

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.944+542.951.7+547.23/33+547.323

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И
АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХС. СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ 1,4-бис-АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ,
СОДЕРЖАЩИХ ОБЩУЮ 1,3-АЛКАДИЕНИЛЬНУЮ ГРУППУ

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Н. П. ЧУРКИНА,
Т. А. СААҚЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 I 1984

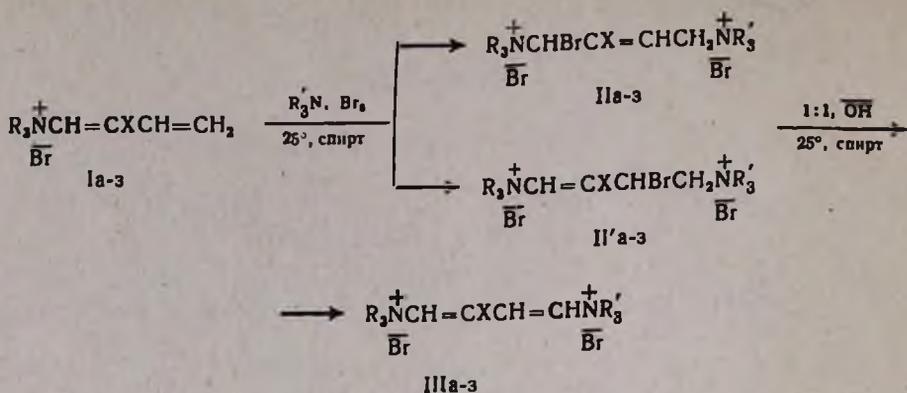
Показано, что при взаимодействии смеси третичного амина, не содержащего β -водородного атома, а аммониевой соли, содержащей 2-метил-1,3-бутадиенильную или 1,3-бутадиенильную группу, с бромом образуются продукты 1,4- и 3,4-сопряженного присоединения к диенаммониевым солям в виде смеси изомерных 1,4-бис-аммониевых солей. Дегидробромирование смеси 1,4-бис-солей приводит к единственным продуктам реакции—1,4-бис-аммониевым солям, содержащим 1,3-алкадиенильную группу.

Табл. 1, библиограф. ссылки 4.

Бромирование эквимольных количеств смеси 1,3-диена и третичного амина, не содержащего β -водородного атома, приводит исключительно к продуктам 1,4-присоединения—моноаммониевым солям, содержащим 4-бром-2-алкенильную группу [1, 2].

В настоящей работе показано, что в реакциях сопряженного бромирования вместо 1,3-диенов с успехом могут быть использованы 1,3-диенаммониевые соли Ia-з, полученные согласно [3]. Оказалось, что в этом случае в отличие от 1,3-диенов происходит как 1,4-, так и 3,4-сопряженное присоединение к 1,3-диеновой группировке с образованием смеси изомерных 1,4-бис-аммониевых солей IIa-з и II' a-з, содержащих 1-бром-2-бутенильную и 3-бром-1-бутенильную или 1-бром-2-метил-2-бутенильную и 3-бром-2-метил-1-бутенильную общую группу, соответственно. Об этом свидетельствуют данные ТСХ (смесь двух веществ) и ИК спектров, в которых имеются поглощения, характерные как для β, γ -двойной связи (1660 — 1670 $см^{-1}$), так и для двойной связи, находящейся рядом с аммонийным азотом (1600 , 1620 — 1630 $см^{-1}$). Во всех спектрах имеются поглощения, характерные для C-Br (590 — 600 $см^{-1}$) связи, и отсутствуют поглощения, присущие концевой винильной группе, что говорит об отсутствии продуктов 1,2-присоединения.

При взаимодействии полученной смеси изомерных солей II и II' с эквимольным количеством спиртовой щелочи происходит дегидробромирование, приводящее к 1,4-бис-аммониевым солям с 1,3-бутадиенильной или 2-метил-1,3-бутадиенильной общей группой (соли III a-з, табл.). Этот факт является еще одним примером легкости дегидробромирования в аммониевых солях, содержащих β -бромэтильную или 4-бром-2-алкенильную группировку [3, 4].



а. R=CH₃, X=H, R₃'N=(CH₃)₂NCH₂C₆H₅; б. R=X=CH₃; R₃'N=(CH₃)₂NCH₂C₆H₅;

в. R=C₂H₅, R₃'N=(CH₃)₂NCH₂C₆H₅, X=CH₃; г. R₃'N=(CH₃)₂NCH₂COCH₃,

R₃'N=(CH₃)₂NCH₂C₆H₅, X=H; д. R=X=CH₃, R₃'N=N;

е. R=CH₃, R₃'N=(CH₃)₂NCH₂COC₆H₅, X=H; ж. R=X=CH₃,

R₃'N=(CH₃)₂NCH₂COC₆H₅; з. R=X=CH₃, R₃'N=(CH₃)₂NCH₂COCH₃.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе UR-20 в вазелиновом масле или в виде брикетов с KBr. ТСХ осуществлена на пластинках «Silufol UV-254». Элюент—*n*-бутанол : этанол : уксусная кислота : вода—10 : 7 : 6 : 4. Проявитель—пары йода.

Взаимодействие смеси 1,3-диэтанаммониевых солей Ia-з и третичных аминов с бромом. К смеси эквимольных количеств соли I а-з и третичного амина в спирте при непрерывном перемешивании и комнатной температуре по каплям прибавляли эквимольное количество брома. Через 6 ч растворитель отгоняли в вакууме, осевшую смесь аммониевых солей IIa-з и II'a-з промывали абс. эфиром и сушили (табл.).

Дегидробромирование смеси IIa-з и II'a-з. К спиртовому раствору смеси солей IIa-з и II'a-з при комнатной температуре по каплям прибавляли эквимольное количество спиртового раствора едкого кали. Через 2 ч фильтрованием отделяли осевший KBr. От фильтрата отогнали спирт под умеренным вакуумом. Осевшую соль (IIIa-з) промывали абс. эфиром, перекристаллизовывали из абс. этанола или CH₂Cl₂.

Результаты сопряженного бромирования диенаммонных солей Ia-з в присутствии третичных аминов (соединения II, II'a-з),
1,4-бис-аммониевые соли, содержащие 1,3-алкадиенильную общую группу (соединения IIIa-з)

Исходная соль I	Амин	Соединения II, II'	Выход, %	N, %		Br, %		Соли III (R ₁)	Выход, %	Т. пл., °C	M. в.		N, %		Br, %		ИК спектр, ν , см^{-1}
				найдено	вычислено	найдено	вычислено				найдено	вычислено	найдено	вычислено			
а	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	а	68	6,00	5,70	33,32	32,85	а (0,48)	79	113—114	400	406	7,18	6,89	40,00	39,40	705, 750, 935, 960, 1580, 1625, 1640, 3020, 3055
б	"	б	99	4,87	5,16	29,19	29,47	б (0,53)	92	вязк.	473	462	5,73	6,06	33,80*	34,63	710, 740, 925, 940, 1580, 1625, 1640, 3015
в	"	в	96	5,84	5,59	31,47	31,94	в (0,56)	88	вязк.	426	420	6,55	6,67	37,55	38,00	705, 770, 930, 960, 1575, 1590, 1625, 1660, 3020
г	"	г	92	4,62*	5,29	30,31	30,24	г (0,56)	94	вязк.	446	448	5,85	6,25	35,89	35,71	710, 730, 755, 935, 970, 1575, 1590, 1630, 1660, 1730
д	"	д	94	6,20	6,30	54,10	53,90	д (0,47)	96	вязк.	373	364	6,81*	7,69	42,90*	43,96	930, 960, 1590, 1630, 1685, 3015, 3030, 3045, 3060
е	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$	е	70	5,47	5,43	31,66	31,13	е (0,58)	75	150—151	433	434	6,34	6,45	36,97	36,86	695, 770, 925, 945, 960, 1570, 1585, 1635, 1650, 1685, 3020, 3060, 3070, 3090
ж	"	ж	90	5,14	5,29	29,90	30,24	ж (0,54)	89	вязк.	453	448	5,82	6,25	53,30	35,71	705, 770, 940, 965, 1570, 1585, 1605, 1625, 1650, 1685, 3015, 3060, 3070
з	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{COCH}_3$	з	92	5,28*	5,99	34,94*	34,26	з (0,58)	90	вязк.	387	386	6,80	7,27	41,33	41,45	940, 960, 1620, 1640, 1660, 1730

* Элементный анализ недостаточно корректен из-за чрезвычайной гигроскопичности исследуемых соединений.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXC. 1,3-ԱԿԱԴԻԵՆԻԱՅԻՆ ԸՆԴՆԱՆՈՒՐ ԵՌԻՄՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԵԱՌԸ
1,4-ԲԻՍ-ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Ե. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ, Ն. Պ. ՉՈՒՐԿԻՆԱ, Տ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ Ե Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ β -դիրքում ջրածնի առում չպարունակող երրորդային ամինների և 1,3-դիենային խումբ պարունակող ամոնիումային աղերի համատեղ բրոմացումը բերում է դիենային խմբին 1,4- և 3,4-զուգորդված միացման արգասիքների՝ իզոմեր ամոնիումային աղերի խառնուրդի ձևով: Ստացված խառնուրդների հիմնային դեհիդրոբրոմացումը բերում է 1,3-ալկադիենային խումբ պարունակող խառը 1,4-բիս-ամոնիումային աղերի առաջացմանը:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM
COMPOUNDS

CXC. SYNTHESIS OF MIXED 1,4-*bis*-AMMONIUM SALTS CONTAINING
1,3-ALKADIENYL COMMON GROUPS

A. KH. GYULNAZARIAN, N. P. CHURKINA, T. A. SAHAKIAN
and A. T. BABAYAN

It has been shown that bromination of a mixtures of tertiary amines not containing hydrogen atoms at β -position and ammonium salts containing 1,3-diene groups gives a mixture of 1,4 and 3,4-conjugated addition products in the form of ammonium salts. The alkaline dehydrobromination of these mixtures yields mixed 1,4-*bis*-ammonium salts containing 1,3-alkadiene groups.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, А. Х. Гюльназарян, ДАН Арм. ССР, 55, 42 (1972).
2. А. Т. Бабаян, А. Х. Гюльназарян, Э. М. Аракелян, Н. М. Давтян, Т. А. Саакян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 405 (1975).
3. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, А. Х. Гюльназарян, Э. М. Аракелян, Д. В. Григорян, Н. М. Давтян, Арм. хим. ж., 25, 123 (1972).
4. Д. В. Григорян, С. Т. Кочарян, П. С. Чобанян, З. А. Калдрикян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 28, 909 (1975).