ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՀ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

LV 1972 1

УДК 542.951.8+542.958+547.82

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН Армянской ССР А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, А. Х. Гюльназарян

Синтез аммониевых солей взаимодействием диена, брома и амина

(Представлено 17 II 1972)

Синтез 1,4—диаммонийбутенов—2 легко осуществляется взаимодействием дибромидов 1,3—диенов с третичными аминами:

$$BrCH_2\overset{|}{C}=\overset{|}{C}CH_2Br \xrightarrow{R_3N} R_3\underset{\overline{Br}}{\overset{+}{N}}CH_2\overset{|}{C}=\overset{|}{C}CH_2\underset{\overline{Br}}{\overset{+}{N}}R_3.$$

При проведении реакции в растворителях, нерастворяющих аммониевые соли, получаются с хорошими выходами моноаммониевые соли [1]:

$$BrCH_2\overset{|}{C}=\overset{|}{C}CH_2Br \xrightarrow[\text{эфир}]{R_3N} R_3\underset{\overline{Br}}{\overset{+}{N}}CH_2\overset{|}{C}=\overset{|}{C}CH_2Br.$$

Следовало ожидать осуществления аналогичных синтезов путем взаимодействия бромаммоний бромидов с 1,3—диенами

$$R_3N \xrightarrow{Br_2} R_3\underset{\overline{Br}}{\overset{+}{N}}Br \xrightarrow{CH_2=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=CH_2} R_3\underset{\overline{Br}}{\overset{+}{N}}CH_2\overset{|}{C}=\overset{|}{C}CH_2Br \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{R_3N} R_3\underset{\overline{Br}}{\overset{+}{N}}CH_2\overset{|}{C}=\overset{|}{C}CH_2\underset{\overline{Br}}{\overset{+}{N}}R_3.$$

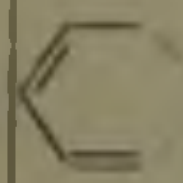
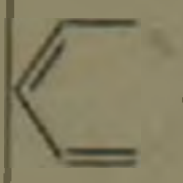
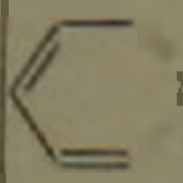
В качестве аминов, гладко образующих бромаммоний бромиды, были избраны триметиламин, диметилбензиламин, диметиланилин и пиридин. В качестве диенов использовались бутадиен, изопрен, пиперилен и хлоропрен.

В первых опытах предварительно готовился бромаммоний бромид и затем только добавлялся диен.

Выходы аммониевых солей оказались невысокими и не превышали 25—30% теоретического. Несколько выше выходы при предварительном изготовлении дибромида с последующим добавлением амина (60—62%).

Таблица 1.

Результаты 2-х часового взаимодействия эквимолекулярных количеств диена, амина и брома

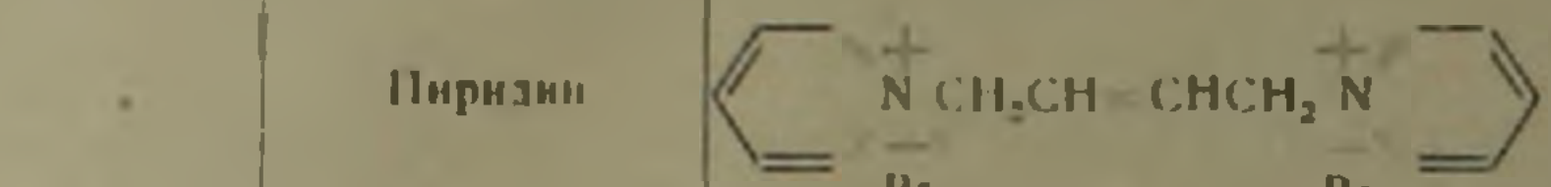
Исходные		Продукты реакции	Температура реакции, °С	Выход, %	Т. пл. °С
диен	амин				
Бутадиен	$(CH_3)_2NCH_2C_6H_5$	$(CH_3)_2\overset{+}{N}(CH_2C_6H_5)\ \overline{Br}$ $CH_2CH=CHCH_2Br$	—30	65	150—151
»	Пиридин	$CH_2CH-CHCH_2Br$	—40	82	76
Изопрен	$(CH_3)_2NCH_2C_6H_5$	$(CH_3)_2\overset{+}{N}(CH_2C_6H_5)\ \overline{Br}$ $CH_2CH-C(CH_3)CH_2Br$	—30	71	96
»	$(CH_3)_2NC_6H_5$	$(CH_3)_2\overset{+}{N}(C_6H_5)\ \overline{Br}$ $CH_2CH-C(CH_3)CH_2Br$	—25	68	70
»	Пиридин	 $CH_2CH-C(CH_3)CH_2Br$	—40	80	97
Пиперилен	$(CH_3)_2NCH_2C_6H_5$	$(CH_3)_2\overset{+}{N}(CH_2C_6H_5)\ \overline{Br}$ $CH_2CH-CHCH(CH_3)Br$	—30	85	120
»	Пиридин	 $CH_2CH-CHCH(CH_3)Br$	—40	75	Вязкое
Хлоропрен	Пиридин	 $CH_2CH-CClCH_2Br$	—40	87	147—148

Наилучшие выходы были получены при добавлении брома к смеси амина и диена (70—85%).

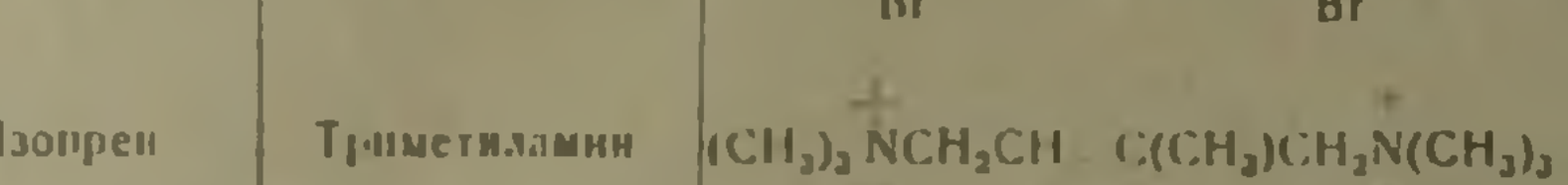
В табл. 1 приведены результаты взаимодействия эквимолекулярных количеств диена, амина и брома. Во всех случаях с хорошими выходами получаются моночетвертичные аммониевые соли (65—87%). Как видно из данных табл. 2, в случае диметилбензиламина и диме-

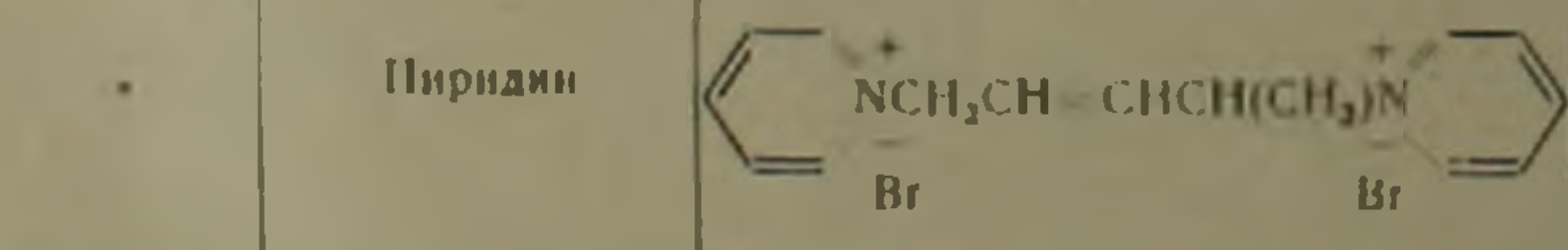
Таблица 2.

Результаты 2-х часового взаимодействия эквимолекулярных количеств диена и брома и трехкратного количества амина



Исходные		Продукты реакции	Температура реакции, °С	Выход, %	Т. пл. °С
диен	амин				
Бутадиен	$(CH_3)_2NCH_2C_6H_5$	$(CH_3)_2\overset{+}{N}(CH_2C_6H_5)(CH_2CH{=}CHCH_2Br)$ (Br)	−30	77	150–51
»	Пиридин	$C_6H_5\overset{+}{N}(Br)CH_2CH{=}CHCH_2\overset{+}{N}(Br)C_6H_5$	−40	70	151
Изопрен	Триметиламин	$(CH_3)_3\overset{+}{N}(Br)CH_2CH{=}C(CH_3)CH_2\overset{+}{N}(Br)(CH_3)_3$	−40	78	163
»	$(CH_3)_2NCH_2C_6H_5$	$(CH_3)_2\overset{+}{N}(Br)(CH_2C_6H_5)(CH_2CH{=}C(CH_3)CH_2Br)$	−30	66	96
»	$(CH_3)_2NC_6H_5$	$(CH_3)_2\overset{+}{N}(Br)(C_6H_5)(CH_2CH{=}C(CH_3)CH_2Br)$	−25	86	72
»	Пиридин	$C_6H_5\overset{+}{N}(Br)CH_2CH{=}C(CH_3)CH_2\overset{+}{N}(Br)C_6H_5$	−40	81	Вязкое
Пиперилен	$(CH_3)_2NCH_2C_6H_5$	$(CH_3)_2\overset{+}{N}(Br)(CH_2C_6H_5)(CH_2CH{=}CHCH(CH_3)Br)$	−30	83	120
»	Пиридин	$C_6H_5\overset{+}{N}(Br)CH_2CH{=}CHCH(CH_3)\overset{+}{N}(Br)C_6H_5$	−40	75	136
Хлоропрен	$(CH_3)_2NC_6H_5$	$(CH_3)_2\overset{+}{N}(Br)(C_6H_5)(CH_2CH{=}CClCH_2Br)$	−25	70	135

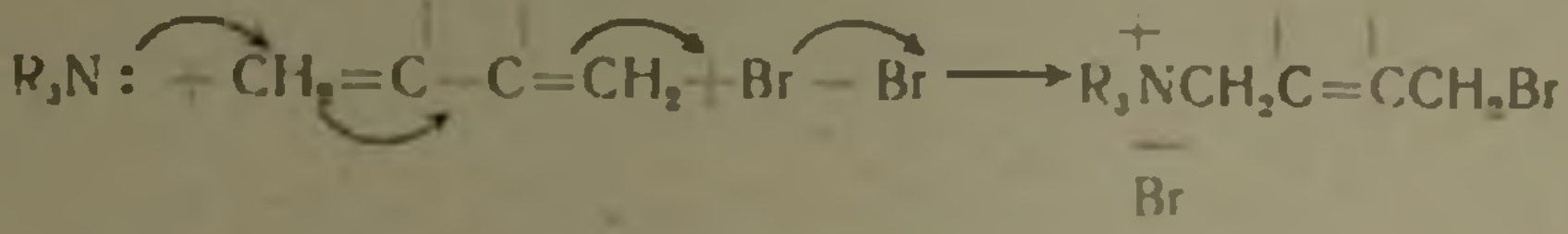




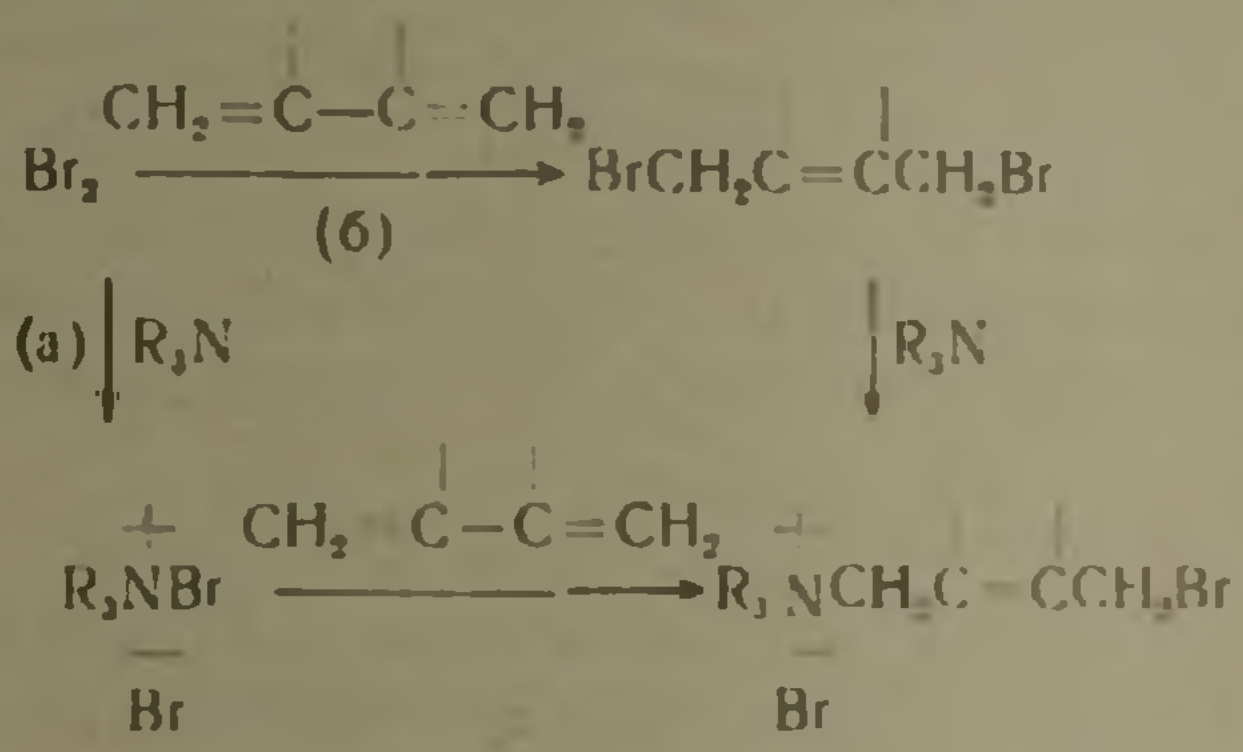
тиланилина проведение реакции в избытке последних не приводит к ожидаемому результату, а именно к образованию дичетвертичной аммониевой соли. Причина оказалась очень простой — в этих аминах образовавшиеся моноаммониевые соли не растворяются. Достаточно

при этой же низкой температуре добавления к реакционной смеси спирта, чтоб образовалась дичетвертичная соль.

Взаимодействие брома со смесью диена и амина может происходить синхронно:



или двустадийно через предварительное образование бромаммоний бромида(а) или дибромида диена(б):



Мы отдаем предпочтение пути (а), хотя пока что не располагаем достаточно убедительными экспериментальными данными.

Таким образом разработан синтез бромистых солей 1—триалкиламмоний—4—бромбутенов—2 и 1,4—ди—(триалкиламмоний)—бутенов—2 путем взаимодействия брома со смесью 1,3—диена и третичного амина.

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

Հայկական ՍՍՀ ԳԱ ակադեմիկոս Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Դ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ,
Ա. Հ. ԳՅՈՒԼՆԱԶԱՐՅԱՆ

Ամոնիումային ապերի սինթեզ դիենի, ամինի և բրոմի փոխազդմամբ

Առաջարկված է 1-տրիալկիլամոնիում-4-բրոմբուտեն-2-ների և 1,4-դի-(տրիալկիլամոնիում) բուտեն-2-ների բրոմական ապերի սինթեզ՝ բրոմը երրորդային ամինի և 1,3-դիենի խառնուրդի հետ —10° —20°-ում փոխազդման միջոցով։

Արդյունքները բերված են 1 և 2 աղյուսակներում։ Այս եղանակով աշխատելիս պետք է սահմանափակվել այն ամիններով, որոնք բրոմի հետ առաջացնում են կայուն բրոմամոնիում բրոմիդներ։

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *А. Т. Бабиян, Г. Т. Мартиросян, А. Х. Гюльназарян, Дж. В. Григорян, Э. М. Аракелян и Н. М. Давтян,* Арм. хим. ж. 25, 123 (1972).