

8. Авт. свид. № 1548185 (1989), СССР/Арутюнян Р. С., Григорян В. В., Егоян Р. В., Бейлерян Н. М., Пироева И. М., Кабальян Ю. К., Мартиросян Г. Т., Аствацатурян С. А., Айрян С. М. — Бюлл. изобр., № 9, 1990.
9. Геворкян А. В., Багдасарян Р. В., Мелконян Л. Г. — Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 3, с. 245.
10. Резниковский М. М., Луковская А. И. — Механические испытания каучуков и резины. М.—Л., Химия, 1964.

Армянский химический журнал, т. 43, № 9, стр. 608—610 (1990 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 66.095.253—541.124

СИНТЕЗ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ С 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕНОМ

Г. П. МАЦОЯН, Ф. Х. СНГРЯН и К. Ц. ТАГМАЗЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

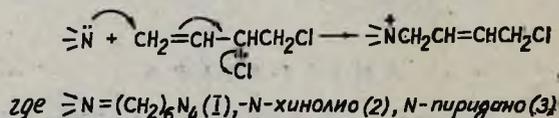
Поступило 27 III 1989

Как известно, четвертичные аммониевые соли (ЧАС) находят широкое применение в качестве смачивателей, ПАВ, ингибиторов, анионнообменных смол. Известно также, что взаимодействие 3,4-дихлор-1-бутена с первичными и вторичными аминами сопровождается образованием как продуктов замещения, так и отщепления [1].

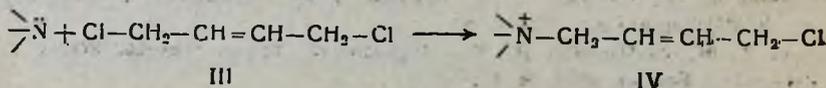
Целью данной работы является синтез четвертичных аммониевых солей на основе 3,4-дихлор-1-бутена и доступных третичных аминов. а также изучение кинетики этих реакций.

Результаты и их обсуждение

По аналогии с первичными и вторичными аминами [2], следовало ожидать, что алкилирование третичных аминов 3,4-дихлор-1-бутеном будет происходить в основном за счет аллильного атома хлора с переносом реакционного центра:



Реакция алкилирования была проведена в среде метанола. Показано, что в результате взаимодействия третичных аминов с 3,4-дихлор-1-бутеном при 50—60° образуются в основном ЧАС с 4-хлор-2-бутенильной группой с 89—95% выходом. Строение полученных моноаммониевых солей установлено встречным синтезом—взаимодействием третичных аминов с 1,4-дихлор-2-бутеном.



С целью получения моноаммониевых солей алкилирование третичных аминов 1,4-дихлор-2-бутеном проводили при комнатной температуре при эквимолярном соотношении реагентов в среде метанола.

Кинетические исследования реакции алкилирования третичных аминов 3,4-дихлор-1-бутеном показали, что реакционная способность этих аминов убывает в ряду: уротропин > пиридин > хинолин.

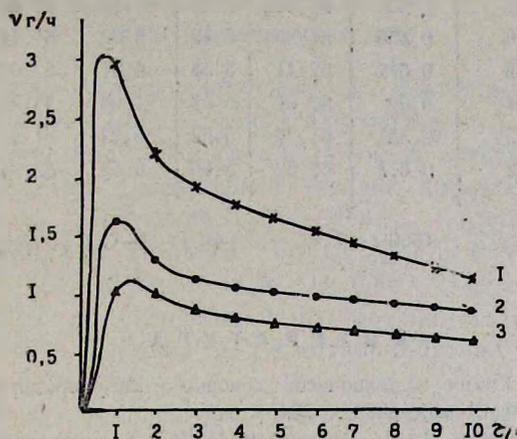


Рис. Изменение скорости расходования 3,4-дихлор-1-бутена в ходе реакций с уротропином (1), пиперидином (2), хинолином (3).

Во всех опытах конверсия исходного 3,4-дихлор-1-бутена достигала 95—96%. На рисунке представлены изменения скорости расходования 3,4-дихлор-1-бутена в ходе реакций с уротропином (кр. 1), пиридином (кр. 2) и хинолином (кр. 3). Продолжительность реакций составляет соответственно 10, 35 и 67 ч.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «Specord 75IR», ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254». Хроматограммы проявлялись парами йода, элюент—бутанол:этанол:вода:укс. кислота = 10:7:3:1. ГЖХ анализы проводили на хроматографе «ЛХМ-8МД», с детектором по теплопроводности, сорбент-дихром-II (с размерами зерен 0,16—0,25 мм) с нанесенными неподвижными фазами ПЭГА 0,9% и твин—65 0,35%. Газ-носитель—гелий, 52 см³/мин. Температура термостата колонок 90°.

Общая методика получения ЧАС. К 0,25 моля безводного 3,4-дихлор-1-бутена (или 1,4-дихлор-2-бутена) прибавляли 0,25 моля третичного амина, растворенного в абсолютном метаноле. Реакцию проводили при перемешивании при выбранной температуре. Осуществляли постоянный хроматографический контроль за ходом реакции. ЧАС выделяли по известной методике. Результаты опытов приведены в таблице.

ЧАС	Выход %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %			Вычислено, %		
				С	Н	N	С	Н	N
IIa	93,4	182,3	0,621	45,02	6,56	21,98	45,28	6,79	21,13
I б	91,2	169,6	0,653	61,85	5,82	5,02	61,41	5,11	5,51
IIв	89,7	154,5	0,672	52,41	5,08	6,41	52,94	5,39	6,86
IVa	94,3	182,1	0,62	45,96	6,52	21,94	45,28	6,79	21,13
IVб	89,6	168,5	0,651	61,63	5,62	5,73	61,41	5,11	5,51
IVв	91,2	154,2	0,674	62,82	5,83	6,52	52,94	5,39	6,86

ИК спектры. ν , см⁻¹: 1660 (—C=C—), 640 (—C—Cl). (—CH=CH₂—) не обнаружено.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Лебедев Н. Н. — Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М., Химия, 1988, с. 264.
2. Гегелян Ж. Г., Нонезян Н. Г., Бошнякова М. И., Мартirosян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1975, т. 28 № 2, с. 107.

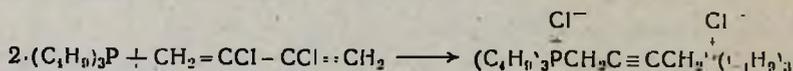
Армянский химический журнал, т. 43, № 9, стр. 610—611 (1990 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547,241+547,34

РЕАКЦИЯ ТРИБУТИЛФОСФИНА С
2,3-ДИХЛОР-1,3-БУТАДИЕНОМ

В ходе исследований взаимодействия третичных фосфинов с ненасыщенными галогенидами нами установлено, что трибутилфосфин уже при комнатной температуре реагирует с 2,3-дихлор-1,3-бутадиеном с образованием продукта двойного аномального нуклеофильного замещения—1,4-бис(трибутилфосфоний)-2-бутиндихлорида с почти количественным выходом.



Аналогичный ход реакции наблюдается при переходе к *o*-бутилдиэтилфосфониту.

Показано, что триметиламин не вовлекается в реакцию с 2,3-дихлор-1,3-бутадиеном в описанных условиях. Учитывая это обстоятельство и ранее установленную нами большую реакционную способность триметиламина по сравнению с трибутилфосфином в реакциях с аллильными галогенидами [1], можно предположить, что решающей стадией в реакции является образование фосфобетаина.