

## 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

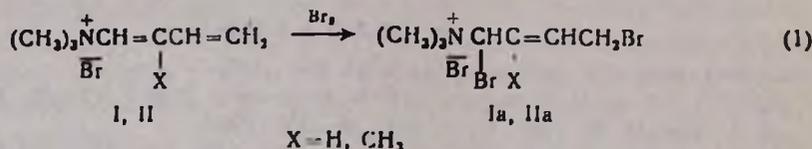
Бромированием аммониевых солей, содержащих 1,3-бутадиенильную или 2-метил-1,3-бутадиенильную группу, получены продукты 1,4-присоединения—аммониевые соли, содержащие 1,4-дибром-2-бутенильную или 1,4-дибром-2-метил-2-бутенильную группу. Установлено, что водно-щелочное расщепление последних протекает по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

лельным направлениям, приводя к образованию винилкарбоновых кислот и  $\alpha,\beta$ -непредельных  $\gamma$ -оксальдегидов.

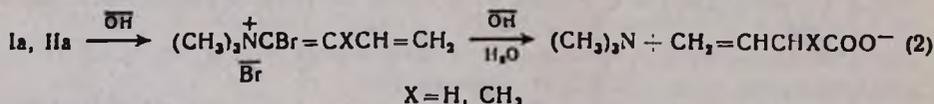
Библ. ссылок 4.

Ранее было показано [1], что 1,4-бис(триалкиламмоний)-2- и 1-триалкиламмоний-4-бром-2-бутены под действием эквимолярного количества спиртовой щелочи образуют 1-триалкиламмоний-1,3-бутадиены с высокими выходами. Последние с электрофилами (HBr, HCl) образуют продукты 1,4-присоединения [2].

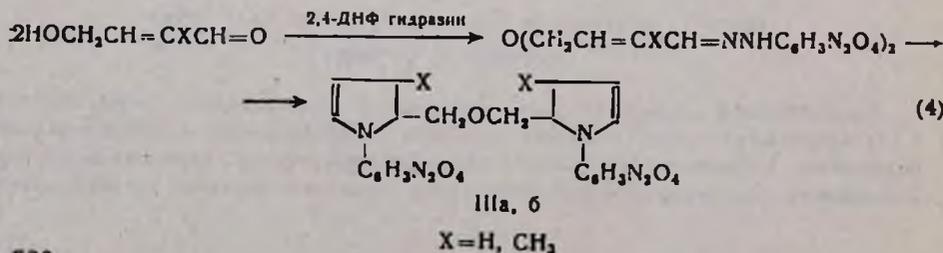
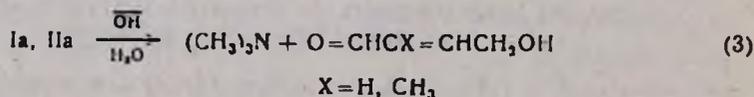
В настоящей работе показано, что 1-триметиламмоний-1,3-бутадиенбромид (I) и 2-метил-1,3-бутадиенбромид (II) легко реагируют с бромом, образуя 1-триметиламмоний-1,4-дибром-2-бутен (Ia) и 2-метил-2-бутен (IIa) бромиды.



Соли Ia и IIa являются винилогами триметил(1,2-дибромэтил)аммонийбромидов. Щелочное расщепление этой соли приводит к образованию триметиламина и уксусной кислоты [3]. По аналогии в случае солей Ia и IIa следовало ожидать образования винилуксусной и винилпропионовой кислот, соответственно, по схеме:



Однако в продуктах реакции наряду с вышеуказанными соединениями нами были обнаружены карбонильные соединения, которым приписываем строение  $\gamma$ -оксикротонового альдегида и  $\gamma$ -окси- $\alpha$ -метилкротонового альдегида, соответственно. Эти соединения нами не были выделены и идентифицированы в виде 2,4-динитрофенилгидразонов (2,4-ДНФГ). При этом были получены динитрофенилгидразоны не самих оксальдегидов, а их эфиров, образующихся, по-видимому, в результате конденсации двух молекул оксальдегида под действием сернокислого раствора 2,4-ДНФГ. Согласно данным ИК спектроскопии, в гидразонах имеется примесь пиразолиновых соединений (IIIa, б), образовавшихся вследствие циклизации.



Кислотные и карбонильные продукты получаются почти в эквимолярном соотношении. Исходя из полученных данных можно предполагать, что наряду с дегидробромированием и гидролизом (схема 2) имеет место и гидролиз аллильных атомов брома, приводящий к образованию оксиальдегидов (схема 3).

### Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе UR-20. Таблетки с КВг. ТСХ на пластинках «Силуфол UV-254» в системе растворителей *n*-бутанол—этанол—уксусная кислота—вода, 10 : 7 : 3 : 2. Проявитель—пары йода.

*Взаимодействие 1-триметиламмоний-1,3-бутадиенбромида (I) и 2-метил-1,3-бутадиенбромида (II) с бромом.* К 4 г (0,02 моля) I в 10 мл абс. этанола при комнатной температуре и интенсивном перемешивании прикапывалось 3,2 г (0,02 моля) брома. Через 2 ч реакционный остаток промывался абс. эфиром и сушился. Получено 5,6 г (80%) 1-триметиламмоний-1,4-дибром-2-бутенбромида (Ia) с т. пл. 151—152°.  $R_f$  0,55. Найдено %: N 3,99;  $\overline{B}g$  22,71.  $C_7H_{14}NBBr_2$ . Вычислено %: N 3,98;  $\overline{B}g$  22,73. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 595, 940, 1670, 3010 (CBr, C=C).

Аналогично вышеописанному из 3,1 г (0,015 моля) II и 2,4 г (0,015 моля) брома получено 4,4 г (79%) 1-триметиламмоний-1,4-дибром-2-метил-2-бутенбромида (IIa) с т. пл. 133—134°.  $R_f$  0,62. Найдено %: N 3,52;  $\overline{B}g$  22,00.  $C_8H_{16}NBBr_2$ . Вычислено %: N 3,82;  $\overline{B}g$  21,85; ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 590, 940, 1665, 3010 (CBr, C=C).

*Водно-щелочное расщепление 1-триметиламмоний-1,4-дибром-2-бутенбромида (Ia).* В круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой, нисходящим холодильником, соединенным с приемником и поглотителями с титрованным раствором соляной кислоты, помещалось 10,6 г (0,03 моля) соли Ia в 5 мл воды и к этому раствору при 80° добавлялось по каплям 0,12 моля 25% водного раствора едкого кали. Реакционная смесь выдерживалась при 80° 1 ч. После отгонки образовавшегося амина обратным титрованием содержимого поглотителей найдено 0,0299 моля (99,6%) триметиламина с т. пл. гидрохлорида 275°. В реакционной смеси титрованием обнаружено образование 0,0575 г-экв ионного галогена (1,916 г-экв на 1 моль исходной соли).

Реакционная смесь экстрагировалась эфиром. ИК спектр эфирного экстракта,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 940, 1610, 1695, 2715, 3300—3400 (C=CC=O, N

в  $\begin{matrix} O \\ // \\ C \\ \backslash \\ H \end{matrix}$ , OH). Из эфирного экстракта и отгона солянокислого ра-

створа осаждено 2,935 г (38,1%) 2,4-ДНФГ эфира  $\gamma$ -оксикротонового альдегида с примесью эфира *N*-(2',4'-динитрофенил)-3-оксиметилпиразолина (IIIa). Найдено %: C 46,54; H 3,32; N 21,40.  $C_{20}H_{18}N_8O_9$ . Вычислено %: C 46,66, H 3,50; N 21,80. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 825, 920, 1145, 1510, 1575, 1610, 3020, 3300 (C=C, C=N, NH, СОС, 1,2,4-замещенное бензольное кольцо), 1645, 3120 (пиразолин).

После подкисления реакционной смеси бромистоводородной кислотой она экстрагировалась эфиром. Из эфирной вытяжки перегонкой получено 0,77 г (0,009 моля, 30%) винилуксусной кислоты с т. кип. 62—62,5°/8 мм,  $n_D^{20}$  1,4225 [4]. М (титрованием) 85,5.  $C_4H_6O_2$ . Выч. М 86 ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 920, 970, 1650, 1710, 3200—3400 (COOH, CH=CH<sub>2</sub>). В водном растворе титрованием обнаружено 0,00352 г-экв (11,7%) водородных ионов (H<sup>+</sup>).

*Водно-щелочное расщепление 1-триметиламмоний-1,4-дибром-2-метил-2-бутенбромида (IIa)*. Расщепление проводилось аналогично предыдущему. Из 16,3 г (0,044 моля) соли IIa получено 0,044 моля (100%) триметиламина с т. пл. гидрохлорида 275°. Титрованием обнаружено образование 0,086 г-экв ионного галоида (1,955 г-экв на 1 моль исходной соли).

Осаждено 4,22 г (35%) 2,4-ДНФГ эфира  $\gamma$ -окси- $\alpha$ -метилкетонового альдегида с примесью эфира N-(2',4'-динитрофенил)-4-метил-3-оксиметилпиразолина (IIIб). Найдено %: С 48,64; Н 4,28; N 21,20.  $C_{22}H_{22}N_8O_9$ . Вычислено %: С 48,70; Н 4,06; N 20,70. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 825, 935, 970, 1125, 1160, 1515, 1575, 1615, 3060, 3330, 3360 (C=CC=N, NH, СОС, 1,2,4-замещенное бензольное кольцо), 1645, 3120 (пиразолин). Перегонкой получено 1,6 г (0,0162 моля, 36,3%) винилпропионовой кислоты с т. кип. 92—94°/29 мм,  $n_D^{20}$  1,4229 [4]. Найдено %: С 60,29; Н 8,21.  $C_8H_8O_2$ . Вычислено %: С 60,00; Н 8,00. М (титрованием) 103,3. Выч. М 100. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 920, 950, 1650, 1728, 3200—3400 (COOH, CH=CH<sub>2</sub>). В остатке в реакционной колбе (0,95 г) титрованием обнаружено 0,0015 г-экв (3,4%) ионов водорода (H<sup>+</sup>).

ՀԵՏԱԳՆՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՑԻՆ  
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CLXV. 1,4-ԴԻԲՐՈՄ-2-ԲՈՒՏԵՆԻԼԱՑԻՆ Լ -2-ՄԵԹԻԼ-2-ԲՈՒՏԵՆԻԼԱՑԻՆ ԽՄԲԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՑԻՆ ԱՂԵՐԻ ՄԻԹԵԶԸ ԵՎ ԶՐԱՀԻՄԱՑԻՆ ՃԵՂՔՈՒՄԸ

Տ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ա. Խ. ԳՅՈՒԼՆԱԶԱՐՅԱՆ Լ Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

1,3-Բուտադիենիլային և 2-մեթիլ-1,3-բուտադիենիլային խմբեր պարունակող ամոնիումային աղերի բրոմացումով ստացվել են 1,4-դիբրոմ-2-բուտենիլային և 2-մեթիլ-2-բուտենիլային խմբեր պարունակող ամոնիումային աղեր: Ցույց է տրված, որ վերջիններին շրա-հիմնային ճեղքումն ընթանում է երկու զուգահեռ ուղղութիւններով, բերելով վինիլկարբոնաթթուների և  $\alpha$ ,  $\beta$ -լճաղեցած  $\gamma$ -օքսիալդեհիդների:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES  
AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLXV. SYNTHESIS AND AQUEOUS-ALKALINE CLEAVAGE OF AMMONIUM SALTS CONTAINING 1,4-DIBROMO-2-BUTENYL AND -2-METHYL-2-BUTENYL GROUPS

T. A. SAKIAN, A. Kh. GYULNAZARIAN and A. T. BABAYAN

The title compounds have been obtained by the bromination of ammonium salts containing 1,3-butadienyl and 2-methyl-1,3-butadienyl

groups. The aqueous-alkaline cleavage of these salts produced vinyl-carboxylic acids and  $\alpha,\beta$ -unsaturated  $\gamma$ -hydroxyaldehydes.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартиросян, А. Х. Гюльмазарян, Дж. В. Григорян, Э. М. Аракелян, Н. М. Давтян, Арм. хим. ж., 25, 123 (1972).
2. А. Х. Гюльмазарян, Т. А. Саакян, Г. Т. Мартиросян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 30, 510 (1977).
3. А. Т. Бабалян, А. А. Григорян, ЖОХ, 27, 1827 (1957).
4. А. А. Norton, M. E. T. Holden, J. Am. Chem. Soc., 69, 1675 (1947).

*Армянский химический журнал, т. 36, № 8, стр. 523—527 (1983 г.)*

УДК 542.947+547.333

### ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

#### СLXIV. СТИВЕНСОВСКАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА ДИАЛКИЛДИАЛЛИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

С. Т. ҚОЧАРЯН, В. В. ГРИГОРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 VI 1982

Стивенсовской перегруппировкой аммониевых солей, содержащих две группы аллильного типа, под действием порошка едкого кали при 100—105° получены 3-диалкил-аммино-1,5-алкадиены.

Табл. 1, библиограф. ссылок 9.

Аммониевые соли, содержащие две группы аллильного типа, могут участвовать в 1,2-, 3,2- и 1,4-перегруппировках Стивенса [1]. На конкуренцию указанных перегруппировок определенное влияние оказывают как структура аммониевого иона, так и условия проведения реакции. Для осуществления перегруппировки вышеуказанных аммониевых систем в качестве основного агента были использованы трет. бутилат натрия в трет. бутиловом опирте [2], фениллитий в эфире [2—4], амид натрия в жидком аммиаке [5], гидроксид натрия в смеси метанола и ДМСО [4, 6]. При применении водной щелочи диалкилдиаллиламмониевые соли подвергаются перегруппировке-расщеплению с образованием непредельного альдегида и вторичного амина [7, 8]. Только в случае хлористого диметил(3-фенилаллил) (3-метил-2-бутил) аммония наряду с продуктами перегруппировки-расщепления получается продукт стивенсовской перегруппировки с 25% выходом [9].

Настоящее сообщение посвящено изучению стивенсовской перегруппировки аммониевых солей I—VIII с участием двух групп аллильного типа под действием порошка едкого кали (табл.).