

РЕГИОХИМИЯ ДЕГИДРОБРОМИРОВАНИЯ
АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ
2,3-ДИБРОМ-2-МЕТИЛПРОПИЛЬНУЮ ГРУППУ

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Н. О. МАРКАРЯН, Т. А. СААКЯН и С. Т. КОЧАРЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван
Научно-исследовательский центр НП АО ЗТ "Наирит", Ереван

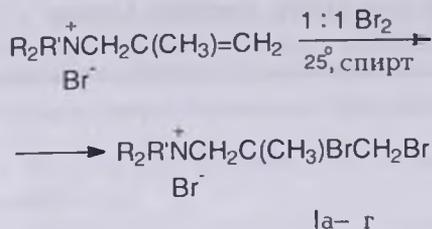
Поступило 27 I 1997

Региохимия дегидробромирования аммониевых солей, содержащих 2,3-дибромпропильную (бутильную) группу, обуславливается в основном стерическими факторами [1,2]. Если при сравнительно малых объемах заместителей у аммонийного азота реакции протекает региоспецифично, за счет отрыва водорода положения 2, то увеличение стерического радиуса заместителей приводит к развитию конкурирующего направления — отрыва интернального атома брома, с образованием солей с 3-бром-2-алкенильной группой.

Данное сообщение посвящено изучению региохимии дегидробромирования аммониевых солей I а-г, содержащих 2,3-дибром-2-метилпропильную группу, под действием 25% спиртового раствора гидроксида калия при 20-25°C. Соли I а-г синтезированы бромированием спиртовых растворах соответствующих ЧАС, содержащих 2-метил-2-пропенильную группу, согласно [3].

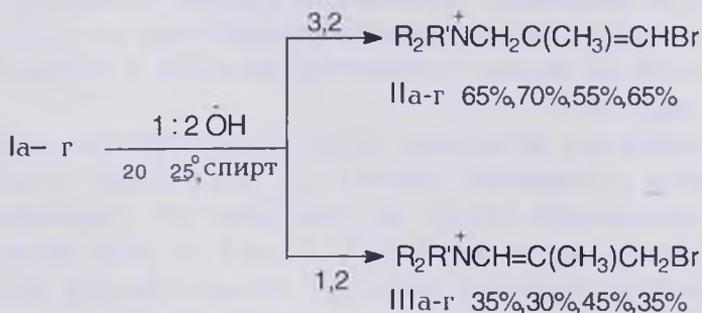
Дегидробромирование солей Iа-г в указанных условиях показало, что региохимия реакции обусловлена не только стерическими факторами. Отсутствие в бромалкильной группе солей I а-г водородного атома в положении 2 создавало возможность двух

альтернативных направлений реакции — за счет водородных атомов положений 1 и 3.



R = R' = CH₃ (а); R = CH₃, R' = C₂H₅ (б); R = C₂H₅, R' = CH₃ (в); R = CH₃, R' = C₃H₇ (г).

При исключительно стерическом контроле надо было ожидать региоспецифичного дегидробромирования за счет пространственно наиболее доступного водорода положения 3. Однако в итоге во всех случаях была получена смесь обоих возможных продуктов дегидробромирования — аммониевых солей, содержащих 3-бром-2-метил-2-пропенильную (II а-г) и 3-бром-2-метил-1-пропенильную группу (III а-г), в соотношении 65:35, 70:30, 55:45 и 65:35, соответственно. Можно заметить, что во всех случаях преобладают продукты за счет отрыва наиболее доступного водорода положения 3, однако строгой зависимости региохимии реакции от стерических радиусов алкильных групп у аммониевого азота в данном случае не наблюдается.



В ИК спектрах смесей имеются полосы поглощений в области 560, 585, 810, 1620, 1665 и 3020 см⁻¹, что согласуется со структурой приведенных бромалкенильных групп. О соотношении полученных продуктов судили на основании данных ПМР спектроскопии, согласно интегральной интенсивности протонов

в виде синглетов (м.д.) при 1,80-1,82 (3H, BrCH=CCH₃), 4,15-4,17 (2H, NCH₂C(CH₃)=), 6,21-6,23 (1H, C=CHBr) и 2,05-2,10 (3H, NCH=CCH₃), 3,91-3,94 (2H, CH₂Br), 6,50-6,52 (1H, NCH=) [1]. Сигналы протонов алкильных групп у аммонийных азотов не приведены.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на спектрометре "Specord 75 IR" в вазелиновом масле. Спектры ПМР измеряли на спектрометре "Perkin-Elmer R12B" с рабочей частотой 60 МГц, относительно ТМС, в D₂O. Исходные соли I а-г получены согласно [3]. Выходы количественные. В основном, вязкие, медообразные вещества. Данные ИК, ПМР спектроскопии и элементного анализа подтверждают предложенную структуру.

Взаимодействие амониевых солей Ia-г со спиртовым раствором гидроксида калия. К раствору 0,02 моля солей I а-г в 20 мл этанола при 20-25°C добавляли по каплям 0,02 моля гидроксида калия в виде 25% спиртового раствора. После 24 ч выдерживания реакционной смеси фильтрованием отделяли выпавший осадок бромистого калия. Растворитель отгоняли в умеренном вакууме (40-50 мм рт. ст.). Остаток промывали абс. эфиром и сушили. Получены смеси аммониевых солей II а-г и III а-г с выходом 80-100%.

ЛИТЕРАТУРА

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., Евстропов А.Н., Грищенко А.И., Шалаурова О.В., Яворовская В.Е. – Арм. хим. ж., 1991, т.44, №4, с.223.
3. Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А., Маркарян Н.О., Бабаян А.Т. – Арм. хим. ж., 1990, т.43, №2, с.129.