

УДК 547.33+547.223+542.951.8+546.14+547.562+547.563+547.565

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХСН. КОМПЛЕКСЫ 1,4-бис-ТРИМЕТИЛАММОНИЙ-2-БУТЕН- ДИГАЛОГЕНИДОВ С БРОМОМ—АГЕНТЫ ДЛЯ ЗАМЕСТИТЕЛЬНОГО БРОМИРОВАНИЯ

Н. Г. ХАЧАТРЯН, А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Н. П. ЧУРКИН, Т. А. СААКЯН,
Н. Р. МАРТИРОСЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 VI 1985

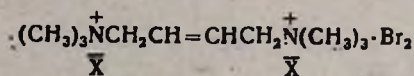
Показана возможность заместительного бромирования соединений, содержащих подвижный атом водорода, и ароматических соединений, в частности одно- и двухатомных фенолов комплексами 1,4-бис-триметиламмоний-2-бутендигалогенидов с бромом.

Табл. 1, библиограф. ссылок 17.

Бромирование некоторых функционально замещенных олефинов, во избежание побочных реакций, проводят не элементарным, а комплексно-связанным бромом [1]. Чаще всего используются такие комплексы, как пербромид пиридинийбромид [2], бромаддукты тетраметиламмонийбромид [3], диоксидибромид [4] и др. Этими и аналогичными комплексами осуществляется и замещение водорода бромом в соединениях, содержащих активный атом водорода [5]. Недавно Становник с сотр. [6] предложили в качестве бромирующих агентов весьма труднодоступные комплексы брома с 3-бромимидазо- и 3-бром 6-хлоримидазо[1,2-*b*]-пиридазинами.

При взаимодействии брома с 1,4-бис-триалкиламмоний-2-бутендигалогенидами образуются устойчивые при длительном хранении, весьма доступные молекулярные комплексы [7, 8], которые нами были использованы для бромирования ряда непредельных соединений [9, 10].

В данной работе показано, что комплексы 1,4-бис-триметиламмоний-2-бутендибромид—бром (1/1) (A_1) и -2-бутендихлорид—бром (1/1) (A_2) с успехом можно применять для заместительного бромирования соединений, содержащих активный атом водорода, и ароматических соединений.

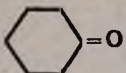
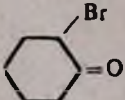
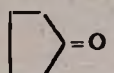
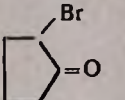
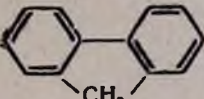
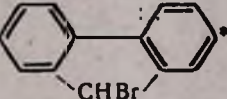
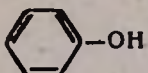
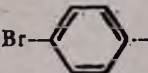
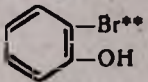
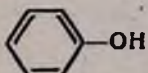
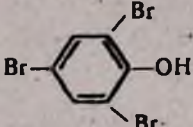
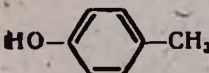
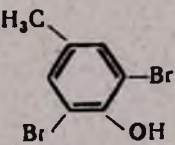
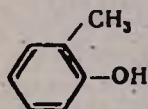
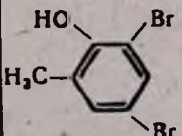


$\text{X} = \text{Br} (A_1); \text{Cl} (A_2).$

При этом продукты бромирования в основном получают с высокими выходами, а сам метод прост и удобен. Данные приведены в таблице.

При бромировании *о*-, *м*- и *п*-крезолов эквимольными количествами комплексов индивидуальных продуктов бромирования получить не удалось. Согласно спектру ПМР, были получены смеси изомерных монобромпроизводных.

Бромирование соединений, содержащих подвижный водород,
и ароматических соединений комплексами A_1 и A_2 . Растворитель — $CHCl_3$

Исходное соединение	Комплекс	Время, ч	Темпера- тура, °C	Продукт реакции	Выход, %	Т. кип., °C/мм (т. пл., °C)	Литература
1	2	3	4	5	6	7	8
$CH_3(COOC_2H_5)_2$	A_1 (A_2)	3	50—60	$BrCH(COOC_2H_5)_2$	98 (80)	94—94,5/4 n_D^{20} 1,4545	[11]
$CH_3COCH_2COOC_2H_5$	A_1	1	50—60	$CH_3COCHBrCOOC_2H_5$	97	118—120/15	[6]
$CH_3COC_2H_5$	A_1	1	20—25	$BrCH_2COC_2H_5$ 10% $CH_3COCHBrCH_3$ 90%	80	38—47/15	—
$CH_3COC_6H_5$	A_1	2	50—55	$C_6H_5COCH_2Br$	95	(49—50)	[12]
$N \equiv CCH_2COOC_2H_5$	A_1 (A_2)	6 (5)	50—60	$N \equiv CCHBrCOOC_2H_5$	62 (71)	75—78/3	[13]
$N \equiv CCH_2COOCH_3$	A_1 (A_2)	3	50—60	$N \equiv CCHBrCOOCH_3$	70 (71)	74—75/3 n_D^{20} 1,4709	[14]
	A_1	2	40		93	110—113/20 n_D^{20} 1,5080	[6, 15]
	A_1 (A_2)	1	20—25		73 (74)	70—72/5 n_D^{20} 1,5100	[6, 15]
	A_1	10	55—60		80	(78—80)	—
	A_1	10	50—60	 80%  20%	92	97—98/3	—
	$3A_1$	15	50—60		91	(93—94)	[16]
	$2A_1$	7	50—60		92	(50—51)	[16]
	$2A_1$	6	50—60		90	(54—55)	[16]

1	2	3	4	5	6	7	8
	2A ₁	4	50—60		90	(62—63)	[16]
	A ₁	7	20—25		94	(84—85)	[17]
	A ₂	7	20—25		93	(100—101)	[17]
	2A ₂	15	20—25		90	(109—111)	[17]
	A ₁	7	30—35		94	(110—111)	[17]
	2A ₁	15	30—35		85	(164—165)	[17]

* Содержание основного вещества по ПМР 85%.

** Аналогичные результаты получены и при бромировании фенола комплексом A₁ при 20—25°.

*** Растворитель — бензол + хлороформ.

** Растворитель — эфир.

Бромировать гидробромид анилина, толуол и вератрол комплексами A₁ и A₂ в интервале температуры 20°÷60° нам не удалось.

Экспериментальная часть

Чистота полученных бромидов проверялась с помощью ГЖХ или ПМР. ГЖХ осуществлялась на хроматографе ЛХМ—8МД с детектором по теплопроводности (колонка—15% «Carbowax 20M» на хроматоне N-AW-HMDS, газ-носитель—He, V=60—80 мл/мин, l=2 м, d=3 мм). ПМР-спектры сняты в CCl₄ на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц.

Общее описание бромирования комплексами A₁ и A₂. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой (в случае кристаллических веществ—конической воронкой) и обратным хо-

лодильником, помещалось 0,05—0,1 моля комплекса A_1 или A_2 в 50 мл хлороформа. При комнатной температуре и при перемешивании в реакционную колбу по порциям прибавлялось эквивалентное комплексу количество бромлируемого соединения. После нагревания при указанной в таблице температуре и времени исходная аммониевая соль комплекса отделялась фильтрованием. Хлороформный фильтрат сушился хлористым кальцием и после удаления растворителя полученный бромид перегонялся в вакууме. Кристаллические бромиды перекристаллизовывались из абс. спирта, петролейного эфира или воды. Изменения в реакционных условиях (растворитель, соотношение реагентов) приведены в таблице.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXCII. 1,4-ԲԻՍ-ՏՐԻՄԵԹԻԼԱՄՈՆԻՈՒՄ-2-ԲՈՒՏԵՆԻԶԱԼԻՉԵՆԻՆԵՐԻ ԵՎ ԲՐՈՄԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԸ ՈՐԳԱՆ ՏԵՂԱԿԱԽԶ ԲՐՈՄԱՑՄԱՆ ԱԳԵՏՆԵՐ

Ն. Ղ. ԿԱԶԱՏՐԻԱՆ, Ա. Կ. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐԻԱՆ, Ն. Գ. ՉՈՒՐԿԻՆԱ, Տ. Ա. ՍԱՀԱԿԻԱՆ,
Ե. Ռ. ՄԱՐՏԻՐՈՍԻԱՆ Ե Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված ջրածնի շարժուն ատոմ պարունակող միացությունների, ինչպես նաև արոմատիկ միացությունների, մասնավորապես մեկ- և երկատոմանի ֆենոլների տեղակալիչ բրոմացման հնարավորությունը 1,4-բիս-տրիմեթիլամոնիում-2-բուտենի դիհալոգենիդների և բրոմի կոմպլեքսներով:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXCII. COMPLEXES OF 1,4-bis-TRIMETHYLAMMONIUM-2-BUTENE
DIHALIDES WITH BROMINE AS BROMINATION AGENTS IN
SUBSTITUTED REACTIONS

N. G. KHACHATRIAN, A. Kh. GYULNAZARIAN, N. P. CHURKINA,
T. A. SAHAKIAN, N. R. MARTIROSSIAN and A. T. BABAYAN

Complexes of 1,4-bis-trimethylammonium-2-butene dihalides with bromine have been shown to be convenient bromination agents in substitution reactions of compounds containing active H-atoms, as well as aromatic hydrocarbons, particularly mono and diatomic phenols.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Вейганд-Хильгетак. — Методы эксперимента в органической химии. М., Химия, 1968, с. 99.
2. Englert S. M. E., Mc Elvain S. M. — J. Am. Chem. Soc., 1929, vol. 51, № 3, p. 863; Frazer M. J., Gerrard W. — J. Chem. Soc., 1955, № 11, p. 3628.
3. Farkas L., Schächter O. — J. Am. Chem. Soc., 1949, vol. 71, № 6, p. 2252.
4. Домбровский А. В. — ЖОХ, 194, т. 24, вып. 4, с. 610; Физер Л., Физер М. — Реагенты для органического синтеза. М., Мир, 1970, т. 1, с. 377.
5. Терентьев А. П., Яковская Л. А. — Реакции и методы исследований органических соединений. М., Госхимиздат, 1957, т. 6, с. 3—343.
6. Stanovnik B., Tisler M., Dzanovsek J. — Synthesis, 1981, № 12, p. 987.

7. Гюльназарян А. Х., Киноян Ф. С., Саакян Т. А., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 2, с. 117.
8. Гюльназарян А. Х., Хачатрян Н. Г., Саакян Т. А., Киноян Ф. С., Гарбузова И. А., Алексанян В. Т., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 4, с. 297.
9. Гюльназарян А. Х., Хачатрян Н. Г., Саакян Т. А., Чуркина Н. П., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 1, с. 29.
10. Гюльназарян А. Х., Хачатрян Н. Г., Нелюбин Б. В., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 2, с. 126.
11. Palmer C. S., McWharter P. W. — Organic Syntheses. N. Y., John Wiley and Sons, Inc., 1946, coll. vol. 1, p. 245.
12. Gopper R. M., Davidson L. H. — Organic Syntheses. N. Y., John Wiley and Sons, Inc., 1946, coll. vol. 1, p. 480.
13. Словарь орг. соед. М., ИЛ, 1949, т. 1, с. 309.
14. Mc Elvain S. M., Davie W. R. — J. Am. Chem. Soc., 1952, vol. 74, № 5, p. 1816.
15. Corey E. J. — J. Am. Chem. Soc., 1953, vol. 75, № 1, p. 2301.
16. Словарь орг. соед., М., ИЛ, 1949, т. III, с. 685, 686, 808.
17. Яновская Л. А., Теренцев А. П., Белецкий Л. И. — ЖОХ, 1952, т. 22, вып. 9, с. 1594.

Армянский химический журнал, т. 39, № 5, стр. 294—300 (1986 г.)

УДК 547.514+547.463+547.848.34

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХСIV. НОВЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА 1,1-ДИАЛКОКСИКАРБОНИЛ-2-МЕТИЛЕН- ЦИКЛОПЕНТЕНОВ-3

С. Т. КОЧАРЯН, Л. Х. ГАМБУРЯН, Т. Л. РАЗИНА,
С. М. ОГАНДЖАНЫН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 III 1986

При изучении алкилирования смесей иллада II и диалкиловых эфиров малоновой кислоты солями триалкил(пентен-4-ин-2-ил)аммония III выделены лишь продукты алкилирования производных малонового эфира, которые в условиях реакции подвергаются внутримолекулярной C—C -циклизации с образованием 1,1-диалкокси-2-метиленциклопентенов-3 с хорошими выходами. Показано, что в реакции алкилирования в качестве СН-кислоты можно использовать и ацетоуксусный эфир.

Табл. 2, библиограф. ссылок 3.

Ранее нами было показано, что при действии аллилбромида на заранее приготовленную смесь иллада II, генерированного из триметилфениламмонийбромида (I), и малонового эфира в основном алкилируется малоновый эфир [1].

В продолжение этих исследований изучено взаимодействие смесей иллада II и диалкиловых эфиров малоновой кислоты с триалкил(пентен-4-ин-2-ил)аммонийидами (III). При взаимодействии смеси иллада II и этилмалоната с солью III нам не удалось выделить продукт, образовавшийся из иллада.

Возможно, промежуточно образующаяся диаммониевая соль IV в условиях реакции быстро расщепляется, а полученное неустойчивое мономмониевое соединение осмоляется (путь а).