

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИГАЛОГЕНПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ  
И ИХ НИТРИЛОВ С ТРЕТИЧНЫМИ АМИНАМИ**

**Н. В. ТОВМАСЯН**

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 20 X 2004

Установлено, что алифатические амины образуют с дигалогенпропионовыми кислотами и их нитрилами продукты дегидрогалогенирования. При переходе к пиридину картина меняется в случае кислот, образующих с количественными выходами соли винилпиридиния.

Библ. ссылок 2.

Несмотря на большое число исследований, посвященных изучению взаимодействия галогенакриловых и дигалогенпропионовых кислот с нуклеофилами в литературе почти полностью отсутствуют данные об участии в этих реакциях третичных аминов.

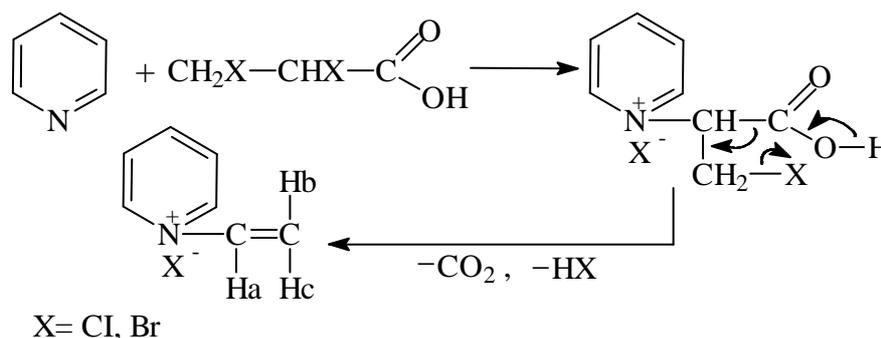
Недавно было установлено, что пиридин реагирует с  $\beta$ -хлор- и  $\beta$ -бром-метакриловыми кислотами с образованием 3-пиридинийгалогенометакриловых кислот. Реакция протекает стереоспецифично – из Z-галогенида образуется Z-, а из E – E-изомер. Полученные данные свидетельствуют о протекании реакции по тетраэдрическому механизму [1].

Нами найдено, что 2,3-дихлорпропионовая кислота при кипячении в ацетонитриле гладко реагирует с триметил-, триэтил-, диметилаллил- и диэтил- $\gamma$ , $\gamma$ -диметилаллиламины с образованием продуктов дегидрохлорирования –  $\alpha$ -хлоракриловой кислоты и гидрохлоридов аминов с почти количественными выходами. Аналогично ведет себя 2,3-дибромпропионовая кислота.



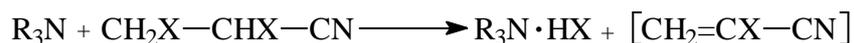
- I  $R_3N=(CH_3)_3N$ ,  
 II  $R_3N=(C_2H_5)_3N$ ,  
 III  $R_3N=(CH_3)_2N-CH_2CH=CH_2$ ,  
 IV  $R_3N=(CH_3)_2N-CH_2CH=C(CH_3)_2$ ,  
 V  $R_3N=(C_2H_5)_3N$ ,  
 VI  $R_3N=(CH_3)_2N-CH_2CH=C(CH_3)_2$
- I-IV, X=Cl; V,VI, X=Br.

Неожиданным образом картина полностью меняется при переходе к пиридину. Его взаимодействие с дигалогенпропионовыми кислотами привело к исключительному образованию винилпиридиниевых солей с высокими выходами. Реакции протекают, по всей вероятности, по схеме нуклеофильного замещения – декарбоксилирования и минерализации хлора.



Взаимодействие дигалогенпропионовых кислот с пиридином может быть представлено в качестве удачной альтернативы существующим способам получения солей винилпиридиния.

Интересно отметить, что, как показали наши исследования, нитрилы вышеуказанных дигалогенпропионовых кислот образуют с третичными аминами, в том числе с пиридином, исключительно продукты дегидрохлорирования. Выходы галогенгидратов аминов почти количественные.  $\alpha$ -Галонитрилы же нам не удалось выделить из-за их осмольности в условиях реакции. Их образование было зафиксировано на основании данных ИК спектров.



В ходе проведенных исследований нами разработан эффективный способ синтеза  $\alpha$ -хлоракриловой кислоты взаимодействием 2,3-дихлорпропионовой кислоты с триэтиламино.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР<sup>1</sup>H синтезированных соединений сняты на приборе "Mercury-300 Varian" В качестве стандарта использован ТМС. ИК спектры сняты на приборе "Specord UR-75".

**Взаимодействие 2,3-дигалогенпропионовых кислот и их нитрилов с алифатическими третичными аминами.** Смесь 0,007 моля 2,3-дигалопропионовой кислоты или 2,3-дигалогеннитрила, 0,007 моля третичного амина, 8-10 мл ацетонитрила кипятили 2-3 ч. Реакционную смесь вылили в эфир. Образовавшиеся кристаллы галогенгидратов третичных аминов отфильтровали, промыли эфиром. Выходы почти количественные (93-99%), т.пл. I – 271, II – 251, III – 117, IV – 163, V – 243, VI – 138°C.

**N-Винилпиридинийгалогениды.** Смесь 1 г (0,007 моля) 2,3-дихлорпропионовой кислоты и 0,55 г (0,007 моля) пиридина в ацетонитриле кипятили 8 ч. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли ацетонитрилом, высушили в вакууме. Получили 0,94 г (95%) **N-винилпиридиний хлорида** с т.пл. 175°C. Найдено, %: С 59,50; Н 5,77; Cl 25,51; N 9,91.  $C_7H_8ClN$ . Вычислено, %: С 59,36; Н 5,65; Cl 25,09; N 9,89. Спектр  $^1H$  ЯМР (DMSO- $d_6$  +  $CCl_4$  1:3,  $\delta$ , м.д.,  $J/Гц$ ): 5,14 д.д. (1H, H(a), =CH,  $J = 13,1, 9,0$ ); 5,22 д.д. (1H, H(b), =CH $_2$ ,  $J = 9,0, 4,6$ ); 5,50 д.д. (1H, H(c), =CH $_2$ ,  $J = 13,1, 4,6$ ); 8,24 д.д. (2H, H(2),  $J = 7,8, 6,4$ ), 8,74 т.т. (1H, H(3),  $J = 7,8, 1,2$ ), 9,38 д.д. (2H, H(1),  $J = 6,4, 1,1$ ).

Аналогично из 1,16 г (0,005 моля) 2,3-дибромпропионовой кислоты и 0,4 г (0,005 моля) пиридина получили 0,92 г (98,5%) **N-винилпиридиний бромида** с т.пл. 145°C. Найдено, %: С 45,34; Н 4,47; Br 43,35; N 7,67.  $C_7H_8BrN$ . Вычислено, %: С 45,16; Н 4,30; Br 43,01; N 7,53. Спектр ЯМР  $^1H$  (DMSO- $d_6$  +  $CCl_4$ ) 1:3,  $\delta$ , м.д.,  $J/Гц$ ): 5,14 д.д. (1H, H(a), =CH,  $J = 13,1, 9,0$ ); 5,22 д.д. (1H, H(b), =CH $_2$ ,  $J = 9,0, 4,6$ ); 5,50 д.д. (1H, H(c), =CH $_2$ ,  $J = 13,1, 4,6$ ); 8,24 д.д. (2H, H(2),  $J = 7,8, 6,4$ ), 8,74 т.т. (1H, H(3),  $J = 7,8, 1,2$ ), 9,38 д.д. (2H, H(1),  $J = 6,4, 1,1$ ).

**Взаимодействие 2,3-дигалогеннитрилов с пиридином.** Смесь 0,005 моля дигалогеннитрила и 0,005 моля пиридина кипятили 8 ч в ацетонитриле. Выходы галогенгидратов X=Cl – 85%; X=Br – 81%, т. пл. 82 и 200°C, соответственно.

**Получение (-хлорпропионовой кислоты.** Смесь 1,43 г (0,001 моля) 2,3-дихлорпропионовой кислоты с небольшим избытком  $(C_2H_5)_3N$  кипятили 1 ч в ацетонитриле, затем оставили при комнатной температуре на 3-4 дня. Реакционную смесь вылили в эфир, осадок отфильтровали, промыли эфиром. После удаления растворителя получили 1 г (94%)  $\alpha$ -хлоракриловой кислоты с т.пл. 62-63°C (лит.: т.пл. 62-63°C [2]).

## ԴԻՉԱԼՈԳԵՆՊՐՈՊԻՈՆԱԹՅՈՒՆԵՐԻ ԵՎ ՆԸԱՆՑ ՆԻՏՐԻԼՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԳԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՐԸՈՐԴԱՅԻՆ ԱՍԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

### Ն. Վ. ԹՈՎՄԱՍՅԱՆ

Հաստատված է, որ ալիֆատիկ երրորդային ամինները դիհալոգենպրոպիոնաթթուների և նրանց նիտրիլների հետ առաջացնում են դեհիդրոհալոգենացման արգասիքներ: Պատկերը լիովին փոխվում է պիրիդինի դեպքում, որը թթուների հետ փոխազդելիս առաջացնում է վինիլպիրիդինային աղեր քանակական ելքերով:

**REACTION OF DIHALOGENPROPIONIC ACIDS AND THEIR NITRILES WITH  
TERTIARY AMINS**

**N. V. TOVMASYAN**

It is established that the aliphatic amines form with dihalogenpropionic acids and their nitriles the dehydrohalogenation products. With the same acids pyridine reacts in the formation of vinylpyridinium salts in quantitative yields.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] *Хачатрян Р.А., Котикян С.Ю., Хачикян Р.Дж., Паносян Г.А., Мирзаханян Р.А., Инджикян М.Г.* // ЖОХ, 2003, т.73, вып.10, с.1594.  
[2] *Wen N.O.* // J.Chem.Soc., 1947, p. 1030.