

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես    **59, №4, 2006**    Химический журнал Армении

УДК 547.26''118

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИМЕТИЛ- И ДИМЕТИЛФЕНИЛ-β-  
БРОМЭТИЛАММОНИЙ БРОМИДОВ С Р-НУКЛЕОФИЛАМИ**

**Р. Дж. ХАЧИКЯН, С. Л. ДАВТЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН**

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 28 XII 2005

Установлено, что триметил-β-бромэтиламмоний бромид в присутствии алкоголятов натрия не образует продуктов присоединения Р-нуклеофилов к промежуточно получающейся виниламмониевой соли. Реакции приводят к продуктам β-распада последней. Показана несостоятельность имеющихся в литературе данных о присоединении малонат-аниона к виниламмониевой соли.

Найдено, что диметилфенил-β-бромэтиламмоний бромид образует с трифенилфосфином продукт его метилирования, под действием же дифенилфосфиноксида и диметилфосфита в присутствии алкоголятов – продукт метилирования получающегося в результате дегидробромирования β-распада диметиланилина, в первом случае, исходной аммониевой солью, во-втором – диметилфосфитом.

Библ. ссылок 3.

Известно, что фосфониевые и сульфониевые соли с винильной группой легко вступают в реакции нуклеофильного присоединения. В отличие от этого для сходно построенных аммониевых соединений такие реакции почти неизвестны. Доеринг с сотр. привели недостаточно убедительные данные о взаимодействии триметилвиниламмоний йодида с HJ [1]. Инертность виниламмониевых соединений в реакциях нуклеофильного присоединения была объяснена ими с точки зрения "d-орбитального резонанса", т.е. тем, что промежуточно образующиеся в результате β-атаки нуклеофила α-карбанионы в случае фосфониевых и сульфониевых соединений стабилизируются наличием мезомерной формы с двойной связью Э-С, что в случае аммониевых соединений невозможно.

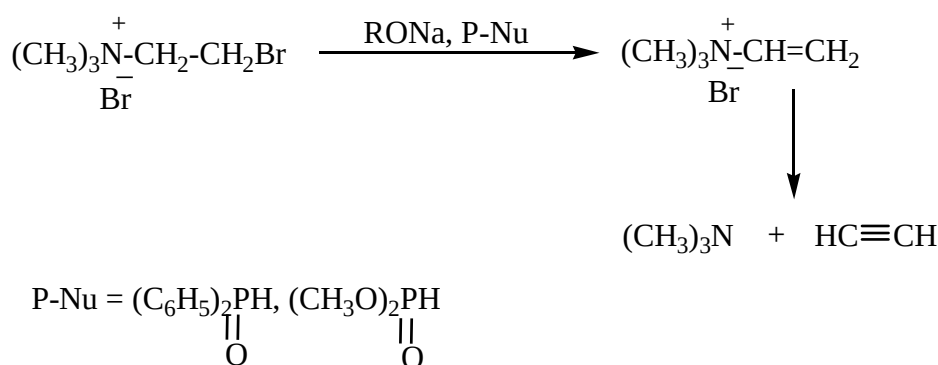
В недавно вышедшей работе С. Т. Кочарян с сотр. сообщили о присоединении малонат-аниона к триметилвиниламмоний бромиду [2]. Однако триметилвиниламмоний бромид в исследовании авторов являлся лишь предполагаемым промежуточным, поскольку они исходили из триметил-β-

бромэтиламмоний бромида. Поэтому интерпретация полученных ими данных вызывает некоторые сомнения. Малонат-анион мог прореагировать с триметил-β-бромэтиламмоний бромидом по схеме нуклеофильного замещения с промежуточным образованием (γ,γ-диэтоксикарбонил)пропиламмониевой соли, β-расщепление которой и привело к полученным продуктам реакции. Кроме того, не исключена возможность, что винильная соль, если и образовалась в качестве промежуточного продукта, подверглась (-отщеплению с образованием ацетилена, взаимодействие которого с малонат-анионом могло привести к тем же продуктам.

Нами исследованы реакции триметил(I)- и диметилфенил(II)-β-бромэтиламмоний бромидов с фосфорными нуклеофилами.

Установлено, что взаимодействие соли I с дифенилфосфиноксидом и диметилфосфитом в кипящем ацетонитриле в присутствии двойного мольного количества метилата или этилата натрия не приводит к образованию продуктов присоединения. В реакции с дифенилфосфиноксидом было выделено 60,7% бромида натрия и 50% триметилвиниламмоний бромида. В продуктах реакции качественно обнаружены триметиламин и ацетилен. Полученные данные свидетельствуют о протекании реакций дегидробромирования и β-отщепления. Наличие в продуктах реакции винильной соли связано, по всей вероятности, со сравнительно низкой температурой реакции. Согласно литературным данным, количественное расщепление винильной соли с образованием ацетилена имеет место при 100-110°C [3].

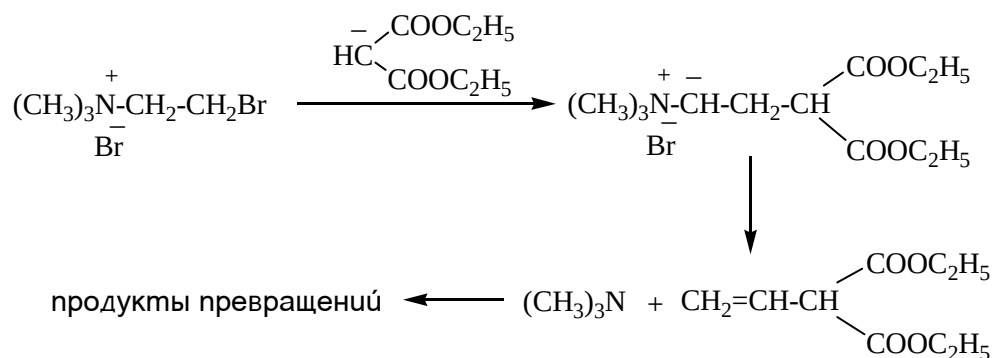
Аналогично взаимодействие соли I с диметилфосфитом привело к образованию винильной соли и продуктов ее β-распада.



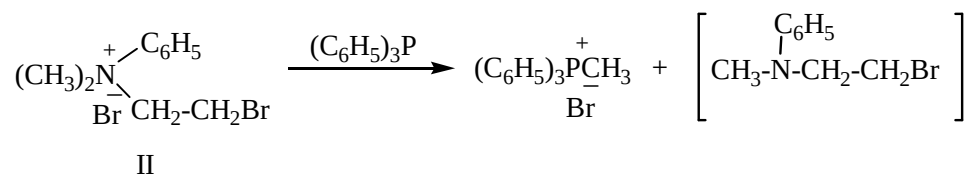
Отсутствие продуктов присоединения в проведенных опытах побудило нас проверить интерпретацию данных, приведенных в работе [2] по взаимодействию триметил-β-бромэтиламмоний бромида с малонат-анионом. Как и ожидалось, реакция соли I с последним привела к образованию не продукта присоединения, а продуктов β-распада винильной соли. Малоновый эфир при этом без изменений вернулся обратно. Полученные данные одновременно опровергают и предположение, что продукт "так называемого"

присоединения обязан своим происхождением реакции ацетилена с малонат-анионом.

Его образование происходит в результате нуклеофильного замещения по схеме:

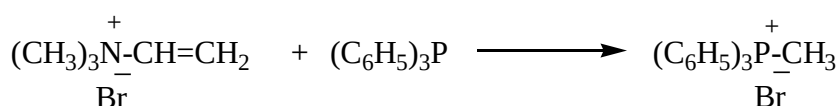


Исследования показали, что соль II образует с трифенилфосфином трифенилметилфосфоний бромид с почти количественным выходом, т.е. реакция происходит по схеме нуклеофильного замещения:



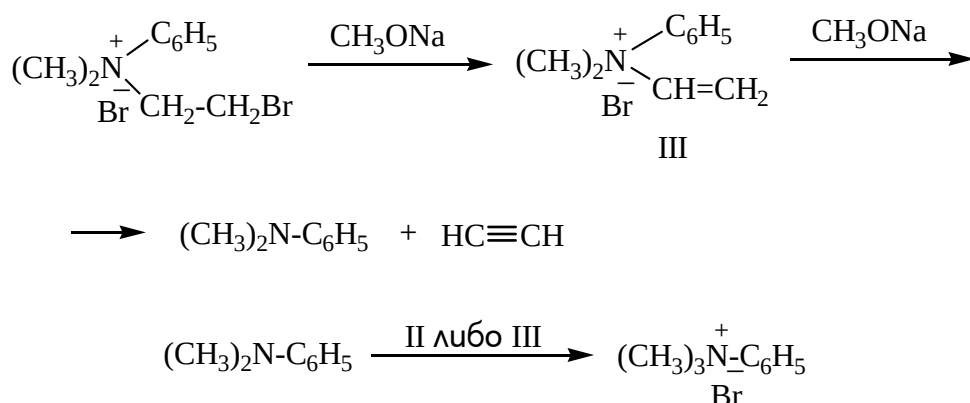
Одновременно образовавшуюся, по всей вероятности, азиридиновую соль нам не удалось выделить, вероятно, из-за осмоления в условиях реакции.

Интересно отметить, что образование трифенилметилфосфоний бромида, хотя и с небольшим выходом (14%), наблюдалось и при взаимодействии с трифенилфосфином триметилвиниламмоний бромида. Остальная часть исходной соли при этом без изменений вернулась обратно.



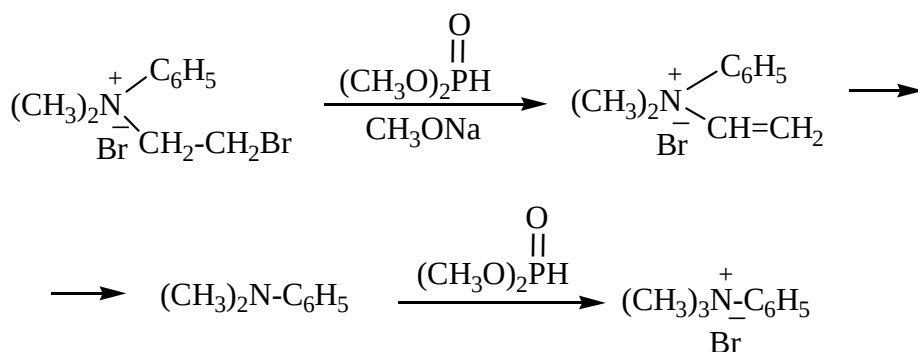
Реакция соли II с дифенилфосфиноксидом в присутствии двойного мольного количества метилата натрия не привела к образованию фосфорсодержащих соединений. В качестве единственного продукта был выделен триметилфениламмоний бромид с выходом 50%. Полученные данные свидетельствуют о протекании реакции по схеме, включающей дегидробромирование,  $\beta$ -отщепление и алкилирование высвободившегося диметиланилина либо исходной (II), либо образовавшейся

диметилфенилвиниламмониевой солью (III). Дифенилфосфиноксид не принимает участия в реакции.



В соответствии со сказанным триметилфениламмоний бромид был получен и при взаимодействии соли II с едким кали в отсутствие фосфорных нуклеофилов.

Примерно аналогичная картина наблюдалась при переходе к диметилфосфиту с той разницей, что алкилирующим агентом оказался диметилфосфит. Взаимодействие соли II с диметилфосфитом в присутствии метилата натрия при соотношении реагентов 1 : 2 : 2 привело к образованию триметилфениламмоний бромида с почти количественным выходом.



В результатах проведенных опытов удивляет, с одной стороны, большая легкость алкилирования диметиланилина по сравнению с фосфорными анионами, с другой – полное отсутствие продуктов нуклеофильного замещения брома или их дальнейших превращений.

Триметивиниламмоний бромид получен нами взаимодействием триметил-β-бромэтиламмоний бромида со спиртовым раствором едкого кали. Строение его установлено на основании спектра ЯМР<sup>1</sup>H, поскольку в этой работе такие данные отсутствовали.

## Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  синтезированных соединений сняты на приборе "MERCURY-300 Varian" с рабочей частотой 300 МГц, внутренний стандарт – TMS.

**Триметилвиниламмоний бромид.** Смесь 24,7 г (0,1 моля) триметил-(-бромэтиламмоний бромида и 6 г (0,11 моля) КОН в 5 мл метанола оставили на день при комнатной температуре. Образовавшиеся кристаллы отфильтровали, тщательно промыли метанолом. Получили 11,9 г (100%) бромида калия. Из метанольного фильтрата после удаления в вакууме растворителя получили 8,27 г (50%) триметилвиниламмоний бромида с т. пл. 199°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6 + \text{CCl}_4$  1:3),  $\delta$ , м.д.: 3,05 с (9H, 3CH<sub>3</sub>), 5,5 д (1H, =CH<sub>2</sub>), 5,9 д (1H, =CH<sub>2</sub>), 6,85 м (1H, CH=CH<sub>2</sub>). Найдено, %: С 36,22; Н 7,26; N 8,40; Br 48,12.  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NBr}$ . Вычислено, %: С 36,15; Н 7,22; N 8,43; Br 48,20.

**Взаимодействие триметил-  $\beta$  -бромэтиламмоний бромида с дифенилфосфиноксидом в присутствии этилата натрия.** Смесь 0,3 г (0,00125 моля) триметил-(-бромэтиламмоний бромида, 0,5 г (0,00125 моля) дифенилфосфиноксида и 0,17 г (0,0025 моля) этилата натрия в 5-7 мл этанола кипятили 19 ч. После удаления растворителя к реакционной смеси добавили ацетонитрил. Нерастворившиеся кристаллы отфильтровали, тщательно промыли ацетонитрилом, высушили в вакууме. Получили 0,08 г (60,7%) бромида натрия. Ацетонитрильный фильтрат вылили в эфир. Образовавшиеся кристаллы отфильтровали, тщательно промыли эфиром, высушили в вакууме. Получили 0,1 г (50%) триметилвиниламмоний бромида. Данные т.пл., элементного анализа, спектра ЯМР $^1\text{H}$  совпадают с данными предыдущего опыта. В продуктах реакции качественно обнаружены ацетилен и триметиламин.

**Взаимодействие триметил-  $\beta$  -бромэтиламмоний бромида с диметилфосфитом в присутствии метилата натрия.** Смесь 1,24 г (0,005 моля) триметил-  $\beta$  -бромэтиламмоний бромида, 1,1 г (0,01 моля) диметилфосфита и 0,54 г (0,01 моля) метилата натрия в 5-7 мл метанола кипятили 19 ч. После обработки, аналогичной предыдущему опыту, получили 0,5 г (97%) бромида натрия и 0,42 г (50%) триметилвиниламмоний бромида. Данные т.пл., элементного анализа, спектра ЯМР $^1\text{H}$  совпадают с данными, приведенными в предыдущем опыте. В продуктах реакции качественно обнаружены ацетилен и триметиламин.

**Взаимодействие диметилфенил-  $\beta$  -бромэтиламмоний бромида с метанольным раствором КОН.** Смесь 0,46 г (0,0015 моля) диметилфенил-  $\beta$  -бромэтиламмоний бромида и 0,08 г (0,0015 моля) КОН в 5-7 мл метанола оставили на день при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровали, тщательно промыли метанолом. Получили 0,15 г (84,2%) бромида калия. К метанольному фильтрату после удаления растворителя в вакууме прибавили ацетонитрил. Ацетонитрильный фильтрат вылили в эфир. Образовавшиеся кристаллы отфильтровали, тщательно промыли эфиром, высушили в вакууме.

Получили 0,15 г (45%) триметилфениламмоний бромида с т.пл. 178-179°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO-d}_6 + \text{CCl}_4$  1:3),  $\delta$ , м.д.: 3,8 с (9H,  $3\text{CH}_3$ ), 7,6 м (3H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 8,1 д.д (2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Найдено, %: C 50,00; H 6,48; N 6,48; Br 37,04.  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NBr}$ . Вычислено, %: C 50,05; H 6,47; N 6,46; Br 37,02.

**Взаимодействие диметилфенил-  $\beta$  -бромэтиламмоний бромида с дифенилфосфиноксидом в присутствии этилата натрия.** Смесь 0,38 г (0,00125 моля) диметилфенил-  $\beta$  -бромэтиламмоний бромида, 0,5 г (0,0025 моля) дифенилфосфиноксида и 0,17 г (0,0025 моля) этилата натрия в 7 мл этанола кипятили 19 ч. После удаления в вакууме этанола к реакционной смеси добавили ацетонитрил. Не растворившийся в ацетонитриле осадок отфильтровали, тщательно промыли ацетонитрилом, высушили в вакууме. Получили 0,24 г (~100%) бромида натрия. Ацетонитрильный фильтрат вылили в эфир, образовавшиеся кристаллы отфильтровали, тщательно промыли эфиром, высушили в вакууме. Получили 0,15 г (55,6%) триметилфениламмоний бромида. Данные т.пл., элементного анализа, спектра ЯМР $^1\text{H}$  совпадают с данными предыдущего опыта.

**Взаимодействие диметилфенил- $\beta$ -бромэтиламмоний бромида с диметилфосфитом в присутствии метилата натрия.** Смесь 0,22 г (0,0007 моля) диметилфенил-  $\beta$  -бромэтиламмоний бромида, 0,154 г (0,0014 моля) диметилфосфита и 0,076 г (0,0014 моля) метилата натрия в 7 мл метанола кипятили 26 ч. После обработки, аналогичной предыдущей, получили 0,14 г (97%) бромида натрия и 0,15 г (100%) триметилфениламмоний бромида. Данные т.пл., элементного анализа, спектра ЯМР $^1\text{H}$  совпадают с данными предыдущего опыта.

**Взаимодействие диметилфенил-  $\beta$  -бромэтиламмоний бромида с трифенилфосфином.** Смесь 0,3 г (0,001 моля) диметилфенил-  $\beta$  -бромэтиламмоний бромида и 0,262 г (0,001 моля) трифенилфосфина в 5 мл ацетонитрила кипятили 21 ч. Затем реакционную смесь вылили в эфир. Образовавшиеся кристаллы отфильтровали, тщательно промыли эфиром, высушили в вакууме. Получили 0,28 г (78%) трифенилметилфосфоний бромида с т. пл. 214°C. Спектр ЯМР $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO-d}_6 + \text{CCl}_4$  1:3),  $\delta$ , м.д.: 3.2 д (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7,65-7,9 м (15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  28,1 м.д. Найдено, %: C 63,88; H 5,04; P 8,70; Br 22,38.  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{PBr}$ . Вычислено, %: C 63,86; H 5,06; P 8,68; Br 22,40.

**Взаимодействие триметилвиниламмоний бромида с трифенилфосфином.** Смесь 0,83 г (0,005 моля) триметилвиниламмоний бромида и 0,26 г (0,001 моля) трифенилфосфина в 5 мл ацетонитрила кипятили 12 ч. Непрореагировавшую исходную соль в количестве 0,2 г (24,1%) отфильтровали, промыли ацетонитрилом. Ацетонитрильный фильтрат вылили в эфир. Образовавшийся осадок отфильтровали, тщательно промыли эфиром, высушили в вакууме. Получили 0,25 г (14%) трифенилметилфосфоний бромида. Данные т.пл., элементного анализа, спектра ЯМР  $^1\text{H}$  совпадают с данными, приведенными в предыдущем опыте.

**Взаимодействие триметилвиниламмоний бромида с диэтиловым эфиром малоновой кислоты.** К 8 г (0,05 моля) диэтилового эфира малоновой кислоты,

растворенного в 12 мл ДМСО, в условиях перемешивания добавили 1,15 г (0,05 моля) натрия при 35-40°C. После полного израсходования натрия малыми порциями добавили 4,15 г (0,025 моля) триметилвиниламмоний бромид и продолжали перемешивать 4 ч при 45-50°C. Затем в реакционную смесь добавили воду и эфир. Водный слой экстрагировали эфиром, высушили над  $MgSO_4$ . После удаления эфира вакуумной перегонкой был получен обратно диэтиловый эфир малоновой кислоты (7,5 г).

**ՏՐԻՄԵԹԻԼ-ԵՎ ԴԻՄԵԹԻԼՖԵՆԻԼ- $\beta$ -ԲՐՈՄԷԹԻԼԱՄՈՆԻՍԱՅԻՆ  
ԲՐՈՄԻԴԻ ՓՈԽԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ Բ-ՆՈՒԿԼԵՈՖԻԼՆԵՐԻ ՀԵՏ**

**Ռ. Ջ. ԽԱԶԻԿՅԱՆ, Ս. Լ. ԴԱՎԹՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ**

Հաստատված է, որ տրիմեթիլ- $\beta$ -բրոմէթիլամոնիում բրոմիդից էթիլատ նատրիումի ներկայությամբ միջանկյալ ստացվող վինիլամոնիումային աղը P-նուկլեոֆիլների հետ չի առաջացնում միացման արգասիքներ: Ռեակցիաները բերում են վերջինիս  $\beta$ -ճեղքման արգասիքների: Ժխտված է վինիլամոնիումային աղին մալոնատ-անիոնի միացման գրական տվյալները: Գտնված է, որ դիմեթիլֆենիլ- $\beta$ -բրոմէթիլամոնիում բրոմիդը տրիֆենիլֆոսֆինի հետ առաջացնում է վերջինիս մեթիլացման արգասիք, մինչդեռ ալկոհոլատների ներկայությամբ դիֆենիլֆոսֆինօքսիդի և դիմեթիլֆոսֆիտի ազդեցությամբ դեհիդրոբրոմացման և  $\beta$ -ճեղքման արդյունքում ստացվող դիմեթիլանիլինի մեթիլացման արգասիքն առաջանում է առաջին դեպքում ելային ամոնիումային աղից, երկրորդ դեպքում՝ դիմեթիլֆոսֆիտից:

## INTERACTION OF TRIMETHYL- AND DIMETHYLPHENYL- $\beta$ -BROMOETHYLAMMONIUM BROMIDES WITH P-NUCLEOPHILES

R. J. KHACHIKYAN, S. L. DAVTYAN and M. H. INJIKYAN

It is established that trimethyl- $\beta$ -bromoethylammonium bromide in the presence of sodium alcoholates form no P-nucleophiles addition products to intermediate vinylammonium salt. Reactions lead to  $\beta$ -elimination products of this salt. It is shown that literature data about addition of malonate anion to vinylammonium salt are incorrect. It is found that dimethylphenyl- $\beta$ -bromoethylphosphonium bromide forms with triphenylphosphine the product of its methylation. Under the action of diphenylphosphineoxide and dimethylphosphite in the presence of alcoholates the same salt forms the methylation product of dimethylaniline (generated in the result of dehydrobromination- $\beta$ -cleavage) by initial ammonium salt in the first and dimethylphosphite in the second cases.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Doering W.E., Schreiber K.C.* // J.Am.Chem.Soc., 1955, v. 77, №1, p. 514.
- [2] *Кочарян С.Т., Овсепян В.С., Бабаханян А.В., Овакимян С.А.* // Хим.ж. Армении, 2005, т. 58, №3, с. 110.
- [3] *Бабаян А.Т., Гамбарян Л.Х., Чухаджян Э.О., Ананян Э.С.* // ДАН Арм. ССР, 1962, т. 35, №5, с. 209.