

УДК 542.947+547.12'333'554

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXIV. РЕАКЦИЯ ЦИКЛИЗАЦИИ-РАСЩЕПЛЕНИЯ

А. Т. БАБАЯН, Э. О. ЧУХАДЖЯН, Г. Т. БАБАЯН,
 Эл. О. ЧУХАДЖЯН и Ф. С. КИНОЯН

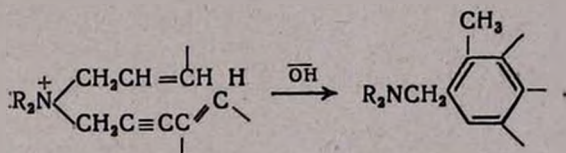
Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 18 VI 1969

Показана возможность каталитической циклизации аммониевых солей, содержащих наряду с группой аллильного типа 3-алкенилпропаргильную или 3-арилпропаргильную группу в соли дигидроизоиндолиния и дигидробензизоиндолиния, соответственно. Щелочным расщеплением последних получены соответствующие диалкиламинометилнафталины. Показано, что в отличие от солей с 3-алкенилпропаргильной группой, в случае солей с 3-арилпропаргильной группой реакцию циклизации-расщепления следует проводить ступенчато.

Табл. 3, библи. ссылок 4.

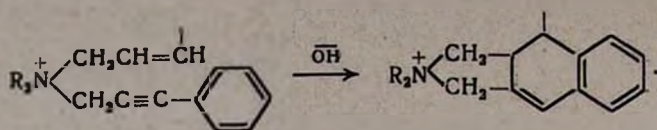
Ранее было установлено, что в результате воднощелочного расщепления четвертичных аммониевых солей, содержащих наряду с аллильного типа группой 3-алкенилпропаргильную группу, образуются замещенные в ядре N,N-диалкилбензиламины [1]:



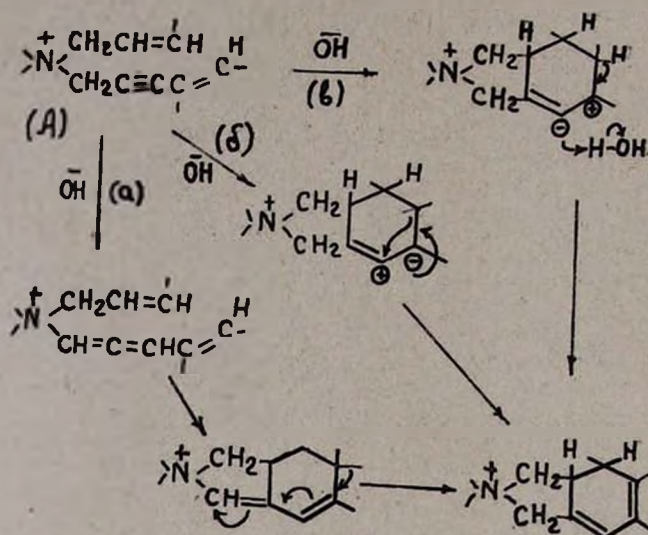
Было показано, что образованию последних предшествует внутримолекулярная циклизация типа диенового синтеза, приводящая к солям дигидроизоиндолиния [2].

Чтобы отличить эту реакцию от обычного воднощелочного расщепления четвертичных аммониевых солей, будем называть ее реакцией циклизации-расщепления.

Настоящее сообщение посвящено дальнейшим исследованиям, в ходе которых установлена возможность осуществления стадии циклизации в присутствии каталитических количеств щелочи, а также вовлечения в реакцию циклизации 3-арилпропаргильной группы, что приводит к образованию солей дигидробензизоиндолиния:



Механизм циклизации солей общей формулы А можно представить схемами [3]:



Согласно одной из них (а), циклизации предшествует прототропная изомеризация с образованием α -алленовой группировки. По другим, циклизация протекает без предварительной изомеризации и включает в себя гидридное (б) или протонное (в) перемещение.

Циклизация осуществлена на примере следующих солей аммония: диметиаллил(3-винилпропаргил) — (I), диметиаллил(3- Δ' -циклогексенилпропаргил) — (II), диметилметаллил(3-винилпропаргил) — (III), диметилметаллил(3-изопропенилпропаргил) — (IV), диметилметаллил(3- Δ' -циклогексенилпропаргил) — (V), диметиаллил(3-фенилпропаргил) — (VI), диэтилаллил(3-фенилпропаргил) — (VII), диэтилкротил(3-фенилпропаргил) — (IX) и аллил(3-фенилпропаргил)пиперидиния — (VIII).

Циклизация солей I, III и IV протекает быстро и с саморазогреванием. В остальных случаях требуется нагревание на кипящей водяной бане. Полученные данные приведены в таблицах 1 и 2.

При непосредственном воднощелочном расщеплении аммониевых солей, содержащих 3-арилпропаргильную группу (VI—IX), в отличие от солей с 3-винилпропаргильной группой [1, 2], ожидаемые продукты циклизации-расщепления получаются с низкими выходами. Основным направлением в большинстве случаев оказывается перегруппировка Стивенса:

Результаты каталитической циклизации аммониевых солей I—V в соли дигидроиндолиния Ia—Va

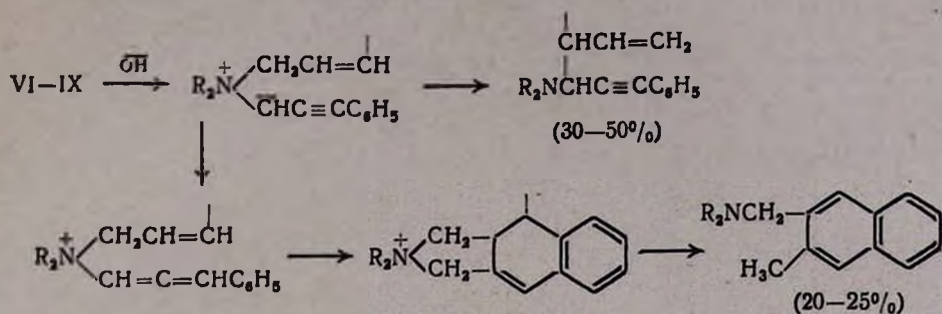
Таблица 1

Исходная соль	Продукт циклизации (т. пл., °C)	Выход, %	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		Области поглощения ИКС, см ⁻¹
			N	Гал.		N	Гал.	
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \end{matrix}\text{Br}^-$ I (59—60°)	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}\text{Br}^-$ Ia (160—162)	85	6,43	34,60	C ₁₀ H ₁₆ NBr	6,09	34,80	3010, 1650
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{11} \end{matrix}\text{Br}^-$ II	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_{17} \\ \text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_{17} \end{matrix}\text{Br}^-$ IIa (195)	80	5,28	28,25	C ₁₄ H ₂₂ NBr	4,93	28,17	3015, 1650
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \end{matrix}\text{Cl}^-$ III	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \end{matrix}\text{Cl}^-$ IIIa (204)	83	7,10	17,92	C ₁₁ H ₁₈ NCl	7,00	17,78	3020, 1643
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \end{matrix}\text{Cl}^-$ IV	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}\text{Cl}^-$ IVa (103—104)	92	6,47	17,88	C ₁₂ H ₂₀ NCl	6,56	16,62	3010, 1650
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{11} \end{matrix}\text{Cl}^-$ V	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_{17} \\ \text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_{17} \end{matrix}\text{Cl}^-$ Va (188—189)	77	5,69	14,72	C ₁₈ H ₂₄ NCl	5,52	14,00	3010, 1640

Таблица 2

Результаты каталитической циклизации аммониевых солей VI—IX в соли дигидробензизоиндолинния VIa—IXa

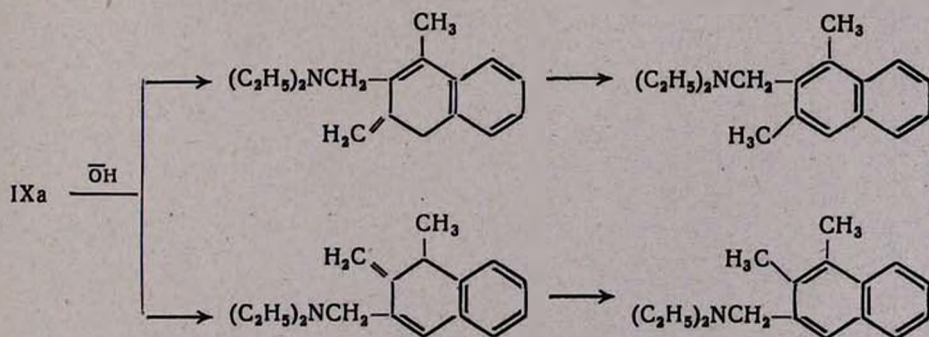
Исходная соль (т. пл., °C)	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		Продукт циклизации (т. пл., °C)	Выход, %	Найдено, %		Области поглощений УФ, $m\mu$
	N	Гал.		N	Гал.			N	Гал.	
$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH=CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \end{array} \\ \text{Br}^- \end{array}$ VI (96—97)	—	—	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{NBr}$	5,00	28,57	$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2- \\ \text{CH}_2- \end{array} \text{[2,3-дигидро-1H-бензо[б]индол-2-ил]} \\ \text{Br}^- \end{array}$ VIa (245)	76	5,21	28,78	230, 260, 275
$\begin{array}{c} \text{(C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH=CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \end{array} \\ \text{Br}^- \end{array}$ VII (146)	4,92	25,25	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NBr}$	4,54	25,64	$\begin{array}{c} \text{(C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2- \\ \text{CH}_2- \end{array} \text{[2,3-дигидро-1H-бензо[б]индол-2-ил]} \\ \text{Br}^- \end{array}$ VIIa (188—189)	84	4,3	26,05	230, 260, 275
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH=CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \end{array} \\ \text{Br}^- \end{array}$ VIII (112—113)	4,52	23,77	$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NBr}$	4,37	25,00	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2- \\ \text{CH}_2- \end{array} \text{[2,3-дигидро-1H-бензо[б]индол-2-ил]} \\ \text{Br}^- \end{array}$ VIIIa (189—190)	70	4,32	25,26	230, 265
$\begin{array}{c} \text{(C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH=CHCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \end{array} \\ \text{Cl}^- \end{array}$ IX (125—126)	5,08	13,11	$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{NCl}$	5,04	12,78	$\begin{array}{c} \text{(C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2- \\ \text{CH}_2- \end{array} \text{[2,3-дигидро-1H-бензо[б]индол-2-ил]} \\ \text{Cl}^- \end{array}$ IXa	83	—	12,50	230, 270, 280



Воднощелочное расщепление соли VI изучалось до нас японскими авторами [4]; ими был выделен лишь продукт Стивенсовской перегруппировки с 22% выходом. Условия реакции несколько отличны: более разбавленные растворы, нагревание на кипящей водяной бане. Мы повторили опыт японских исследователей и установили, что и в этих условиях, наряду с продуктом стивенсовской перегруппировки, образуется продукт циклизации — 1,1-диметил-3,4-дигидро-5,6-бензизоиндолиниевая соль, которая, однако, в этих условиях не расщепляется и поэтому осталась незамеченной авторами.

Для получения хороших выходов продуктов циклизации-расщепления из солей с 3-арилпропаргильной группой необходимо сначала подогреть их водные растворы в присутствии каталитических количеств основания, т. е. в условиях, благоприятных для циклизации, но не для реакции Стивенса, и только затем к реакционной смеси добавить необходимое количество щелочи и подвергнуть расщеплению на масляной бане.

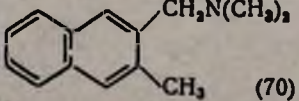
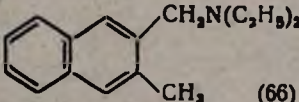
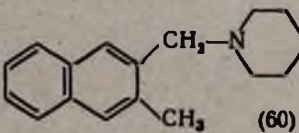
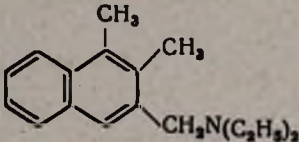
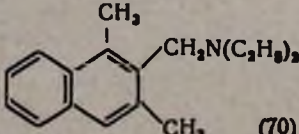
В таблице 3 приведены результаты воднощелочного расщепления продуктов циклизации солей VI-IX. В случае 1,1-диэтил-4-метил-3,4-дигидро-5,6-бензизоиндолина (IXa) можно было ожидать образования двух изомерных аминов: 1,3-диметил-2- и 1,2-диметил-3-диэтиламинометилнафталинов:



Действительно, была получена смесь двух изомерных аминов с общим выходом 70%. Благодаря различной окраске (желтая и оранжевая) изомерные пикраты удалось механически отделить друг от друга.

Таблица 3

Результаты воднощелочного расщепления продуктов циклизации (VIa—IXa)

3,4-Дигидро- -5,6-бензизо- индолиниевая соль	Продукт расщепления (выход, %)	Т. кип., °C/ <i>мм</i>	d_4^{20}	n_D^{20}	Молекулярная формула	А н а л и з, %						Т. пл. пикрата, °C	Области поглощений	
						С		Н		N			ИКC, <i>см</i> ⁻¹	УФ, <i>мμ</i>
						найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено			
VIa	 (70)	123—124/2	0,9980	1,5890	C ₁₄ H ₁₇ N	83,97	84,42	9,47	8,54	7,32	7,03	155—156	3060, 1940, 1905, 1802, 1785, 1760, 1695, 1610, 1510	220, 260, 275, 320, 330
VIIa	 (66)	134—135/ 1,5—2	0,9880	1,5740	C ₁₆ H ₂₁ N	84,70	84,58	9,32	9,25	6,40	6,16	115—117	3060, 3010, 1905, 1690, 1600, 1500, 855, 770, 750	230, 275
VIIIa	 (60)	т. пл. 66—67	—	—	C ₁₇ H ₂₁ N	85,40	85,36	8,70	8,78	6,18	5,85	147—148	3060, 1805, 1684, 1606, 1556, 1505, 1484	235, 245, 255, 265, 275, 290, 320
IXa		130—137/ 1,5—2	—	1,5790	C ₁₇ H ₂₃ N	84,80	84,64	9,72	9,54	5,98	5,80	Оранже- вые 140	3075, 3055, 1945, 1920, 1905, 1695, 1607, 1905, 1510,	230, 240, 275, 290, 320
	 (70)											Желтые 160—161		

Экспериментальная часть

Каталитическая циклизация солей I—IX в соли дигидроизоиндолиния и -бензизоиндолиния (Ia—IXa). К водному раствору 0,05 моля испытуемой соли добавляют 2—3 мл 10%-ного водного раствора едкого кали. Циклизация солей I, III и IV протекает быстро с саморазогреванием. В остальных случаях реакцию смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 1—2 часов. Затем реакцию смесь экстрагируют эфиром для удаления возможных продуктов расщепления. Водный слой нейтрализуют соответствующей галоидоводородной кислотой, выпаривают досуха. Продукт циклизации экстрагируют абсолютным спиртом и перекристаллизовывают. О чистоте продуктов циклизации судят по отсутствию в ИКС поглощений в областях, характерных для исходной соли, и по наличию поглощений в областях, характерных для циклогексаденильной системы (табл. 1, Ia—Va), и максимумов поглощений в областях, характерных для бензциклогексаденильной системы (табл. 2, VIa—IXa).

Воднощелочное расщепление продуктов циклизации VIa—IXa. К водному раствору продукта циклизации прибавляют тройное мольное количество 25%-ного раствора едкого кали. Смесь нагревают на масляной бане. Затем продукты расщепления экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт обрабатывают соляной кислотой. Из солянокислого раствора подщелочением и экстрагированием эфиром извлекают аминные продукты реакции. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Щелочное расщепление хлористого 1,1-диэтил-4-метил-3,4-дигидро-5,6-бензизоиндолиния (IXa). К 6,9 г (0,024 моля) соли IXa прибавляют тройное мольное количество 25%-ного водного раствора едкого кали. Реакционную смесь нагревают на масляной бане. Получено 4,8 г (0,02 моля, 83%) высококипящих аминов. В результате перегонки выделена фракция в количестве 4 г с т. кип. 130—137° (1,5 мм); n_D^{20} 1,5790. Найдено %: С 84,80; Н 9,72; N 5,98; М 242. $C_{17}H_{23}N$. Вычислено %: С 84,64; Н 9,54; N 5,80; М 241.

По данным тонкослойной хроматографии, состоит из трех веществ; концентрация одного из них ничтожна. ИКС свидетельствует о наличии орто-дизамещенного и пентазамещенного бензольных колец, ароматической двойной связи и ароматической С—Н (1945, 1905, 1695, 1920, 1580, 1607, 3075, 3055 cm^{-1}). УФ максимумы поглощений в этаноле 230, 240, 275, 290, 320 $m\mu$ характерны для нафталиновой системы. Пикрат, полученный из этой смеси аминов, плавится при 135—136°. После перекристаллизации и механического разделения выделены желтые кристаллы с т. пл. 160—61° и оранжевые с т. пл. 140°.

Ступенчатое проведение реакции циклизации-расщепления бромистого диэтилаллил-(3-фенилпропаргил)аммония (VII). К раствору 5 г соли VII в 5 мл воды прибавляют 2 мл 10%-ного раствора едкого кали. Реакционную смесь нагревают на кипящей водяной бане

в течение 2 часов, затем экстрагируют эфиром для удаления возможных продуктов расщепления. К реакционной смеси добавляют тройное мольное количество 25%-ного раствора едкого кали и на масляной бане осуществляют расщепление продукта циклизации с одновременной отгонкой. Получено 2,3 г (62%) амина с т. кип. 170—172° при 5—6 мм; т. пл. пикрата 114—115°, не дает депрессии т. пл. в смеси с пикратом амина, полученного в результате воднощелочного расщепления промежуточной соли VIIa (табл. 2).

Воднощелочное расщепление соли VI в условиях [3]. Из 28 г соли VI получено 7,9 г (40%) амина с т. кип. 102—103° при 2 мм; n_D^{20} 1,5420; т. пл. пикрата 116—117°, не дает депрессии т. пл. в смеси с пикратом продукта стивенсовской перегруппировки соли VI под действием порошка едкого кали [4]. В качестве неаминного продукта реакции получено 1,4 г (8%) карбонильного соединения с т. кип. 119—120° при 2 мм; n_D^{20} 1,5860; d_4^{20} 2,019. Найдено %: С 83,52; Н 7,12. $C_{12}H_{12}O$. Вычислено %: С 83,72; Н 6,97. Данные ИК спектроскопии свидетельствуют о наличии карбонильной группы, сопряженной с кратной связью альдегидного С—Н, несопряженной двойной связи, концевой винильной группы и монозамещенного бензольного кольца (1680, 2730, 1640, 3090, 1802, 1880, 1950 cm^{-1}); т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 170°.

Водный слой реакционной смеси после подкисления бромистоводородной кислотой выпарен досуха и из остатка абсолютным спиртом выделено 3,4 г (12%) продукта циклизации с т. пл. 244—245°; не дает депрессии т. пл. с бромистым 1,1-диметил-3,4-дигидро-5,6-бензизоиндолинем (VIa).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXIV. ՑԻԿԼԱՑՄԱՆ-ՃԵՂՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱ

Ա. Ք. ԲԱՐԱՑԱՆ, Է. Հ. ՉՈՒՆԱԶՑԱՆ, Գ. Ք. ԲԱՐԱՑԱՆ, ԷՄ. Հ. ՉՈՒՆԱԶՑԱՆ և Յ. Ս. ՔՐԻՈՑԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախկինում ցույց էր տրված, որ ալիլալին խմբի հետ մեկտեղ 3-ալկենիլ-պրոպարգիլ խումբ պարունակող ամոնիումական աղերը ենթարկվում են ներմոլեկուլային ցիկլացման, միջանկյալորեն առաջացնելով դիալիլհիդրոդրին-դոլինիումական կոմպլեքս և հանգեցնելով դիալիլթեթրամինների ստացման [1, 2]։ Հետագա աշխատանքներով ցույց է տրվել, որ ներմոլեկուլային ցիկլացման փուլը կարելի է իրականացնել նաև կատալիտիկ քանակությամբ հիմքի ներկալությամբ։ Ռեակցիայի օգտագործման շրջանակները ընդլայնված են։ Պարզվել է, որ ցիկլացման-ճեղքման ռեակցիան հաջողությամբ կարելի է առաժեռել 3-արիլպրոպարգիլ խումբ պարունակող աղերի վրա։ Սակայն ալի

դեպքում, ի տարբերություն 3-ալկենիլպրոպարգիլ խումբ պարունակող աղերի, ցիկլացման փուլը պետք է կատարել կատալիտիկ քանակությամբ հիմքի ներկալությամբ Ստիվենսոն վերախմբավորումից խուսափելու համար և ապա անհրաժեշտ քանակությամբ հիմք ավելացնելով կատարել 2-րդ փուլը՝ ճեղքումը: Աղերի կատալիտիկ ցիկլացման արդյունքները բերված են 1 և 2 աղյուսակներում: 3-Արիլպրոպարգիլ խումբ պարունակող աղերի (VI—IX) կատալիտիկ ցիկլացման արդյունք հանդիսացող դիալկիլբենզիդոնդոլինիումական աղերի (VIa—IXa) ճեղքմամբ ստացվել են համապատասխան դիալկիլամինամոնիլինավթալիններ (աղյուսակ 3):

Փորձնականորեն ցույց է տրվել, որ վերոհիշյալ աղերի ցիկլացման-ճեղքման ռեակցիան կարող էր հալոնաբերված լինել ճապոնական հետազոտողների կողմից [3], սակայն այն վրիպել է նրանց ուշադրությունից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Г. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 19, 677 (1966).
2. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Г. Т. Бабаян, А. Н. Оганесян, ЖОрХ, 4, 1323 (1968).
3. J. Jwai, Hiraoka, Chem. Pharm. Bull., 11 (12), 1556 (1963).
4. А. Т. Бабаян, Э. С. Ананян, Э. О. Чухаджян, Арм. хим. ж., 22, 894 (1969).