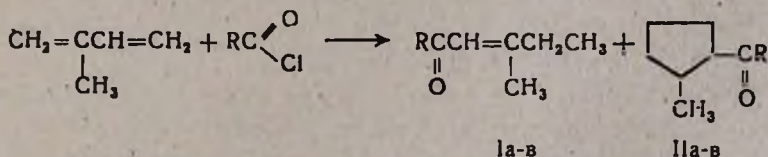
Поступило 22 XI 1979

Взаимодействию изопрена с хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии безводного хлористого алюминия в циклогексане получены алкил-2-метил-1-бутенилкетоны наряду с небольшим количеством алкил-2-метилциклопентилкетонов. Полученные кетоны превращены в соответствующие гидантоины.

Табл. 4, библи. ссылок 7.

В литературе [1] описано присоединение хлорангидридов органических кислот к 2-хлор- и 2,3-дихлор-1,3-бутадиенам в хлороформе, приводящее к галогенсодержащим сопряженным кетонам. Авторы отмечают, что в применяемых ими условиях не удалось получить продукты присоединения хлорангидридов кислот к дивинилу и изопрену.

Нами осуществлено взаимодействие изопрена с хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии циклогексана и безводного хлористого алюминия при $-15 \div -10^\circ$ с последующим нагреванием реакционной смеси при $60-70^\circ$ до прекращения выделения хлористого водорода. Соотношение диена и безводного хлористого алюминия 1 : 3. В качестве основных продуктов реакции получены алкил-2-метил-1-бутенилкетоны [2] Ia-в наряду с некоторым количеством алкил-2-метилциклопентилкетонов [3] IIa-в.


$$R = \text{CH}_3 \text{ (a)}, \quad \text{C}_2\text{H}_5 \text{ (б)}, \quad \text{C}_3\text{H}_7 \text{ (в)}$$

При применении свежеевозогнанного хлористого алюминия выходы Па-в. снижались от 13 до ~5%.

Следует отметить, что в литературе [4] имеются данные о том, что при проведении реакций, катализируемых хлористым алюминием в циклогексане, они сопровождаются гидрированием.