

## REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

### XCVII. SYNTHESIS OF MIXED DIAMINES ON THE BASIS OF AMINOMERCURIZATION-DEMERCURIZATION REACTION OF ISOPROPENYLACETYLENES

S. Zh. DAVTIAN, Zh. A. CHOBANIAN and Sh. O. BADANIAN

It was been developed method of synthese mixed diamines on the base of reaction aminomercurization—demercurization of Isopropenylacetylenes.

A method of mixed diamine synthesis has been developed on the basis of aminomercuration—demercuration reaction of Isopropenylacetylenes.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ж. А. Чобанян, С. Ж. Давтян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 33, 1003 (1980).
2. Ж. А. Чобанян, С. Ж. Давтян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 34, 854 (1981).
3. С. Ж. Давтян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 35, 527 (1982).
4. Ж. А. Чобанян, С. Ж. Давтян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 36, 422 (1983).
5. Л. Н. Балятинская, Усп. хим., 48, 774 (1979).
6. R. A. Venkater, R. F. Lambert, P. W. Ryan, D. G. Stoffey, J. Am. Chem. Soc., 80, 6573 (1958).
7. R. A. Selbert, F. W. Bergstrom, J. Org. Chem., 10, 544 (1945).

*Армянский химический журнал, т. 36, № 8, стр. 514—519 (1988 г.)*

УДК 547.23+547.233/223+542.951.8+542.958

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИИ

### CLXVI. СИНТЕЗ 1,4-бис-ТРИАЛКИЛАММОНИЙ-2-МЕТИЛ-2-БУТЕНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСОВ БРОМА С 1,4-бис- ТРИАЛКИЛАММОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ С 2,3-НЕПРЕДЕЛЬНОЙ ОБЩЕЙ ГРУППОЙ

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Т. А. СААКЯН, Н. Г. ХАЧАТРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 VI 1982

Взаимодействием комплекса 1,4-бис-триалкиламмоний-2-метил-2-бутендибромид-бром (1/1) со смесью третичного амина и изопрена синтезированы 1,4-бис-триалкиламмоний-2-метил-2-бутендибромиды. Обсужден вероятный механизм реакции.

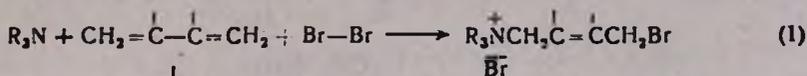
Библ. ссылок 14.

1,4-бис-Триалкиламмоний-2-бутендибромиды можно получить с хорошими выходами исходя из 1,4-дибромидов 1,3-диенов [1, 2].

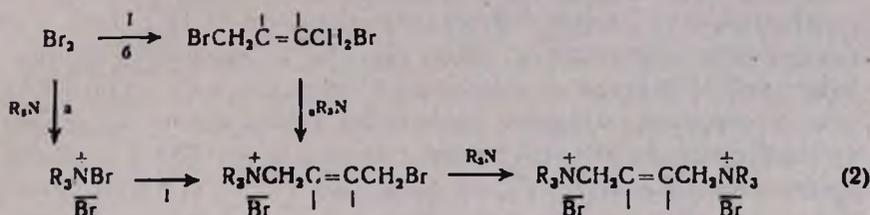
В синтезе аналогичных аммониевых солей нами были использованы также бромаммонийбромиды [4—7], образующиеся при взаимодействии третичных аминов с бромом [3]. При этом аммониевые соли получались взаимодействием брома со смесью 1,3-диена и третичного амина, не со-

держашего β-водородный атом, при низких температурах. Амины, содержащие β-водородный атом, не пригодны для этих реакций. Их бром-аммонийбромиды неустойчивы и разлагаются с очень большой скоростью, автокаталитически [8]. Так, триэтиламин при взаимодействии с бромом переходит, в основном, в гидробромид за счет превращений остальной части амина.

Образование аммониевых солей при взаимодействии брома со смесью 1,3-диена и амина может происходить синхронно:

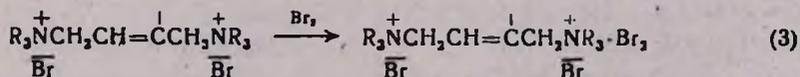


или двустадийно—через промежуточное образование бромаммоний-бромиды (путь а) или дибромиды (путь б).



В двустадийном механизме отдавалось предпочтение пути а [4—7], т. к. предполагалось, что третичный амин, как более нуклеофильный реагент, будет реагировать с бромом быстрее, чем 1,3-диен. В настоящей работе в пользу этого имеются следующие факты: при взаимодействии 1:1:1 смеси триэтиламина (ТЭА), изопрена и брома при —35° получается лишь гидробромид ТЭА (80%). При 4-кратном избытке изопрена получается всего 18% 1-триэтиламмоний-4-бром-3-метил-2-бутенбромиды, остальная же часть амина переходит в гидробромид (69%). При взаимодействии ТЭА со свежеприготовленной при —35° смесью брома и 1,4-дибром-2-метил-2-бутена также образуется гидробромид ТЭА.

Недавно нами было показано [9, 10], что 1,4-бис-триалкиламмониевые соли, содержащие 2,3-непредельную общую группу, при взаимодействии с бромом образуют не продукты присоединения, а комплексы состава соль-галоген—1:1.



Нами показано, что в реакциях совместного бромирования вместо элементарного брома с успехом можно использовать соответствующий комплекс. В первых опытах в качестве амина брался триметиламин, в качестве диена—изопрен. В результате с высоким выходом был получен 1,4-бис-триметиламмоний-2-метил-2-бутендибромид. В отличие от бромирования элементарным бромом в этом случае реакция протекает лишь при комнатной температуре, с небольшим саморазогреванием. В соответствии со схемой (2) (путь а) при взаимодействии комплекса 1,4-бис-триэтиламмоний-2-метил-2-бутендибромид—бром (1/1) со смесью ТЭА и изо-



да ТЭА с т. пл. 248° [11]. Аналогичные результаты (выход гидробромида ТЭА 79%) получены при проведении реакции в абс. октане.

*Взаимодействие смеси изопрена и ТЭА с бромом при —30° и соотношении 4 : 1 : 1.* Аналогично предыдущему из 13,6 г (0,2 моля) изопрена, 5 г (0,05 моля) ТЭА и 8 г (0,05 моля) брома получено 6,2 г (68,8%) гидробромида ТЭА с т. пл. 248°. Не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Из эфирного фильтрата через 48 ч выделено 3 г (18,2%) 1-триэтиламмоний-4-бром-3-метил-2-бутенбромида с т. пл. 115° [14]. Не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

*Взаимодействие смеси 1,4-дибром-2-метил-2-бутена и брома с ТЭА при —35°.* К охлажденным до —35° 3,4 г (0,05 моля) изопрена при непрерывном перемешивании добавлялось по каплям 16 г (0,1 моля) брома. К полученной смеси при той же температуре тотчас же добавлялось 5 г (0,05 моля) ТЭА. Через 2 ч реакционная смесь обрабатывалась обычным способом. Получено 7,2 г (79,5%) гидробромида ТЭА с т. пл. 248°. Не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Из эфирного фильтрата перегонкой получено 10,7 г (94%) 1,4-дибром-2-метил-2-бутена с т. кип. 73—75°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5640 [12, 13].

*Взаимодействие комплекса 1,4-бис-триметиламмоний-2-метил-2-бутендибромид-бром (I, I) со смесью изопрена и триметиламина.* В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещалась смесь 10,1 г (0,02 моля) комплекса, 1,36 г (0,02 моля) изопрена в 15 мл хлороформа. При комнатной температуре к смеси добавлялось по каплям 11,8 г (0,04 моля) 20% спиртового раствора триметиламина. Наблюдалось мгновенное обесцвечивание реакционной смеси и саморазогревание до 30—35°. Через 1 ч образовавшаяся соль отфильтровывалась, промывалась абс. эфиром и сушилась. Получено 13,7 г 1,4-бис-триметиламмоний-2-метил-2-бутенбромида с т. пл. 161°. Не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. С вычетом количества исходной соли в комплексе (6,92 г) получено дополнительно 6,78 г (98,4%) 1,4-бис-триметиламмоний-2-метил-2-бутендибромида.

*Взаимодействие комплекса 1,4-бис-триэтиламмоний-2-метил-2-бутендибромид-бром (III) со смесью изопрена и ТЭА.* Реакция проводилась аналогично предыдущей. Наблюдалось саморазогревание реакционной смеси до 40—45°. Эта температура поддерживалась еще 2 ч, после чего реакционная смесь охлаждалась до —20°, и осевшая соль обрабатывалась обычным способом. Из 9,8 г (0,016 моля) комплекса, 1,09 г (0,016 моля) изопрена и 3,2 г (0,032 моля) ТЭА получено 12 г 1,4-бис-триэтиламмоний-2-метил-2-бутендибромида с т. пл. 192—193°. Не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. С вычетом количества исходной соли в комплексе (6,88 г) получено дополнительно 5,12 г (75%) 1,4-бис-триэтиламмоний-2-метил-2-бутендибромида.

В эфирном фильтрате титрованием обнаружено 0,00602 г-экв амина. После подкисления эфирного фильтрата к эфирному слою добавлялся спиртовый раствор ТЭА. Через сутки после удаления растворителей выделен 1 г (0,0028 моля, 17,5%) 1,4-бис-триэтиламмоний-2-метил-2-бутен-

дибромида с т. пл. 193°, т. е. в результате реакции образовалось 0,0028 моля 1,4-дибром-2-метил-2-бутена.

Аналогичные результаты (выход бис-аммониевой соли 75%) получены и при проведении реакции с 10-кратным избытком изопрена.

При проведении той же реакции в тех же количествах при 20—25° (2 ч) получено дополнительно 4,1 г (60%) 1,4-бис-триэтиламмоний-2-метил-2-бутендибромида с т. пл. 193°.

*Взаимодействие комплекса 1,4-бис-триэтиламмоний-2-метил-2-бутендибромид-бром (I/I) с ТЭА.* В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, помещалось 11,8 г (0,02 моля) комплекса 1,4-бис-триэтиламмоний-2-метил-2-бутендибромид-бром (I/I) и 15 мл хлороформа. При комнатной температуре и интенсивном перемешивании в реакционную колбу прикапывалось 2 г (0,02 моля) ТЭА. Температурных изменений реакционной смеси не наблюдалось. После 2-часового нагревания (40—45°) реакционный остаток промывался водой и сушился. Получено обратно 7 г (67,5%) исходного комплекса. После отгонки воды выделено 3,2 г смеси 1,4-бис-триэтиламмоний-2-метил-2-бутендибромида и гидробромида ТЭА со средним мол. весом по титрованию 201.

*Взаимодействие комплекса 1,4-бис-триэтиламмоний-2-метил-2-бутендибромид-бром (III) с изопреном.* Реакция проводилась аналогично предыдущей, только вместо ТЭА к реакционной смеси добавлялось 1,36 г (0,02 моля) изопрена. После 2-часового перемешивания при комнатной температуре изменений в реакционной смеси не наблюдалось. После этого реакционная смесь нагревалась 3 ч (45—50°). Фильтрацией выделена исходная бис-аммониевая соль. Из хлороформного слоя перепонкой получено 4,4 г (96%) 1,4-дибром-2-метил-2-бутена с т. кип. 75°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5635 [12].

### ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ Ե ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CLXVI. 1,4-ԲԻՍ-ՏՐԻԱԿԻԼԱՄՈՆԻՈՒՄ-2-ՄԵԹԻԼ-2-ՐՈՒՅԵՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ 2,3-ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ  
ՀՀԱԳԵՑԱՍ ԿՈՒՄԱ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ 1,4-ԲԻՍ-ՏՐԻԱԿԻԼԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ԲՐՈՄՍԱԿԱՆ  
ԿՈՄՊԼԵԿՏՆԵՐԻ ՓՈԽԱԳԵՑՈՒԹՅԱՄԲ ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆԻ Ե 1,3-ԴԻԵՆԻ ՀԵՏ

Ա. Կ. ԳՅՈՒԼՆԱԶԱՐՅԱՆ, Տ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ն. Ղ. ԿԱԶԱՏՐՅԱՆ Ե Ա. Ք. ԲԱՐԱՅԱՆ

Իրականացված է 1,4-բիս-տրիակիլամոնիում-2-մեթիլ-2-բուտենդիբրոմ-  
ալիդենների սինթեզը 1,4-բիս-տրիակիլամոնիումային աղերի բրոմական կոմպ-  
լեքսների փոխազդեցությամբ իզոպրենի և երրորդային ամինի խառնուրդի  
հետ:

Քննարկված է ռեակցիայի հնարավոր մեխանիզմը:

## INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

### CLXVI. SYNTHESIS OF 1,4-*bis*-TRIALKYLAMMONIUM-2-METHYL-2-BUTENES BY THE INTERACTION OF BROMINE COMPLEXES OF 1,4-*bis*-TRIALKYL- AMMONIUM SALTS CONTAINING 2,3-UNSATURATED COMMON GROUPS WITH TERTIARY AMINES AND 1,3-DIENES

A. Kh. GYULNAZARIAN, T. A. SAAKIAN, N. G. KHACHATRIAN  
and A. T. BABAYAN

The synthesis of 1,4-*bis*-trialkylammonium-2-methyl-2-butenes by the interaction of bromine complexes of 1,4-*bis*-trialkylammonium salts with a mixture of isoprene and tertiary amines has been realized. A possible mechanism has been discussed.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян, ЖОХ, 27, 604 (1957).
2. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдисарян, ДАН СССР, 133, 1334 (1960).
3. А. Hantzsch, W. Grab, Chem. Ber., 38, 2157 (1905).
4. А. Т. Бабаян, А. Х. Гюльназарян, Г. Т. Мартиросян, ДАН Арм.ССР, 55, 42 (1972).
5. Авт. свид. СССР № 389080 (1972). Бюлл. изобр. № 19 (1973).
6. А. Т. Бабаян, А. Х. Гюльназарян, Э. М. Аракелян, Н. М. Давтян, Т. А. Саакян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 404 (1975).
7. А. Т. Бабаян, А. Х. Гюльназарян, Т. А. Саакян, Д. В. Григорян, Г. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 32, 655 (1979).
8. A. J. Ellis, F. G. Supper, J. Chem. Soc., 1954, 1750.
9. А. Х. Гюльназарян, Ф. С. Киноян, Т. А. Саакян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 35, 117 (1982).
10. А. Х. Гюльназарян, Т. А. Саакян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 34, 76 (1981).
11. Словарь орг. соед., т. 3, ИЛ, М., 1949, стр. 828.
12. L. F. Hatch, P. D. Gardner, R. E. Gilbert, J. Am. Chem. Soc., 81, 5943 (1959).
13. В. Макиевский, ЖрФХО, 30, 835 (1899).
14. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, А. Х. Гюльназарян, Э. М. Аракелян, Д. В. Григорян, Н. М. Давтян, Арм. хим. ж., 25, 123 (1972).

Армянский химический журнал, т. 36, № 8, стр. 519—523 (1983 г.)

УДК 547.323+547.23+547.36+547.37+547.38+547.39

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### CLXV. СИНТЕЗ И ВОДНО-ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 1,4-ДИБРОМ-2-БУТЕНИЛЬНУЮ ИЛИ -2-МЕТИЛ-2-БУТЕНИЛЬНУЮ ГРУППУ

Т. А. СААКЯН, А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН и А. Т. БАБАЯН  
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 VI 1982

Бромированием аммониевых солей, содержащих 1,3-бутадиенильную или 2-метил-1,3-бутадиенильную группу, получены продукты 1,4-присоединения—аммониевые соли, содержащие 1,4-дибром-2-бутенильную или 1,4-дибром-2-метил-2-бутенильную группу. Установлено, что водно-щелочное расщепление последних протекает по двум парал-