

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.944.1+547.23/33

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И
АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

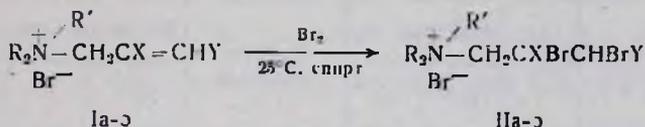
ССIV. СИНТЕЗ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ
2,3-ДИБРОМАЛКИЛЬНУЮ ГРУППУ

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Т. А. СААКЯН, Н. О. МАРКАРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 I 1990

В литературе имеются единичные, часто противоречивые данные об аддитивном бромировании аллиламмониевых систем. Описаны лишь продукты бромирования солей аллилпиридиния [1] и триметилаллиламмония [2, 3]. С учетом вышесказанного и того, что ряд аммониевых солей, содержащих замещенную аллильную группу, при взаимодействии с бромом образуют не продукты присоединения, а молекулярные комплексы [4—6], нами изучено бромирование аммониевых солей, содержащих 2-пропенильную, 2-метил-2-пропенильную и 2-бутенильную группы (Ia-о). Показано, что взаимодействие брома со спиртовыми растворами указанных солей при 20—25° приводит к аммониевым солям, содержащим 2,3-дибромалкильные группы (IIa-о).



R = CH₃ (а, б [2], в, г, м, о), C₂H₅ (д, е), C₃H₇ (ж, з); R₂ = (CH₂)₃ (и, к);
R' = H (а), CH₃ (б, е, з, и, м, о), C₂H₅ (д, к), CH₃C₆H₅ (в), CH₂COC₆H₅ (г, и),

C₃H₇ (ж); R₂NR' =  (л) [1]; X = H (а-л, о), CH₃ (м, н); Y = H (а-н), CH₃ (о)

Строение соединений IIa-о доказано с помощью ИК и ПМР спектроскопии, чистота проверена ТСХ. В ИК спектрах соединений имеются поглощения в области 570—590 см⁻¹, характерные для связи С-Br. В табл. 2 приведены и спектры ПМР синтезированных ранее соединений IIб и IIл, т. к. в работах [1—3] спектральные данные отсутствуют. Физико-химические характеристики впервые синтезированных соединений приведены в табл. 1, спектры ПМР—в табл. 2.

Полученные данные с точки зрения возможности бромирования 2,3-кратных связей в четвертичных аммониевых солях представляют определенный интерес. Если бромирование моноаммониевых солей, содержащих 4-бром- или 1,4-дибром-2-алкенильную группу, и 1,4-бисаммониевых солей, содержащих 2-алкениленовую или 1,3-алкадиениленовую общую группу, т. е. солей с пониженной электронной плотностью

стью двойных связей, приводит не к продуктам присоединения, а к молекулярным комплексам, где образовавшийся комплексный анион Hg_3^- координирован и с кратной связью соли [4—6]. то в случае солей Ia-о происходит гладкое присоединение по кратной связи. Таким образом, можно предположить, что одним из доминирующих факторов для образования комплексов, в первом случае, и продуктов присоединения, во втором, является электронная плотность кратных связей в исходных аммониевых солях.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на спектрометрах «UR-20» и «Specord 751R» в вазелиновом масле и в виде таблеток с КВг. Спектры ПМР снимали на спектрометре «Perkin-Elmer R12B» с рабочей частотой 60 МГц. Хим. сдвиги приведены относительно ГМДС. ТСХ осуществлена на пластинках «Silufol UV-254» в системе растворителей 1-бутанол—этанол—вода—уксусная кислота, 10:7:4:6. Проявитель—пары йода.

Бромирование аммониевых солей Ia-о. К раствору 0,02 моля солей (Ia-о) в 30 мл этанола при 25° и интенсивном перемешивании добавляли по каплям 0,02 моля брома. После 24-часового стояния в этих условиях растворитель отгоняли под умеренным вакуумом (40—50 мм рт. ст). Осевшую соль промывали абсолютным эфиром и сушили. Данные приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1
Физико-химические характеристики аммониевых солей (Ia, в-к, м-о)

№ соли	Выход, %	Т. пл., °C	[R _f	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		M (по титрованию)	
				Br ⁻	N		Br ⁻	N	най-деко	вычис-лено
Ia	92	169—170	0,36	24,52	3,89	C ₅ H ₁₂ Br ₃ N	24,52	4,29	328	326
Iв	91	165—166	0,53	19,00	3,08	C ₁₂ H ₁₈ Br ₃ N	19,23	3,36	417	415
Iг	91	135—136	0,54	18,01	3,50	C ₁₈ H ₁₈ Br ₃ NO	18,02	3,15	443,5	444
Iд	85	120—121	0,55	20,68	3,57	C ₉ H ₂₀ Br ₃ N	20,94	3,66	386	382
Iе	91	107—108	0,45	21,93	3,83	C ₈ H ₁₈ Br ₃ N	21,74	3,80	365	368
Iж	86	вязкое	0,47	19,10	3,51	C ₁₂ H ₂₆ Br ₃ N	18,86	3,30	—*	424
Iз	91	вязкое	0,54	20,59	3,34	C ₁₀ H ₂₂ Br ₃ N	20,20	3,53	—*	396
Iи	82	124—125	0,43	21,20	3,44	C ₈ H ₁₆ Br ₃ N	21,03	3,69	392	380
Iк	89	137—138	0,50	20,61	3,45	C ₁₀ H ₂₀ Br ₃ N	20,30	3,55	390	394
Iл	89	135—136	0,45	22,18	3,73	C ₇ H ₁₆ Br ₃ N	22,60	3,95	358	354
Iм	93	вязкое	0,49	17,09	2,90	C ₁₁ H ₂₀ Br ₃ NO	17,47	3,06	—*	468
Io	86	112—113	0,47	22,06	3,82	C ₇ H ₁₆ Br ₃ N	22,60	3,95	351	354

* Определение мол. веса по титрованию из-за гигроскопичности затруднено.

Спектры ПМР соединений Па-о

№ соединения	ПМР спектры, δ . м. д. (в D_2O или D_3COD); (J, Гц)
1	2
Па	3,13 с (6H, $\overset{+}{N}CH_3$), 3,50—4,30 м (4H, $\overset{+}{N}CH_2$ и CH_2Br), 4,80—5,10 м (1H, $CHBr$)
Пб	3,35 с (9H, $\overset{+}{N}CH_3$), 3,85 м (1H, CH_2Br , J 11,0 и 8,6), 4,06 м (1H, CH_2Br , J 11,0 и 4,6), 4,15 м (2H, $\overset{+}{N}CH_2$), 5,00 м (1H, $CHBr$)
Пв	3,23 с (3H, $\overset{+}{N}CH_3$), 3,27 с (3H, $\overset{+}{N}CH_3$), 2,94 м (1H, CH_2Br , J 11,0 и 8,3), 4,13 м (1H, CH_2Br , J 10,9 и 4,8), 4,20 м (2H, $\overset{+}{N}CH_2$), 4,75 с (2H, $CH_2C_6H_5$), 5,10 м (1H, $CHBr$), 7,65 с (5H, C_6H_5)
Пг	3,63 с (3H, $\overset{+}{N}CH_3$), 3,65 с (3H, $\overset{+}{N}CH_3$), 3,95 м (1H, CH_2Br , J 11,0 и 8,35), 4,10 м (1H, CH_2Br , J 11,0 и 4,7), 4,53 д (2H, $\overset{+}{N}CH_2$), J 4,3), 5,13 м (1H, $CHBr$), 5,57 с (2H, $COCH_3$), 7,6—8,3 м (5H, C_6H_5)
Пд	1,40 т (9H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$, J 7,1), 3,59 к (6H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$), 4,01 д (2H, CH_2Br , J 4,9), 4,10 м (2H, $\overset{+}{N}CH_2$), 5,07 м (1H, $CHBr$)
Пе	1,45 т (6H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$, J 7,2), 3,65 к (4H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$), 3,27 с (3H, $\overset{+}{N}CH_3$), 3,8—4,4 м (4H, $\overset{+}{N}CH_2$ и CH_2Br), 5,00 м (1H, $CHBr$)
Пж	1,02 м (9H, $\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_3$), 1,84 м (6H, $\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_3$), 3,05—3,65 м (6H, $\overset{+}{N}CH_2C_2H_5$), 3,90—4,45 м (4H, $\overset{+}{N}CH_2CHBr$ и CH_2Br), 5,10 м (1H, $CHBr$)
Пз	1,01 м (6H, $\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_3$), 1,85 м (4H, $\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_3$), 3,05—3,65 м (4H, $\overset{+}{N}CH_2C_2H_5$), 3,2 с (3H, $\overset{+}{N}CH_3$), 3,8—4,4 м (4H, $\overset{+}{N}CH_2CHBr$ и CH_2Br), 5,00 м (1H, $CHBr$)
Пи	1,5—2,1 м (6H, β,γ - CH_2 кольца), 3,29 с (3H, $\overset{+}{N}CH_3$), 3,4—3,7 м (4H, α - CH_2 кольца), 3,89 м (1H, CH_2Br , J 11,3 и 9,2), 4,15 м (1H, CH_2Br , J 11,3 и 4,0), 4,17 д (2H, $\overset{+}{N}CH_2$, J 4,6), 5,00 м (1H, $CHBr$)
Пк	1,5) т (3H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$, J 7,2), 1,6—2,2 м (6H, β,γ - CH_2 кольца), 3,4—3,95 м (6H, 4H α - CH_2 кольца и 2H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$), 3,95—4,4 м (4H, $\overset{+}{N}CH_2CHBr$ и CH_2Br), 5,00 м (1H, $CHBr$)
Пл	4,04 м (1H, CH_2Br , J 11,6 и 6,6), 4,12 м (1H, CH_2Br , J 11,6 и 4,6), 4,9—5,8 м (3H, $\overset{+}{N}CH_2CHBr$), 8,35 м (2H, β -CH кольца), 8,90 м (1H, γ -CH кольца), 9,32 м (2H, α -CH кольца)

1	2
Пм	2,14 с (3H, C—CH ₃), 3,44 с (9H, N ⁺ CH ₃), 4,12 с (2H, CH ₂ Br), 4,17 с (2H, N ⁺ CH ₂)
Пн	2,17 с (3H, C—CH ₃), 3,61 с (6H, N ⁺ CH ₃), 3,66 с (6H, N ⁺ CH ₂), 4,14 с (2H, CH ₂ Br), 4,26 с (2H, N ⁺ CH ₂), 5,58 с (2H, COCH ₂), 7,6—8,4 м (5H, C ₆ H ₅)
По	1,91 д (3H, CHBrCH ₃ , J 7,5), 3,30 с (9H, N ⁺ CH ₃), 4,05—4,30 м (2H, N ⁺ CH ₂), 4,35—4,80 м (1H, CHBrCH ₃), 4,90—5,20 м (1H, CH ₂ CHBr)

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Macovsky E., Ramonitanu E. — Bull. Soc. stiinte Gluy., 1935, v. 8, p. 272. С. А., 1936, v. 30, p. 3432.
2. Howton D. R. — J. Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, № 10, p. 2555.
3. Welfs J. — Lieb. Ann., 1982, Bd 268, S. 143.
4. Гюльназарян А. Х., Хачатрян Н. Г., Саакян Т. А., Киноян Ф. С., Гарбузов И. А., Александян В. Т., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 5, с. 297.
5. Хачатрян Н. Г., Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Киноян Ф. С., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 1, с. 53.
6. Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Хачатрян Н. Г., Киноян Ф. С., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 7, с. 403.

Армянский химический журнал, т. 43, № 2, стр. 132—135 (1990 г.)

УДК 547.812+547.223+547.39

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ 4-БРОММЕТИЛ-5,6-ДИГИДРО-2Н-ПИРАНА

М. С. САРГСЯН, К. А. ПЕТРОСЯН и А. А. ГЕВОРКЯН
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Поступило 15 IX 1988

4-Бромметил-5,6-дигидро-2Н-пиран (I) был постулирован как промежуточный продукт при синтезе 4-диалкиламинометил-5,6-дигидро-2Н-пирана из 4-бром-4-бромметилтетрагидропирана [1]. Однако ни нам, ни другим авторам [2], исследовавшим реакцию указанного дибромида с нуклеофилами, не удавалось выделить бромид I и изучить его химические свойства. Между тем, 4-бромметил-5,6-дигидро-2Н-пиран (I) может служить удобным синтоном для введения дигидропиранилметильного фрагмента в различные молекулы.

Поскольку 4-бром-4-бромметилтетрагидропиран не может служить исходным соединением для синтеза бромидов I, мы искали другие ме-