

УДК 542.951.8+542.958+547.82

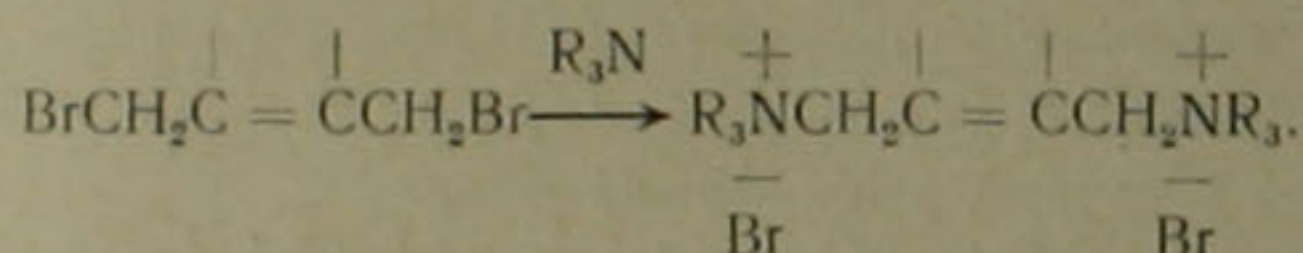
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

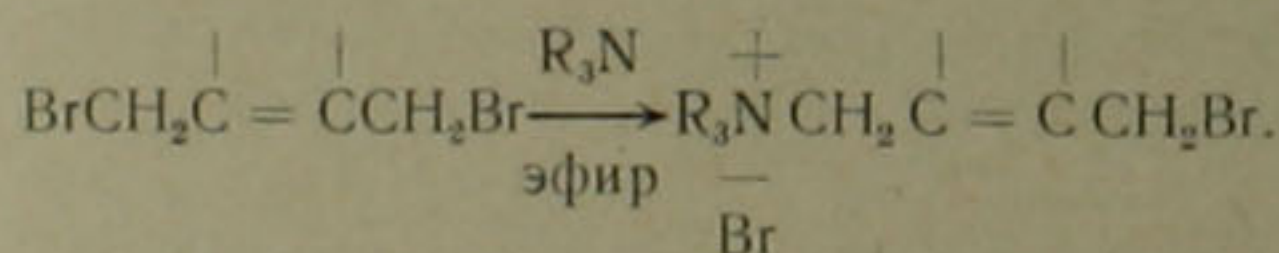
Синтез аммониевых солей взаимодействием диена, брома и амина

(Представлено 17/II 1972)

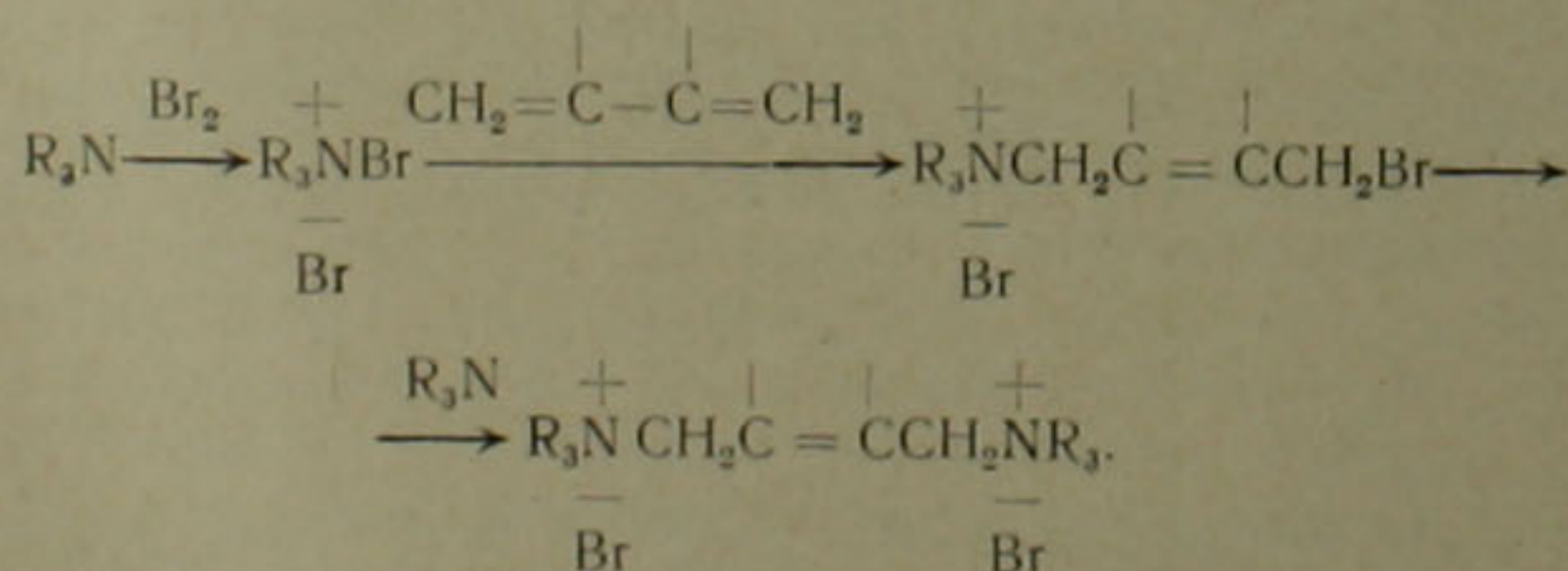
Синтез 1,4—диаммонийбутенов—2 легко осуществляется взаимодействием дибромидов 1,3—диенов с третичными аминами:



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



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



В качестве аминов, гладко образующих бромаммоний бромиды, были избраны триметиламин, диметилбензиламин, диметиланилин и пиридин. В качестве диенов использовались бутadiен, 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 дибромидов с последующим добавлением аммиака (60—62%).

Таблица 1.

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

Исходные		Продукты реакции	Температура реакции, °C	Выход, %	Т. пл. °C
диен	амин				
Бутадиен	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \end{array} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br} $	-30	65	150—151
"	Пиридин	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \end{array} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br} $	-40	82	76
Изопрен	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \end{array} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br} $	-30	71	96
"	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5$	$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \end{array} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br} $	-25	68	70
"	Пиридин	$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \end{array} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br} $	-40	80	97
Пиперидин	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \end{array} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{Br} $	-30	85	120
"	Пиридин	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \end{array} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{Br} $	-40	75	Вязкое
Хлоропрен	Пиридин	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \end{array} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2\text{Br} $	-40	87	147—148

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

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

Таблица 2.

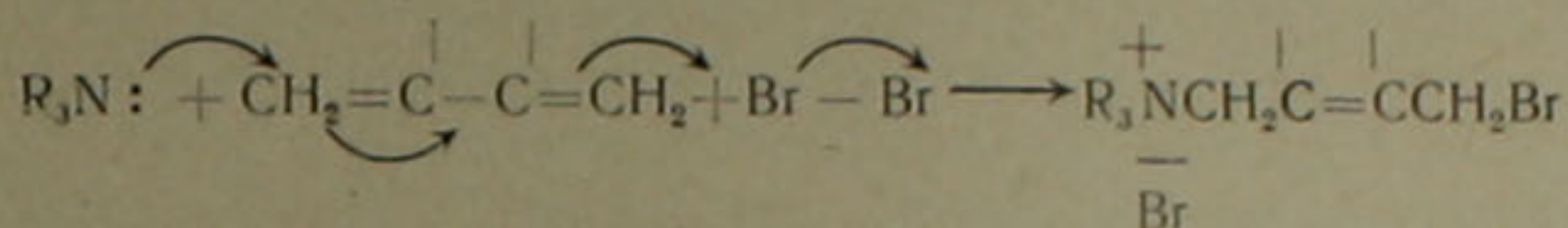
Результаты 2-х часового взаимодействия эквимолекулярных количеств диена и брома и трехкратного количества амина

Исходные		Продукты реакции	Температура реакции, °C	Выход, %	Т. пл °C
диен	амин				
Бутадиен	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \end{array} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$	-30	77	150—51
"	Пиридин	$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \end{array} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2 \begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \end{array}$	-40	70	151
Изопрен	Триметиламин	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \end{array} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{Br}^- \end{array}$	-40	78	163
"	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \end{array} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}$	-30	66	96
"	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \end{array} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}$	-25	86	72
"	Пиридин	$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \end{array} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \end{array}$	-40	81	Вязкое
Пипериден	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \end{array} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{Br}$	-30	83	120
"	Пиридин	$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \end{array} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3) \begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \end{array}$	-40	75	136
Хлоропрен	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \end{array} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2\text{Br}$	-25	70	135

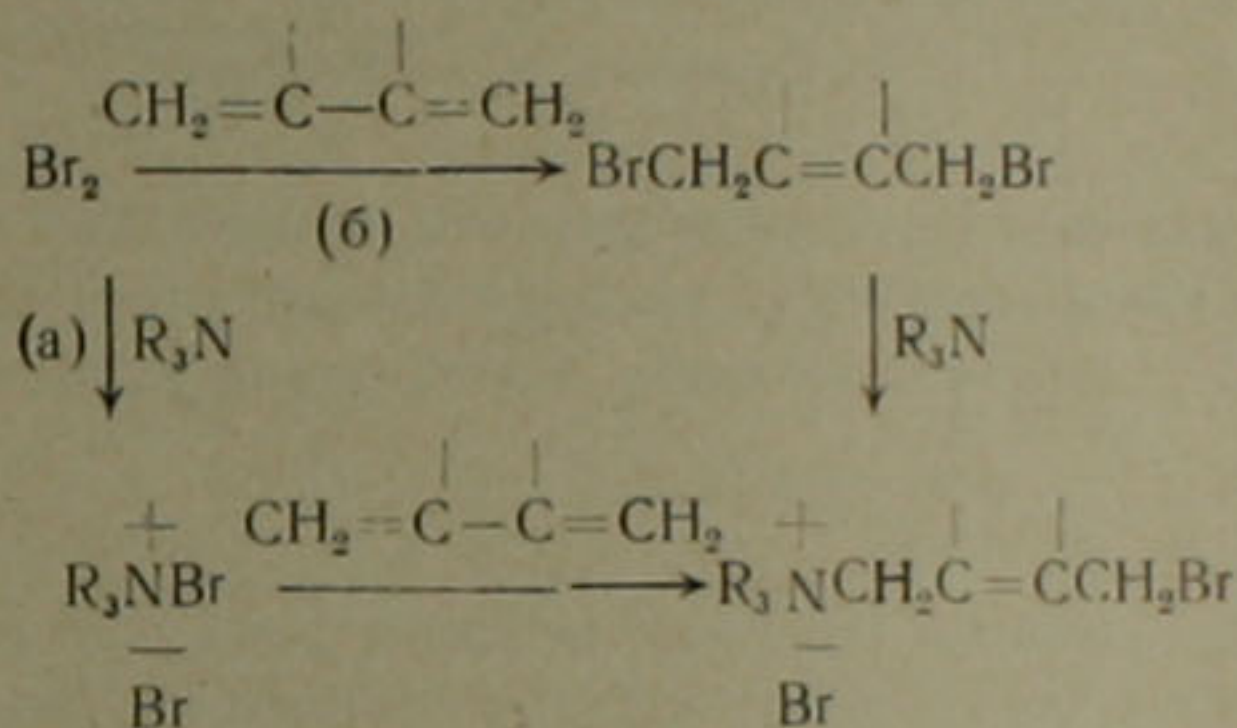
тиланилина проведение реакции в избытке последних не приводит к ожидаемому результату, а именно к образованию дичетвертичной аммониевой соли. Причина оказалась очень простой—в этих аминах образовавшиеся моноаммониевые соли не растворяются. Достаточно

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. Ք. ԲԱԲԱՅԱՆ, Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ,
Ա. Խ. ԳՅՈՒԼՆԱԶԱՐՅԱՆ

Ամոնիումային աղերի սինթեզ դիենի, ամինի և բրոմի փոխազդմամբ

Առաջարկված է 1-տրիալկիլամոնիում-4-բրոմբութեն-2-ների և 1,4-դի- (տրիալկիլամոնիում) բութեն-2-ների բրոմական աղերի սինթեզ՝ բրոմը եր- բրորային ամինի և 1,3-դիենի խառնուրդի հետ —40° —20°-ում փոխազդման մեջ մտցնելու միջոցով:

Արդյունքները բերված են 1 և 2 աղյուսակներում: Այս եղանակով աշ- խատելիս պետք է սահմանափակվել այն ամիններով, որոնք բրոմի հետ առա- չացնում են կայուն բրոմամոնիում բրոմիդներ:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

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