

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.23+547.233/223

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ  
И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CLXXVI. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ БРОМА И ЙОДА С 1,4-бис-  
АММОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ 2,3-НЕПРЕДЕЛЬНУЮ  
ОБЩУЮ ГРУППУ

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Н. Г. ХАЧАТРЯН, Т. А. СААҚЯН, Ф. С. КИНОЯН,  
И. А. ГАРБУЗОВА, **В. Т. АЛЕКСАՅԱՆ** и А. Т. БАБАЯՆ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 VI 1983

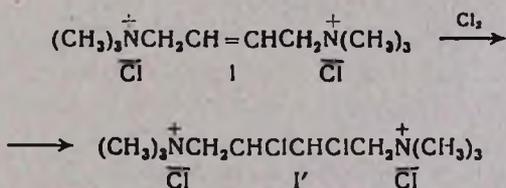
Показано, что 1,4-диаммониевые соли, содержащие двойную связь в 2,3-положении общей группы, независимо от степени алкилирования аммониевого азота (третичный, четвертичный) образуют с хлором продукты присоединения, а с бромом и йодом—молекулярные комплексы.

С помощью ИК, УФ и КР спектроскопии установлено, что последние являются не π-комплексами, как это предполагалось ранее, а комплексами типа «полигалогенидов аммония», где анион  $\text{Hal}_2^-$  дополнительно координирован с двойной связью общей группы.

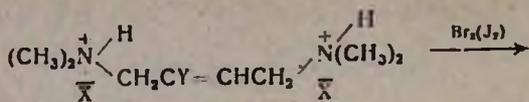
Табл. 1, библиограф. ссылок 7.

Ранее было показано, что дигидрохлорид 1,4-бис(диметиламино)-2-бутена гладко хлорируется с образованием дигидрохлорида 1,4-бис(диметиламино)-2,3-дихлорбутана [1]. В отличие от этого 1,4-бис-четвертичные аммониевые соли, содержащие 2,3-непределельную общую группу, с бромом и йодом образуют не продукты присоединения, а молекулярные комплексы [2, 3].

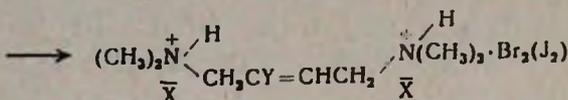
В настоящей работе показано, что это различие обусловлено природой галогена и не связано со степенью алкилирования аммониевого азота. Так, например, 1,4-бис(триметиламмоний)-2-бутендихлорид (I) гладко хлорируется с образованием 1,4-бис-(триметиламмоний)-2,3-дихлорбутандихлорида (I').



а 1,4-бис-третичные соли II—IV, подобно их 1,4-дичетвертичным аналогам с бромом и йодом, образуют устойчивые молекулярные комплексы состава соль—галоген (1:1).

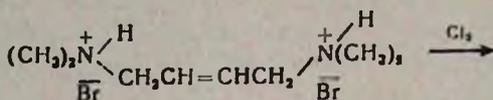


IIa-в, IIIб, в, IVa-в

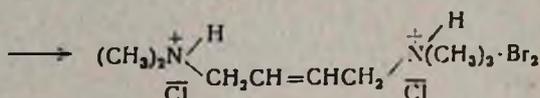


IIa. Y=H, X=Cl; IIб. Y=H, X=Br; IIв. Y=I, X=J; IIIб. Y=CH<sub>3</sub>, X=Br;  
 IIIв. Y=CH<sub>3</sub>, X=J; IVa. X=Y=Cl; IVб. Y=Cl, X=Br; IVв. Y=Cl, X=J.

При нагревании растворов комплексов в ацетоне или ацетонитриле до 40—50° или при стоянии этих растворов при 20—25° происходит распад комплексов с выпадением в осадок исходных солей. При взаимодействии дигидроброма 1,4-бис(диметиламино)-2-бутена (IIб) с хлором в результате окислительно-восстановительной реакции образуется комплекс брома с дигидрохлоридом 1,4-бис(диметиламино)-2-бутена (IIa).



IIб



К сожалению, ранее [2], исходя из данных только ИК и УФ спектров, комплексам галогенов с 1,4-бис-четвертичными солями было приписано строение π-комплексов. Дальнейшие исследования как вышеупомянутых комплексов, так и комплексов брома с дигидрогалогенидами 1,4-бис(диметиламино)-2-бутена показали, что в спектрах КР имеются интенсивные полосы поглощения в области 145—220 см<sup>-1</sup>, характерные для анионов типа Hal<sub>3</sub><sup>-</sup> [4]. В КР и ИК спектрах исследованных комплексов колебания, характерные для двойных связей исходных соединений в области 1645—1680 см<sup>-1</sup>, не проявляются или проявляются очень слабо. Этот факт, по-видимому, можно объяснить дополнительной координацией анионов Hal<sub>3</sub><sup>-</sup> с двойной связью общей непредельной группы [5, 6], что и придает комплексам особую устойчивость.

В УФ спектрах исследованных комплексов появляются максимумы в области 250—270 (комплексы с бромом), 290 и 360 нм (комплексы с йодом), характерные для комплексов с переносом заряда (КПЗ) [7].

### Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе UR-20 в вазелиновом масле или брикеты с КВг, УФ спектры—на приборе «Specord UV-Vis». Растворитель для исходных дигалогенгидратов—вода, для комплексов—ацетонитрил. КР спектры получены от линии 5415 Å A<sub>r</sub><sup>+</sup> лазера.

Комплексы дигидрогалогенидов 1,4-бис(диметиламино)-2-бутенов, -2-метил-2-бутенов и -2-хлор-2-бутенов с галогенами

Исходные соединения			Галоген комп- лексо- образо- вания	К о м п л е к с							
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $\text{X}^-$	УФ спектр. н.м.	ИК спектр, $\text{см}^{-1}$ , (КР спектр, $\text{см}^{-1}$ )		вход, %	т. п.л., °С	N, %		Br, %		УФ спектр. н.м.	ИК спектр, $\text{см}^{-1}$ , (КР спектр, $\text{см}^{-1}$ )
						най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено		
IIa	205	950, 965, 3020 (1680)	Br <sub>2</sub>	85	182—183	7,14	7,45			270	950, 965, 3030 (144, 203, 221, 227)
IIa	205	950, 965, 3020 (1680)	I <sub>2</sub>	75	109—110	5,90	5,97			295, 360	930, 945, 975, 3020
IIб	205	950, 965, 3020 (1682)	Br <sub>2</sub>	80	171—172	5,78	6,01	68,60	68,96	275	930, 945, 960, 985, 3025 (155, 167, 200, 208, 230)
IIб	205	950, 965, 3020	I <sub>2</sub>	85	121—122	4,68	5,02			295, 360	930, 945, 975, 985, 3020
IIв	205	950, 965, 3020	I <sub>2</sub>	88	104—105	4,10	4,29			290, 355	930, 945, 985, 3020
IIIб	205	880, 950, 970, 1670, 3020	Br <sub>2</sub>	90	71—72	6,02	5,86	67,21	66,95	252, 260, 275	935, 945, 960, 890, 3030
IIIв	205	880, 950, 975, 1670, 3020	I <sub>2</sub>	81	50—51	4,01	4,20			290, 360	885, 935, 3020
IVa	205	940, 955, 975, 1665, 3020	I <sub>2</sub>	90	123—124	5,78	5,55			290, 360	945, 975, 3020, 1665 (оч. слаб.)
IVб	205	940, 955, 975, 1665, 3020 (1668)	Br <sub>2</sub>	85	84—85	5,65	5,60			275	945, 970, 3020, 1665 (оч. слаб.) (148, 218, 228)
IVв	205	940, 955, 975, 1665, 3020	I <sub>2</sub>	75	119—120	4,35	4,08			295, 360	945, 970, 3015, 1665 (оч. слаб.)

Хлорирование 1,4-бис-триметиламмоний-2-бутендихлорида (I). В раствор 4,86 г (0,02 моля) соли I в 10 мл воды при 20—25° пропускался ток хлора. Через час было поглощено 1,42 г (0,02 моля) хлора. После отгонки воды и промывки соли абс. эфиром получено 6,15 г (98%) 1,4-бис-триметиламмоний-2,3-дихлорбутандихлорида (I') с т. пл. 84—85°. Найдено %: N 9,00; Cl<sup>-</sup> 22,53; M (найдено) 315. C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. Вычислено %: N 8,91; Cl<sup>-</sup> 22,61; M 314.

Общее описание получения комплексов дигидрогалогенидов 1,4-бис-(диметиламино)-2-бутена (II), -2-метил-2-бутена (III) и -2-хлор-2-бутена (IV) с бромом и йодом. К водному раствору 0,01 моля дигидрогалогенида диамина при комнатной температуре и перемешивании добавляли по каплям эквимолярное количество брома или 5% спиртового раствора йода. Наблюдалось выпадение красно-кирпичных кристаллов (в случае комплексов йода—темно-фиолетовых). Осевший комплекс фильтровался, промывался водой и сушился. Данные приведены в таблице.

Взаимодействие дигидробромида 1,4-бис-(диметиламино)-2-бутена (IIIb) с хлором. Через раствор 3,0 г (0,01 моля) IIb в 10 мл воды пропускался ток хлора. Через несколько минут наблюдалось обильное выпадение красно-кирпичных кристаллов. Пропускание хлора продолжалось еще 0,5 ч, после чего полученный комплекс фильтровался и сушился. Получено 3,5 г (93%) комплекса дигидрохлорид 1,4-бис-(диметиламино)-2-бутен-бром (I/1) с т. пл. 182°.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CLXXVI. ԲՐՈՄԻ ԵՎ ՅՈՒԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՐ ԿՈՄՊԼԵՔՍԵՆԵՐԸ 2,3-ՉԱԳԵՑԱՍ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ 1,4-ԲԻՍ-ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՀԵՏ

Ա. Խ. ԳՅՈՒԼՆԱԶԱՐՅԱՆ, Ե. Ղ. ԽԱԳԱՏՐՅԱՆ, Տ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Յ. Ս. ՔԻՆՅԱՆ,

Ի. Ա. ԳԱՐԲՈՒԶՈՎԱ, **Վ. Տ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ** և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ընդհանուր խմբի 2,3-դիրքում կրկնակի կապ պարունակող 1,3-բիս-ամոնիումային աղերը անկախ ամոնիումային ազոտի ալկիլացման աստիճանից (ծրորողային, չորրորդային) քլորի հետ առաջացնում են միացման արգասիքներ, իսկ բրոմի և յոդի հետ մսլեկոլյար կոմպլեքսներ, վերջիններում առաջացած Hal<sub>3</sub><sup>-</sup> անիոնները կոորդինացված են նաև ընդհանուր խմբի կրկնակի կապի հետ, որը և տալիս է կոմպլեքսներին առանձնահատուկ կալունություն:

## INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLXXVI. MOLECULAR COMPLEXES OF BROMINE AND IODINE WITH  
1,4-bis-AMMONIUM SALTS CONTAINING 2,3-UNSATURATED COMMON GROUPS

A. Kh. GYULNAZARIAN, N. Gh. KHACHATRIAN, T. A. SAAKIAN,

F. S. KINOYAN, I. A. GARBUZOVA, **V. T. ALEXANIAN** and A. T. BABAYAN

It has been shown that 1,4-bis-ammonium salts containing 2,3-unsaturated common groups from addition products with chlorine and

molecular complexes with bromine and iodine, independent of the alkylation degree of the ammonium nitrogen (tertiary or quaternary). The anions formed in the latter complexes are also coordinated with the double bond in the common group, thus rendering the complexes especially stable.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Инджикян, А. А. Григорян, М. Ж. Овакимян, А. Т. Бабаян, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 18, 493 (1965).
2. А. Х. Гюльназарян, Ф. С. Киноян, Т. А. Спакян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 35, 117 (1982).
3. А. Х. Гюльназарян, Т. А. Саакян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 34, 76 (1981).
4. Л. В. Коновалов, О. С. Коноваленко, Н. И. Лобанов, ЖНХ, 19, 89 (1974); G. C. Hayward, P. I. Handro, Spectrochem. Acta, 23A, 2309 (1967).
5. К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, Изд. «Мир», М., 1966, стр. 159.
6. П. Эндрюс, Л. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, Изд. «Мир», М., 1967, стр. 50.
7. О. В. Свердлова, Электронные спектры в органической химии, Изд. «Химия», Л., 1973, стр. 188.

Армянский химический журнал, т. 37, № 5, стр. 301—309 (1984 г.)

УДК 547.724

### НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ 3-МЕТИЛ-3-ФОРМИЛ- ТЕТРАГИДРОФУРАНА

А. А. ГЕВОРКЯН, П. И. КАЗАРЯН, Н. М. ХИЗАНЦЯН и Г. А. ПАНОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 IV 1983

Исходя из 3-метил-3-формилтетрагидрофурана синтезирован ряд ацеталей, диоксоланов, вторичных спиртов и ацилалей.

Рис. 1, табл. 3, библиографические ссылки 4.

Недавно нами была осуществлена рециклизация 3,4-дигидрокси-4-метилтетрагидропирана в 3-метил-3-формилтетрагидрофуран (I) [1], который как функционализированный изопреноидный синтон может быть использован для введения C<sub>5</sub>-фрагмента в различные молекулы. Наряду с этим интересно было выяснить, насколько альдегид I поведет себя аналогично его изомеру—2-метил-3-формилтетрагидрофурану, который под влиянием кислот исключительно легко с количественным выходом превращается в бициклический продукт [2]. По аналогии следовало ожидать образования продуктов превращения 1-метилбицикло[2, 3, 0]-4,6-диоксагептана (II), а не альдегида I.

Исследования показали, что 3-метил-3-формилтетрагидрофуран (спектр ПМР, рис. и табл. 1) в условиях [2], так же как в условиях получения ацеталей (в том числе циклических), изомеризации не подвергается: в первом случае возвращается 85% исходного альдегида и образу-