

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ  
И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ.ССУИИ. РЕГИОХИМИЯ ДЕГИДРОБРОМИРОВАНИЯ  
N-(2,3-ДИБРОМПРОПИЛ)ПИРИДИНИЙБРОМИДА

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

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

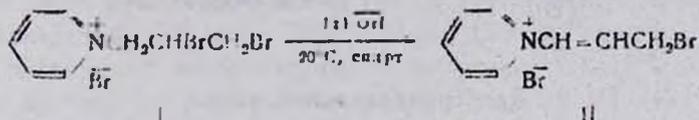
Поступило 23 VI 1989

Изучено дегидробромирование N-(2,3-дибромпропил)пиридинийбромиды и N,N-диметил-N-фенил-N-(2,3-дибромпропил)аммонийбромиды спиртовым раствором гидроксида калия. Показано, что отсутствие стерических затруднений делает возможным отрыв наиболее протоноподвижного  $\alpha$ -водородного атома. В случае диметилфенильного аналога соль с  $\alpha,\beta$ -кратной связью не образуется.

Библ. ссылок 6.

Аммониевые соли, содержащие 2,3-дибромалкильную группу, при взаимодействии со спиртовым раствором гидроксида калия образуют соединения с 2-бром- или 3-бромалкен-2-ильной группой, или их смесь. Состав продуктов реакции зависит от стерического радиуса алкильных групп, находящихся у аммонийного азота [1].

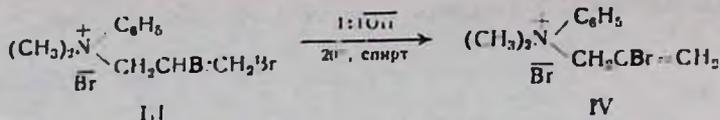
В настоящей работе нами показано, что дегидробромирование N-(2,3-дибромпропил)пиридинийбромиды (I)\* в тех же условиях приводит к N-(3-бромпропен-1-ил)пиридинийбромиду (II).



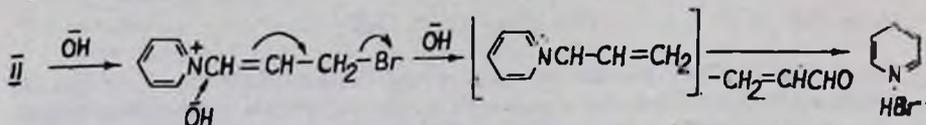
Образование аммониевой соли с  $\alpha,\beta$ -, а не  $\beta,\gamma$ -непредельной связью в данном случае можно объяснить как компланарностью пиридиниевого катиона, где «частично сохраняется ароматичность» [3, 4], делающей стерически возможным атаку основания на  $\alpha$ -H, так и большей электроакцепторностью пиридиниевого азота по сравнению с триалкиламмониевыми аналогами, приводящей к повышению протоноподвижности  $\alpha$ -H в соли I.

Образования небольших количеств соли с  $\alpha,\beta$ -кратной связью можно было ожидать и при дегидробромировании N,N-диметил-N-фенил-N-(2,3-дибромпропил)аммонийбромиды (III), поскольку известно, что фенильная группа у аммониевого катиона облегчает изомеризацию  $\beta,\gamma$ -двойной связи в  $\alpha,\beta$ -двойную в щелочной среде [5]. Однако дегидробромирование соли (II) привело однозначно к N,N-диметил-N-фенил-N-(2-бромпропен-2-ил)аммонийбромиду (IV).

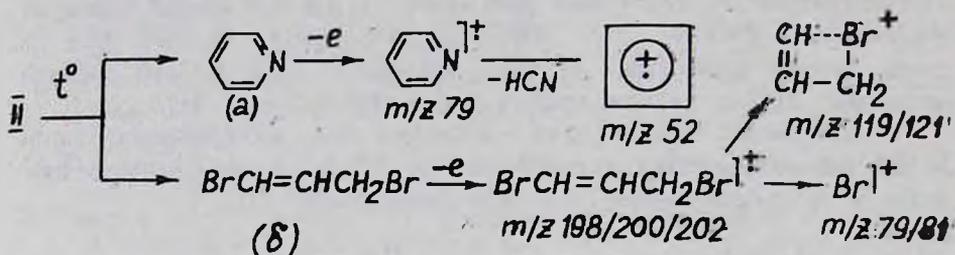
\* Соединение I описано в [2].



Структура соли IV доказана методами ИК и ПМР спектроскопии, а соли II—ИК и масс-спектрометрии, а также ее дальнейшим щелочным расщеплением. При щелочном расщеплении соли II происходит нуклеофильное замещение галогена с переносом реакционного центра, приводящее к пиридину и акролену, что доказывает приведенную структуру.



Масс-спектр соли II снимали при температуре 150° в ионизационной камере. При этом соль распадается на компоненты (а) и (б), фрагментацию которых под электронным ударом можно представить согласно схеме:



### Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на приборах „UR-20“ и „Specord-751R“ в вазелиновом масле, спектры ПМР — на приборе „Perkin-Elmer R12B“ с рабочей частотой 60 МГц, растворитель — D<sub>2</sub>O. Хим. сдвиги приведены относительно ГМДС. Масс-спектры снимали на приборе „MX-1320“ при прямом вводе образца в область ионизации и при ионизационном напряжении 70 эВ. ТСХ осуществлена на пластинках „Silufol UV-254“ в системе растворителей 1-бутанол—этанол—вода—уксусная кислота, 10:7:6:4 (проявитель—пары йода), ГЖХ — на приборе „ЛХМ-8МД“ (колонка — Chromaton N-Super + 5% OV-17, l = 2 м, d = 3 мм), газ-носитель — He, V = 60–80 мл/мин. Соль III синтезирована бромированием N,N-диметил-N-аллил-N-фениламмонибромидом согласно [2] с выходом 80% в виде белых кристаллов с т. пл. 142–143°. ПМР спектр, δ, м. д.: 3,47 с (6H, NCH<sub>3</sub>), 4,01–4,56 м (4H, NCH<sub>2</sub> и CH<sub>2</sub>Br), 5,10 м (1H, CHBr), 7,84 м (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Найдено, %: Br<sup>-</sup> 20,00, N 3,25. C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>N. Вычислено, %: Br<sup>-</sup> 19,90, N 3,42. M 400 (титрометрически) Выч. 402. R<sub>f</sub> 0,51.

*N*-(3-Бромпропен-1-ил)пиридинийбромид (II). К раствору 4,55 г (0,0126 моля) *N*-(2,3-дибромпропил)пиридинийбромида (I) в 5 мл этанола при комнатной температуре добавляли по каплям эквимольное количество 25% спиртового раствора гидроксида калия. Через 24 ч фильтрованием отделяли выпавший осадок бромистого калия, растворитель отгоняли под умеренным вакуумом (40—50 мм рт. ст.), остаток промывали абсолютным эфиром и высушили. Выделено 2,6 г (86,7%) *N*-(3-бромпропен-1-ил)пиридинийбромида (II) в виде бурых гигроскопичных кристаллов. Найдено, %: Br<sup>-</sup> 28,35; N 5,08. C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>N. Вычислено, %: Br<sup>-</sup> 28,56; N 5,02. M 232 (титрометрически), выч. 279. R<sub>f</sub> 0,54. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 560, 860, 940, 1630, 3020 (C—Br,

 N—CH=CH—). Масс-спектр, *m/z*: 202 (11), 200 (11), 198 (9), 121 (63), 119 (60), 81 (14), 79 (16), 52 (100).

*N,N*-диметил-*N*-фенил-*N*-(2-бромпропен-2-ил)аммонийбромид (IV). Аналогично предыдущему из 3,5 г соли III и 0,44 г гидроксида калия получено 2,1 г (84%) *N,N*-диметил-*N*-фенил-*N*-(2-бромпропен-2-ил)аммонийбромида (IV) в виде белых кристаллов с т. пл. 96—97°. Найдено, %: Br<sup>-</sup> 24,72; N 4,65. C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>2</sub>N. Вычислено, %: Br<sup>-</sup> 24,92; N 4,36. Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 3,80 с (6H, NCH<sub>3</sub>), 4,90 с (2H, NCH<sub>2</sub>), 6,15 с (2H, =CH<sub>2</sub>), 7,80 м (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 580, 690, 770, 890, 1500, 1590, 1615, 3020, 3060, 3080 (C—Br, —CBr=CH<sub>2</sub>, однозамещенное бензольное кольцо). R<sub>f</sub> 0,43.

*Взаимодействие N*-(3-бромпропен-1-ил)пиридинийбромида (II) со спиртовым раствором гидроксида калия. В круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой, нисходящим холодильником, соединенным с приемником и поглотителями с раствором 2,4-ДНФ-гидразина, помещали раствор 3,4 г (0,012 моля) соли II в 10 мл этанола. При комнатной температуре в реакционную колбу добавляли эквимольное количество 25% спиртового раствора гидроксида калия. После 4 ч стояния в этих условиях при небольшом подогреве (40—50°) часть растворителя отгоняли под умеренным вакуумом (40—50 мм рт. ст.). Из ловушек с раствором 2,4-динитрофенилгидразина выделено 0,85 г (28%) 2,4-динитрофенилгидраза акролеина с т. пл. 165° [6]. Не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 920, 950, 960, 990, 1500, 1580, 1620, 3100, 3280, (CH<sub>2</sub>=C—CH=N—NH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—). Подщелачиванием и экстрагированием эфиром реакционного остатка выделены 0,0118 моля (титрометрически, 98,5%) пиридина, идентифицированного с помощью ГЖХ. После обработки реакционного остатка водой выделили 0,5 г не содержащей азот смолы, представляющей собой, по-видимому, полимер акролеина. Найдено, %: C 62,70; H 7,06. Вычислено, %: C 64,24; H 7,10.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CCVIII. N-(2,3-ԴԻԲՐՈՄՊՐՈՊԻԼ)ՊԻՐԻՆԻՆԻՈՒՄ ԲՐՈՄԻԴԻ ԴԵՀԻԴՐՈԲՐՈՄԱՑՄԱՆ  
ՌԵԳԻՈՔԵՄԻՍՏԱՆ

Ա. Խ. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐԻԱՆ, Տ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ն. Հ. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ Լ Ա. Ք. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է N-(2,3-դիբրոմոպրոպիլ)պիրիդինիում քրոմիդի և N,N-դիմեթիլ-N-ֆենիլ-N-(2,3-դիբրոմոպրոպիլ)ամոնիում քրոմիդի դեհիդրոբրոմացումը կալիումի հիդրօքսիդի սպիրտային լուծույթով: Ցույց է տրված, որ տարածական դժվարություների բացակայությունը առաջին սդի դեպքում հնարավոր է դարձնում առավել պրոտոնաշարժունակ α-չրածնի պոկոմը: Դիմեթիլֆենիլ անալոգի դեպքում այդպիսի երևույթ չի նկատվում:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES  
AND AMMONIUM COMPOUNDS

CCVIII. REGIOCHEMISTRY OF DEHYDROBROMINATION OF  
N-(2,3-DIBROMOPROPYL)PYRIDINIUM BROMIDE

A. Kh. GYULNAZARIAN, T. A. SAHAKIAN, N. H. MARKARIAN  
and A. T. BABAYAN

It has been shown that dehydrobromination of N-(2,3-dibromopropyl)pyridinium bromide by alcoholic solution of potassium hydroxide results in the formation of N-(3-bromopropen-1-yl)pyridinium bromide. In the case of N,N-dimethyl-N-phenyl-N-(2,3-dibromopropyl)ammonium bromide a salt with α,β-double bond has not been obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Маркарян Н. О., Бабаян А. Т. — ЖОрХ, 1991, т. 27, вып. 5, с. 947.
2. Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Маркарян Н. О., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 2, с. 129.
3. Иванский В. И. — Химия гетероциклических соединений. М., Высшая школа, 1978, с. 238.
4. Джоуль Дж., Смит Г. — Основы химии гетероциклических соединений. М., Мир, 1975, с. 16.
5. Бабаян А. Т., Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Лезиян Т. А. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 7, с. 569.
6. Словарь орг. соед. М., ИЛ, 1949, т. 1, с. 28.