ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIV, № 12, 1971

УДК 547.333'652

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXVIII. ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ СОЛЕЙ ИЗОИНДОЛИНИЯ И БЕНЗИЗОИНДОЛИНИЯ

Э. О. ЧУХАДЖЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 19 VI 1970

Изучено расщепление бромистых солей изоиндолиния и бензизоиндолиния под действием водной щелочи и этанольного раствора этилата натрия.
Библ. ссылок 4.

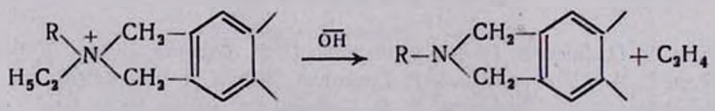
Реакцией «циклизации» аммониевых солей [1] открыт новый путь синтеза N,N-диалкилизоиндолиния и бензизоиндолиния.

Интересно было осуществить переход от этих солей к изоиндолинам и бензизоиндолинам, соответственно.

Согласно литературным данным [2], в результате расщепления гидроокисей 2,2-диметилизоиндолиния и 2-метил-2-этилизоиндолиния образуются 2-метилизоиндолин и N,N-диметил-(*о*-гидроксиметилбензил)амин и N-метил-N-этил-(*о*-гидроксиметилбензил)амин, соответственно.

Аналогичных результатов можно было ожидать и при водношелочном расщеплении бромистых солей 2,2-диалкилизоиндолиния и 5,6-бензизоиндолиния.

Настоящая статья посвящена изучению взаимодействия бромистых солей 2,2-диметилизоиндолиния (I), 2,2-диэтилизоиндолиния (II), 2-метил-2-этилизоиндолиния (III), 2,2-диметил15,6-бензизоиндолиния (IV), 2,2-диэтил-5,6-бензоиндолиния (V) и 2,2-пентаметилен-5,6-бензизоиндолиния (VI) с водной щелочью, а также солей I, IV и VI с этилатом натрия в этаноле.



$R = CH_3,\ C_2H_5.$

В условиях водношелочного расщепления только в случае солей II, III и V, содержащих этильную группу, были получены соответствующие N-алкилизоиндолины и -бензизоиндолин с отщеплением этилена.
Образования кислородсодержащих аминов не наблюдается. Соли I, IV и VI получаются обратно.

При продолжительном нагревании бромистых солей I и VI с этилатом натрия в этаноле получаются трудно разделимые смеси аминов. В тех же условиях из соли IV получен 2-метил-5,6-бензизоиндолин с выходом 26%.

Экспериментальная часть

Воднощелочное расщепление бромистого 2,2-диэтилизоиндолиния (II). К 7,5 *г* соли II прибавлено тройное мольное количество 25%-ного раствора едкого кали. Смесь 1,5 часа нагревалась на масляной бане. Содержимое реакционной колбы и приемника экстрагировано эфиром. Экстракт обработан соляной кислотой. Из солянокислого слоя подщелочением выделено 3 *г* (70%) 2-этилизоиндолина с т. кип. 65—67°/1,5 *мм*: d_4^{20} 0,9704; n_D^{20} 1,5298. Получены йодметилат, т. пл. 165° [3], бромметилат, т. пл. 144—145° и пикрат, т. пл. 120—121°. В газгольдере собрано 500 *мл* (67%) этилена.

Воднощелочное расщепление бромистого 2-метил-2-этилизоиндолиния (III). Из 1 *г* соли III получено 0,35 *г* (66%) 2-метилизоиндолина с т. кип. 91—92°/6 *мм*; по литературным данным 81 82°/13 *мм* [2], d_4^{20} 0,9920; n_D^{20} 1,5410. Пикрат, т. пл. 124—126° [2].

Воднощелочное расщепление соли 2,2-диэтил-5,6-бензизоиндолиния (V). Из 6,2 *г* соли V получено 2,5 *г* (62%) 2-этил-5,6-бензизоиндолина с т. кип. 145°/1,5 *мм* в виде твердой массы, температуру плавления которой определить не удалось. Найдено %: N 7,20. Вычислено %: N 7,10.

Согласно данным ИК спектра, соединение содержит бензольное кольцо (1615, 1560, 1510 $см^{-1}$), *о*-дизамещенное бензольное кольцо (1940, 1695 $см^{-1}$) и 1,2,4,5-тетразамещенное бензольное кольцо (1802, 1764 $см^{-1}$).

В УФ спектре, снятом в этаноле, имеются области поглощения, характерные для нафталиновой системы 230, 265, 275, 290 $m\mu$.

Пикрат плавится при 166—168°. Найдено %: C 56,32; H 4,79; N 12,71, $C_{20}H_{18}N_4O_7$. Вычислено %: C 56,33; H 4, 22, N 13,15.

Остаток в перегонной колбе—0,8 *г*. Найдено %: C 84,71; H 8,41; N 7,24. В газгольдере собрано 400 *мл* (65%) этилена.

Расщепление бромистого 2,2-диметил-5,6-бензизоиндолиния (IV) этилатом натрия в этаноле. К раствору 13,8 *г* натрия в 245 *мл* абсолютного спирта прибавлен раствор 4,5 *г* соли IV в 35 *мл* спирта. Реакционная смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение 30 часов. После суточного стояния над слоем кристаллов неорганической соли осаждаются блестящие чешуйчатые кристаллы соли IV. Легким встряхиванием и декантацией спирта вместе со взвешенными чешуйчатыми кристаллами продукты реакции отделены от неорганической соли. Спиртовый раствор концентрирован, охлажден и отфильтрован. На фильтр 1,5 *г* (35%) соли с т. пл. 265°, не дающей депрессии т. пл. в смеси с исходной солью. Фильтрат разбавлен водой и экстрагирован

эфиром. Эфирный экстракт обработан соляной кислотой. После обычной обработки солянокислого раствора получено 0,8 *г* (26%) 2-метил-5,6-бензизоиндолина с т. пл. 127—128 [4], бромметилат плавится при 265° и не дает депрессии т. пл. в смеси с исходной солью.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXXVIII. ԻԶՈԻՆԴՈԼԻՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԵՎ ԲԵՆԶԻԶՈԻՆԴՈԼԻՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՃԵՂՔՈՒՄ

Է. Հ. ՋՈՒԽԱՋՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Պրոպարգիլ խմբի հետ մեկտեղ 3-ալկինիլ կամ 3- արիլպրոպարգիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը կատալիտիկ քանակությամբ հիմքի ներկայությամբ ենթարկվում են ներմոլեկուլային ցիկլացման, առաջացնելով համապատասխանաբար 2,2-դիալկիլիզոինդոլինիումային և -5,6-բենզիզոինդոլինիումային կոմպլեքսներ։

Նորկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ այդ կոմպլեքսների հիմնային ճեղքմամբ կարելի է անցնել համապատասխան իզոինդոլինների և բենզիզոինդոլինների։

Ուսումնասիրվել է 2,2-դիմէթիլ-(I), 2,2-դիէթիլ-(II), 2-մեթիլ-2-էթիլ-(III), 2,2-դիմեթիլ-5,6-բենզ-(IV), 2,2-դիմեթիլ-5,6-բենզ-(V) և 2,2-պենտամեթիլեն-5,6-բենզիզոինդոլինիումների (VI) բրոմիդների ռեակցիան ջրային հիմքի հետ, ինչպես նաև էթանոլում I, IV և VI աղերի ռեակցիան նատրիումի էթիլատի հետ։

Ցույց է տրված, որ II, III և V աղերի ջրահիմնային ճեղքման պայմաններում էթիլենի արտազատմամբ առաջանում են 2-ալկիլիզոինդոլիններ և -5,6-բենզիզոինդոլին։ Մնացած աղերը նշված պայմաններում մնում են անփոփոխ։

I և VI ամոնիումային աղերի և նատրիումի էթիլատի փոխազդմամբ երկարատև տաքացնելիս, ստացվում է ամինների դժվար զատելի խառնուրդ։ Նույն պայմաններում IV աղից 26% ելքով ստացվում է 2-մեթիլ-5,6-բենզիզոինդոլին։ Ելային աղի 33 %-ը ետ է ստացվել։

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабаян,* ЖОрХ, 6, 1161 (1970).
2. *I. V. Braun, L. Köhler,* Ber., 51, 103 (1918).
3. *M. Scholtz,* Ber., 31, 1706 (1898).
4. *Iwai. Hiraoka,* Chem. Pharm. Bull., 11, 1564 (1963).