

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.23 + 547.233/223

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СС. БРОМИРОВАНИЕ МОНО- И 1,4-бис-АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ,
СОДЕРЖАЩИХ 1,3-АЛКАДИЕНИЛЬНУЮ ГРУППУ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

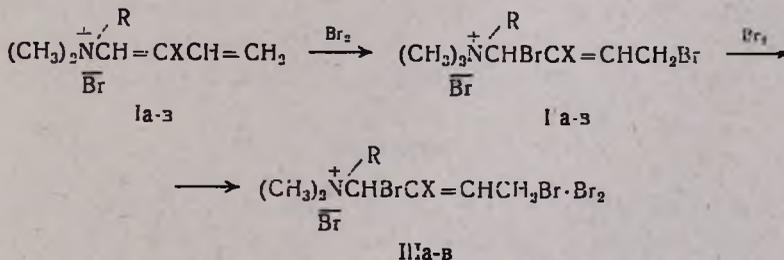
Поступило 20 XI 1986

Изучено взаимодействие брома с моноаммониевыми солями, содержащими 1,4-дибром-2-бутенильную (II а,в), 2-метил-2-бутенильную (II б) группу, и с 1,4-бис-аммониевыми солями, содержащими 2-метил-1,3-бутадиенильную общую группу (IV а-в). Показано, что в обоих случаях образуются молекулярные комплексы брома с исходными ЧАС, в первом случае состава соль : бром—1 : 1 (III а-в), во втором—соль : бром—1 : 2 (V а-в).

Табл. 1, библиографические ссылки 11.

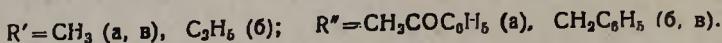
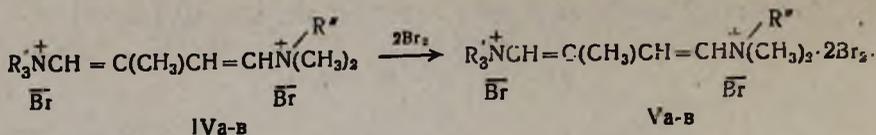
Бромирование и сопряженное бромирование в присутствии третичных аминов, не содержащих β-Н, моноаммониевых солей с 1,3-алкадиенильной группой [1], приводит в первом случае к ЧАС, содержащим 1,4-дибром-2-алкенильную группу [2], во втором—к смеси изомерных 1,4-бис-солей, содержащих 1-бром-2-алкенильную и 3-бром-1-алкенильную общую группу. Дегидробромирование этой смеси приводит к 1,4-бис-аммониевым солям с общей 1,3-алкадиенильной группой [3].

Ранее нами было показано, что моно- и 1,4-бис-ЧАС, содержащие 2-алкенильную группу, при взаимодействии с галогенами (Br₂, I₂) образуют устойчивые молекулярные комплексы [4—6]. Аналогично реагируют с бромом и соли II а-в, содержащие 1,4-дибромом-2-бутенильную группу, приводя к комплексам III а-в, состава 1 : 1 (табл.).



X = H (а, в), CH₃ (б); R = CH₃ (а, б), CH₂COC₃H₅ (в).

В отличие от монодиенаммониевых солей I а-в, при взаимодействии брома с солями IV а-в присоединения к 1,3-диеновой системе не происходит, образуются комплексы состава соль : бром—1 : 2 (V а-в, табл.).



Такое различие при переходе от моно- к 1,4-бис-аммониевым солям, содержащим 1,3-диенильную группу, можно объяснить сильным электроноакцепторным влиянием второго аммонийного центра в молекуле бис-солей, затрудняющим реакцию электрофильного присоединения галогена.

В работах [5, 6] нами с помощью ИК и КР спектроскопии было показано, что в комплексах непердельных ЧАС с галогенами образовавшийся анион Hg_3^- дополнительно координирован с кратной связью ЧАС, чем и объясняли устойчивость комплексов. Надо отметить, что эту устойчивость легко объяснить и теорией МЖКО [7], согласно которой, обедненная электронами двойная связь (мягкая кислота в комплексах с переносом заряда [8]) и легко поляризуемый анион Hg_3^- (мягкое основание) должны образовать стабильное соединение.

Состав комплексов V а-в (соль : бром—1 : 2) можно объяснить образованием анионов Br_3^- у обоих аммонийных центров и координацией каждого аниона Br_3^- с одной из двойных связей 1,3-алкадиенильной группы. Как видно из результатов взаимодействия брома с 1,4-бис-аммониевыми солями, содержащими 2-алкенильную- [5] и 1,3-алкадиенильную общую группу, количество комплексно связанных молекул брома в образовавшихся комплексах соответствует числу кратных связей в молекуле ЧАС. Полученные комплексы III а-в и V а-в по своим свойствам близки к ранее полученным [4—6]. Они не растворимы в большинстве органических растворителей и в воде, растворимы в ацетоне, ацетонитриле и ДМСО. В растворах комплексы неустойчивы, быстро (3—5 мин) разлагаются с выпадением в осадок исходных ЧАС (II а-в, IV а-в). В ИК спектрах комплексов III а-в, V а-в наблюдается сильное понижение интенсивностей поглощений (до следов), характерных для двойных связей исходных ЧАС, что свидетельствует о координации аниона Br_3^- с кратными связями этих соединений [9, 10]. В УФ спектрах комплексов появляются максимумы в области 215—275 нм, характерные для комплексов с переносом заряда (КПЗ) [11].

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на спектрометрах UR-20 и «Specord 75IR» в вазелиновом масле или в виде брикетов с KBr. УФ спектры снимались на спектрометре «Specord UV-VIS» в воде (II а-в, IV а-в) и в ацетонитриле (III а-в, V а-в).

Общее описание брожирования солей II а-в и IV а-в. К водному раствору 0,01 моля исходных аммониевых солей II а-в и IV а-в в 25 мл воды при комнатной температуре и непрерывном перемешивании добавлялось по каплям эквимлярное (II а-в) или 2-

Таблица

Комплексы брома с ЧАС, содержащими 1,4-дибром-2-бутенильную (IIIa-в) и 2-метил-1,3-бутадиенильную (Va-в) группы

Исходная соль	УФ спектр, нм	ИК спектр, в. см ⁻¹	Комплекс	Выход, %	Т. пл., °С	N, %		УФ спектр, нм	ИК спектр, в. см ⁻¹
						найлено	вычислено		
IIa	205	596, 980, 1670, 3015	IIIa	89,7	64—65	2,60	2,70	216, 268	605, 980, 1655 (следы), 3030
IIб	205	580, 835, 1655, 3010	IIIб	93,4	58—59	2,66	2,66	218, 269	580, 820, 1655 (следы), 3020
IIв	205, 260	710, 750, 600, 960, 1505, 1605, 1670 (C=C и C=O), 3015, 3030, 3080	IIIв	93,7	вязк.	1,86	2,27	216, 260	600, 950, 1670 (слаб.), 3010
IVa	205, 246	705, 770, 940, 965, 1570, 1585, 1605, 1625, 1650, 1685, 3015, 3060, 3070	Va	92,1	вязк.	3,24	3,64	222, 268	705, 727, 940, 960, 1585, 1600, 1620 (следы), 1650 (следы), 1695, 3020
IVб	205, 238	710, 740, 925, 940, 1580, 1625, 1640, 3015	Vб	89,7	вязк.	3,64	3,58	222, 273	710, 740, 940, 1630 (следы), 1640 (следы), 3020
IVв	205	705, 770, 930, 960, 1575, 1590, 1626, 1660, 3030	Vв	90,9	вязк.	3,80	3,78	222, 272	705, 770, 960, 1630 (следы), 1655 (следы), 3030

кратное молярное (IV а-в) количество брома. Через 4 ч осевший комплекс фильтровался, промывался водой и сушился. Данные приведены в таблице. Увеличение количества добавляемого брома (до 6-кратного избытка) не приводит к изменению состава комплексов.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CC. 1,3-ԱԿԱԴԻԵՆԻԼԱՅԻՆ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄՈՆՈ- ԵՎ 1,4-ԲԻԱ-ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ԱՂԵՐԻ ԲՐՈՄԱՑՈՒՄԸ

S. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ա. Խ. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ, Ն. Ղ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ,
Յ. Ս. ԳԻՆՈՅԱՆ Ե Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է բրոմի փոխազդեցությունը 1,4-դիբրոմ-2-բուտենիլ-2-մեթիլ-2-բուտենիլ խումբ պարունակող մոնո- և 2-մեթիլ-1,3-բուտադիենիլ խումբ պարունակող 1,4-բիս-ամոնիումային աղերի հետ: Ցույց է տրված, որ երկու դեպքում էլ առաջանում են բրոմի և շորրորդային ամոնիումային աղերի մոլեկուլային կոմպլեքսներ, առաջին դեպքում աղ: բրոմ = 1 : 1, երկրորդ դեպքում՝ 1:2 բաղադրությամբ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES
AND AMMONIUM COMPOUNDS

CC. THE BROMINATION OF MONO- AND 1,4-BIS-AMMONIUM SALTS
CONTAINING 1,3-ALKADIENYL GROUPS

T. A. SAHAKIAN, A. Kh. GYULNAZARIAN, N. Ch. KHACHATRIAN,
F. S. KINOYAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that the bromination of monoammonium salts (I) and 1,4-bis-ammonium salts (II), containing 1,3-dibromo-2-alkenyl and 1,3-alkadienyl groups, respectively, results in the formation of molecular complexes with bromine (III) of the following composition: I:III = 1:1 and II:III = 1:2.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бабалян А. Т., Мартиросян Г. Т., Гюльназарян А. Х., Аракелян Э. М., Григорян Д. В., Давтян Н. М.—Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 2, с. 123.
2. Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Бабалян А. Т.—Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 8, с. 519.
3. Гюльназарян А. Х., Чуркина Н. П., Саакян Т. А., Бабалян А. Т.—Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 12, с. 739.
4. Гюльназарян А. Х., Киноян Ф. С., Саакян Т. А., Бабалян А. Т.—Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 2, с. 117.
5. 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, № 5, с. 297.
6. Хачатрян Н. Г., Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Киноян Ф. С., Бабалян А. Т.—Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 1, с. 53.
7. Pearson R. G.—J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, № 22, p. 3533—3539.
8. Беккер Г.—Введение в электронную теорию органических реакций. М., Мир, 1977, с. 117.

9. Накамото К. — Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1966, с. 159.
10. Эндрюс П., Кифер Л. — Молекулярные комплексы в органической химии. М., Мир, 1967, с. 50.
11. Свердлова О. В. — Электронные спектры в органической химии. Л., Химия, 1973, с. 188.

Армянский химический журнал, т. 41, № 7, стр. 407—411 (1988 г.)

УДК 547.491.8.07(088.8)

СИНТЕЗ N-АРИЛ-N'-ЦИАН-N'-СИММ-ТРИАЗИНИЛМОЧЕВИН

В. В. ДОВЛАТЯН, К. А. ЭЛИАЗЯН, В. А. ПИВАЗЯН и Э. А. КАЗАРЯН

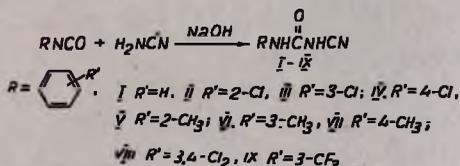
Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 19 XII 1986

Взаимодействием N-арил-N'-цианмочевин с четвертичными аммониевыми солями симм-триазинового ряда синтезированы N-арил-N'-циан-N'-симм-триазинилмочевины.

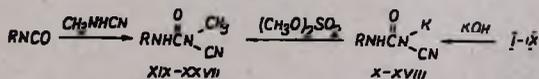
Табл. 4, библиографические ссылки 5.

N-Арил-N'-цианмочевины в препаративных синтезах, а в особенности, в химии пестицидов практически не применялись. Между тем, ввиду легкости их получения взаимодействием арилизоцианатов с цианамидом в присутствии щелочи эти соединения могут служить удобными объектами для синтеза ряда производных мочевины, тризамещенные представители которых являются эффективными гербицидами [1, 2].



Одним из характерных фрагментов указанных производных является соседняя с карбонилем CH₃NX группа (X = CH₃, CH₃O, CH₃O, C=O).

В соответствии с этим нами были синтезированы N-арил-N'-циан-N'-метилмочевины путем метилирования соответствующих калиевых солей диметилсульфатом.



Соединения XIX—XXVII получены также взаимодействием арилизоцианатов с метилцианамидом.

Попытки получения N-арил-N'-циан-N'-симм-триазинилмочевин иными путями, в том числе с использованием цианамин-симм-триазинов [3], оказались безуспешными, поэтому предлагается метод синтеза.

