

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И
 АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ХСIII. ЦИКЛИЗАЦИЯ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ
 3-ХЛОР-2,4-АЛКАДИЕНИЛЬНУЮ ГРУППУ

А. Т. БАБАЯН, К. Ц. ТАГМАЗЯН и А. А. ЧЕРКЕЗЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

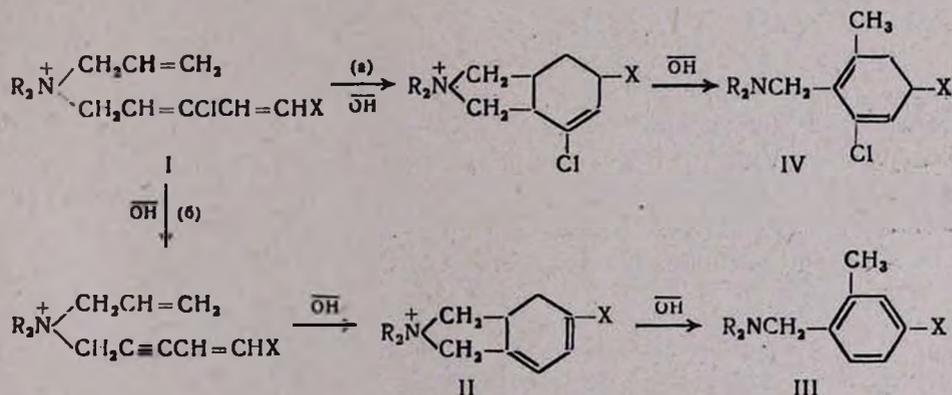
Поступило 20 III 1973

Показано, что предварительное стояние при комнатной температуре водно-щелочного раствора бромистых солей диалкилпропаргил (или аллил) (3-хлор-2,4-алкадиенил)-аммония приводит к повышению выхода продукта внутримолекулярной циклизации. Установлено образование продуктов фрагментации: вторичного амина, формальдегида и хлорсодержащего ароматического углеводорода.

Табл. 3, библиографических ссылок 7.

Ранее нами указывалась [1] возможность использования 3-хлор-2,4-алкадиенильной группы в катализируемых основанием внутримолекулярных циклизациях.

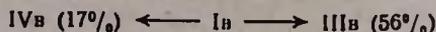
Названная группа может вовлекаться в циклизацию как непосредственно (а), так и после предварительного дегидрохлорирования (б).



Ia, R=CH₃, X=H; Ib R=CH₃, X=CH₃; Ic R=C₂H₅, X=H.

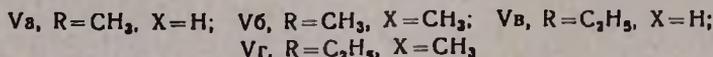
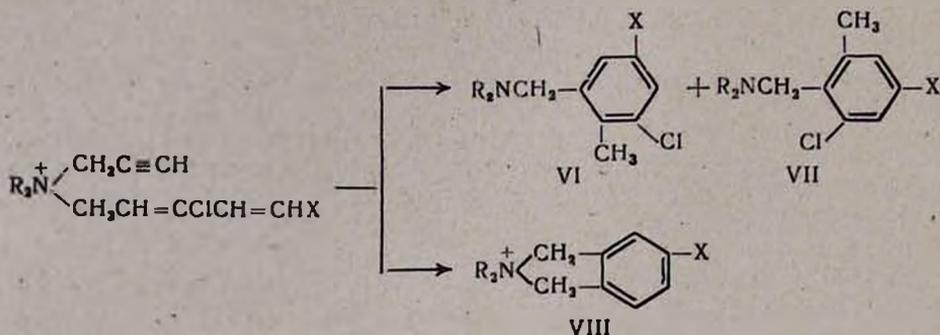
Отсутствие в продуктах циклизации солей диметилаллил (3-хлор-2,4-алкадиенил) аммония (Ia и Ib) хлорсодержащего соединения (IV) рассматривалось как свидетельство в пользу схемы (б), т. е. циклизации после дегидрохлорирования.

Однако в продолжение этих работ на примере диэтильного аналога (соль IVв) установлено, что двуступенчатое проведение реакции, предварительное стояние реакционной смеси при комнатной температуре и последующее расщепление приводит не только к повышению выходов продуктов циклизации, но и к образованию хлорсодержащего соединения (IVв)



В данном случае, вероятно, имеет значение и тот факт, что замена метильных групп в аммониевом комплексе на этильные приводит к понижению скорости дегидрохлорирования [2] (табл. 1).

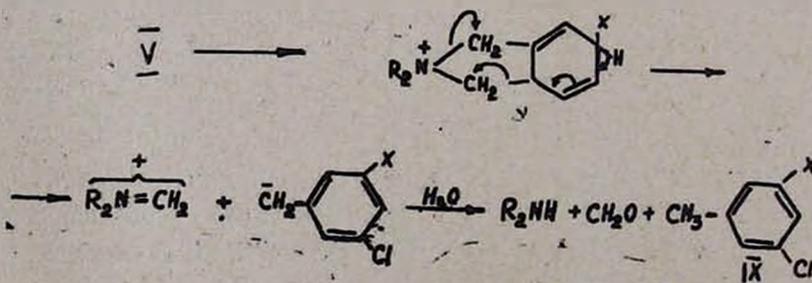
В случае солей V, содержащих пропаргильную группу, которая заметно облегчает процесс циклизации [3], образуются значительные количества хлорсодержащих диалкилбензиламинов VI и VII.



Результаты непосредственного водно-щелочного расщепления солей Va-г приведены в табл. 2.

В случае солей V осуществление щелочного расщепления после предварительного стояния реакционной смеси при комнатной температуре также приводит к повышению продуктов циклизации, в том числе и хлорсодержащих VI и VII. Кроме того, выделены хлорсодержащий ароматический углеводород IX, формальдегид и вторичный амин почти в эквивалентных количествах, что свидетельствует об их генетической связи.

Для образования этих соединений предлагается следующая схема:



На примере соли Vб установлено, что образование этих продуктов имеет место именно в первой стадии реакции, т. е. при комнатной температуре; дальнейшее расщепление при нагревании не приводит к повышению их выхода. Наряду с этим при комнатной температуре имеет место и частичное расщепление продукта непосредственной циклизации солей (V) с образованием хлорсодержащих бензиламинов, а также дегидрохлорирование солей V с последующей циклизацией в соли изондолина.

Результаты водно-щелочного расщепления солей Va-г после предварительного стояния при комнатной температуре приведены в табл. 3.

Экспериментальная часть

К испытываемой соли прибавляется эквимольное количество 6% водного раствора едкого кали. Реакционная смесь оставляется при комнатной температуре в течение 24 час., титрованием определяется количество образовавшегося ионного галогена. В случае соли Vб из реакционной смеси экстрагированием выделяются продукты расщепления. Затем добавляется двойное мольное количество 25% водного раствора едкого кали, реакционная смесь нагревается сначала на водяной бане в течение 1 часа, затем на масляной бане 2—3 часа при 100—110°. Отгон собирается в приемник с титрованным раствором соляной кислоты. Эфирный экстракт реакционного остатка добавляется к отгону. Эфирный слой, содержащий неаминные продукты, отделяется, сушится и перегоняется. Обратным титрованием солянокислого слоя определяется общее количество образовавшегося амина. Подщелачиванием и экстрагированием эфиром извлекаются свободные амины и сушатся. После отгонки эфира остаток подвергается фракционированию. В отогнанном эфире титрованием определяется количество летучих аминов: добавляется акрилонитрил, оставляется на несколько суток. Количество вторичного амина определяется по образовавшемуся диалкил-β-цианэтиламину. Из реакционного остатка соответствующей обработкой выделяется продукт циклизации [3]. ГЖХ осуществлена на приборе ЛХМ 7а (колонка-апиезон, твин 10%, на целите, скорость газа 60 мл/мин). Тонкослойная хроматография и хроматографическое разделение осуществлены на Al₂O₃ (бензол—эфир, 3:1). В случае соли V—бензол—эфир, 5:1.

N,N-Диметилпропаргил(3-хлор-2,4-пентадиенил)аммоний (Va). Из 14 г (0,053 моля) соли Va получено 0,03 моля (57%) амина. Из этого количества выделено 0,0022 моля (4%) диметиламина, 0,011 моля (21%) диметилпропаргиламина, 3 г (0,0163 моля) 31% фракции с т. кип. 100°/5 мм, представляющей, по данным ГЖХ, смесь трех аминов в соотношении 65,2, 29,6, 5,2%, соответственно. Из 1,5 г этой смеси методом тонкослойного хроматографического разделения получено 0,8 г *N,N*-диметил(2-метил-3-хлорбензил)амина: R_f 0,90; т. кип. 87—88°/3,5 мм; d_4^{20} 1,0410; n_D^{20} 1,5252; т. пл. пикрата 169° [4]. ИК спектр: 760, 780, 1590, 1610, 1850, 1925 см⁻¹ (1,2,3-замещенное бензольное кольцо) и вто-

рой амин только в виде эфирного экстракта: R_f 0,49; т. пл. пикрата 167°. Найдено %: N 13,45. $C_{16}H_{17}N_4O_7Cl$. Вычислено %: N 13,56, в смеси с пикратом *N,N*-диметил(2-метил-3-хлорбензил)амин плавится при 161°. Выделено 4,8 г (40%) бромистого 2,2-диметилизоиндолина с т. пл. 233—235° [3]. Получено 0,2 г (3%) *m*-хлортолуола, т. кип. 50°/10 мм; n_D^{20} 1,5225; т. пл.—47°. Найдено %: C 66,40; H 5,32; Cl 27,92. C_7H_7Cl . Вычислено %: C 66,47; H 5,53; Cl 28,07 [5].

Таблица 1

Результаты непосредственного водно-щелочного расщепления солей Ia-в

Реагенты			Продукты, выход, %	
исходная соль	R	X	II	III
Ia	CH ₃	H	27	27
Iб	CH ₃	CH ₃	34	31
Iв	C ₂ H ₅	H	57	—

Таблица 2

Результаты непосредственного водно-щелочного расщепления солей Va-г

Реагенты			Продукты, выход, %		
исходная соль	R	X	VI	VII	VIII
Va	CH ₃	H	11	6	37
Vб	CH ₃	CH ₃	19	4	20
Vв	C ₂ H ₅	H	27	10	26
Vг	C ₂ H ₅	CH ₃	31	11	15

Бромистый *N,N*-диметилпропаргил(3-хлор-2,4-гексадиенил)аммоний (Vб). Из 33,4 г (0,12 моля) соли Vб при комнатной температуре получено 0,029 молей (24%) амина. Из этого количества выделено 0,0084 моля (7%) диметиламина, 0,01 моля (8%) диметилпропаргиламина, 2,2 г (0,011 моля, 9%) фракции с т. кип. 114—116°/14 мм, представляющей собой смесь *N,N*-диметил(2,5-диметил-3-хлорбензил)- и *N,N*-диметил(2,4-диметил-6-хлорбензил)аминов. Выделено 0,8 г (7%) 1,3-диметил-5-хлорбензола, т. кип. 68°/8 мм; d_4^{20} 1,0558; n_D^{20} 1,5202; M_{RD} 40,37, вычислено 40,41. Найдено %: C 68,47; H 6,46; Cl 25,60. C_8H_8Cl . Вычислено %: C 68,32; H 6,40; Cl 25,26. ИК спектр: 1590, 1605, 3050, 1745, 725, 840 cm^{-1} (1,3,5-замещенное бензольное кольцо) [6]. Выделен также формальдегид в виде 2,4-динитрофенилгидразона 1,8 г (7%), т. пл. 162—163°, в смеси с известным образцом не дает депрессии т. пл. После расщепления при 100—110° получено 0,043 моля (36%) амина. Из этого количества выделено 0,019 молей (16%) диметилпропаргиламина, 4,6 г (0,024 моля, 20%) фракции с т. кип. 114—116°/14 мм, представляющей, по данным ГЖХ, смесь трех аминов в соотношении 84,4, 9,4, 6,2%, соответственно.

Из 3,5 г этой смеси методом тонкослойного хроматографического разделения получено 2 г *N,N*-диметил(2,5-диметил-3-хлорбензил) амина: R_f 0,85; т. кип. 80°/3 мм; d_4^{20} 1,0198; n_D^{20} 1,5225; M_{RD} 59,11, вычислено 58,20. Найдено %: N 7,19; Cl 18,09. $C_{11}H_{16}ClN$. Вычислено %: N 7,05; Cl 17,97. Пикрат, т. пл. 151—152°. Найдено %: N 12,82; Cl 8,30. $C_{17}H_{19}ClN_4O_7$. Вычислено %: N 13,13; Cl 8,31. ИК спектр: 840, 860, 1565, 1610, 1965 cm^{-1} (1,2,3,5-замещенное бензольное кольцо) и второй амин

в виде эфирного экстракта, R_f 0,44; т. пл. пикрата 138—139°. Найдено %: N 12,90; Cl 8,53. $C_{17}H_{19}ClN_4O_7$. Вычислено %: N 13,13; Cl 8,31. В смеси с пикратом *N,N*-диметил(2,5-диметил-3-хлорбензил)амин плавится при 128°. Выделено 5,5 г (28%) бромистого *N,N*-диметил-5-метилизондолина, т. пл. 153—154°. Найдено %: N 5,71; Br⁻ 32,80. ИК спектр: 816, 853, 880, 1565, 1610, 1773, 1802, 1894 cm^{-1} (1,2,4-замещенное бензольное кольцо). Получено 1,8 г дивинилацетилена.

Таблица 3

Результаты водно-щелочного расщепления солей Va-г после предварительного стояния реакционной смеси при комнатной температуре

Исходная соль	Реагенты			Продукты, выход, %		
	R	X	VI	VII	VIII	IX
Va	CH ₃	H	20	11	40	4
Vб	CH ₃	CH ₃	24	5	28	7
Vв	C ₂ H ₅	H	35	11	22	12
Vг	C ₂ H ₅	CH ₃	34	11	26	5

Бромистый *N,N*-диэтилпропаргил(3-хлор-2,4-пентадиенил)аммоний (V в). Из 113 г (0,0387 молей) соли Vв получено 0,03 моля (77%) амина. Из этого количества выделено 0,046 моля (12%) диэтиламина, 0,069 моля (18%) диэтилпропаргиламина, 38 г (0,18 моля) 46% фракции с т. кип. 122—125°/10 мм, представляющей, по данным ГЖХ, смесь двух аминов в соотношении 74,5, 25,5%, соответственно. Из 8 г этой смеси методом тонкослойного хроматографического разделения получено 5 г *N,N*-диэтил(2-метил-3-хлорбензил)амин: R_f 0,92; т. кип. 98—100°/4 мм; d_4^{20} 1,0202; n_D^{20} 1,5220; MR_D 63,44, вычислено 62,82. Найдено %: N 6,71; Cl 16,99. $C_{12}H_{18}ClN$. Вычислено %: N 6,62; Cl 16,78. Пикрат, т. пл. 129—130°. Найдено %: N 12,45. $C_{18}H_{21}ClN_4O_7$. Вычислено %: N 12,71. ИК спектр: 735, 780, 1573, 1595, 3055 cm^{-1} (1,2,3-замещенное бензольное кольцо), получено 1,6 г *N,N*-диэтил(2-метил-6-хлорбензил)амин: R_f 0,58; т. кип. 98—100°/4 мм; d_4^{20} 1,0310; n_D^{20} 1,5225; MR_D 62,95, вычислено 62,82. Пикрат, т. пл. 88—90°. ИК спектр: 740, 780, 1580, 1605, 3020, 3070 cm^{-1} (1,2,3-замещенное бензольное кольцо). Выделено 21,8 г (22%) бромистого *N,N*-диэтилизондолина (гигроскопичен). Найдено %: N 5,78; Br⁻ 31,94. $C_{12}H_{18}BrN$. Вычислено %: N 5,47; Br⁻ 31,25 [3]. Выделено 5,9 г (12%) м-хлортолуола, т. кип. 43°/8 мм; d_4^{20} 1,0707; n_D^{20} 1,5225; т. пл. —47° [5]. ИК спектр: 710, 790, 1580, 1600, 1830, 1920, 3060 cm^{-1} (1,3-дизамещенное бензольное кольцо). Получен формальдегид в виде 2,4-динитрофенилгидразона, 8 г (10%), т. пл. 162—163°, в смеси с известным образцом не дает депрессии т. пл. Найдено %: N 26,90. $C_7H_9N_4O_4$. Вычислено %: N 26,92.

Бромистый *N,N*-диэтилпропаргил(3-хлор-2,4-гексадиенил)аммоний (V г). Из 36,7 г (0,12 моля) соли Vг получено 0,082 моля (68%) аммиа. Из этого количества выделено 0,006 моля (5%) диэтиламина, 0,022 моля (18%) диэтилпропаргиламина, 12 г (45%) фракции с т. кип. 90—92/6 мм, представляющей, по данным ГЖХ, смесь двух аминов в соотношении 74,5, 25,5%, соответственно. Из 2 г этой смеси методом тонкослойного хроматографического разделения получено 1,2 г *N,N*-диэтил(2,5-диметил-3-хлорбензил)амина: R_f 0,93; т. кип. 70°/15 мм; d_4^{20} 1,0236; n_D^{20} 1,5252; MR_D 67,51, вычислено 67,44. Найдено %: N 6,30. $C_{13}H_{20}ClN$. Вычислено %: N 6,20. Пикрат, т. пл. 115—117°. Найдено %: N 12,50; Cl 7,99. $C_{19}H_{23}ClN_4O_7$. Вычислено %: N 12,32; Cl 7,82. ИК спектр 840, 850, 1590, 1605, 1962 cm^{-1} (1,2,3,5-замещенное бензольное кольцо) и второй амин в виде эфирного экстракта: R_f 0,33; т. пл. пикрата 148—150°. Найдено %: N 12,50; Cl 7,89. $C_{19}H_{23}ClN_4O_7$. Вычислено %: N 12,32; Cl 7,82.

Выделено 8,5 г (26%) *N,N*-диэтил-5-метилизоиндолиния, т. пл. 285°. Найдено %: N 5,13; Br^- 29,48. $C_{13}H_{20}BrN$. Вычислено %: N 5,18; Br^- 29,62. ИК спектр: 810, 880, 1600, 1890, 3020 cm^{-1} (1,2,4-замещенное бензольное кольцо). Получено 0,8 г (5%) 1,3-диметил-5-хлорбензола; т. кип. 78°/10 мм; d_4^{20} 1,0558; n_D^{20} 2,5208; MR_D 40,37, вычислено 40,41. Найдено %: C 68,47; H 6,46; Cl 25,60. C_8H_9Cl . Вычислено %: C 68,32; H 6,40; Cl 26,26. ИК спектр: 720, 830, 1590, 1605, 1745, 1910, 3050 cm^{-1} (1,3,5-тризамещенное бензольное кольцо). Выделен формальдегид в виде 2,4-динитрофенилгидразона, 1,5 г (6%), т. пл. 162—163°, в смеси с известным образцом не дает депрессии т. пл. Получено 1,3 г дивинилацетилена.

Бромистый *N,N*-диэтилаллил(3-хлор-2,4-пентадиенил)аммоний (Iв). Из 17,5 г (0,06 молей) соли Iв получено 0,059 моля (98%) амина. Из этого количества выделено 0,0096 моля (16%) диэтиламина, 0,0054 моля (9%) диэтилаллиламина, 6 г (56%) *N,N*-диэтил-2-метилбензиламина, т. кип. 97—100°/7 мм, т. пл. пикрата 114—115° в смеси с известным образцом не дает депрессии т. пл. [7]. 2 г (17%) *N,N*-диэтил(2-метил-3-хлор-5,6-дигидробензил)амина, т. кип. 149—150°/14 мм; d_4^{20} 1,0050; n_D^{20} 1,5080; MR_D 64,29, вычислено 67,28. Найдено %: N 6,81. $C_{12}H_{20}ClN$. Вычислено %: N 6,55. Пикрат, т. пл. 202—204°. Найдено %: 12,40. $C_{18}H_{23}ClN_4O_7$. Вычислено %: N 12,65. ИК спектр: 1600, 1685 cm^{-1} (сопряженное циклогексадиеновое кольцо). Получено 1 г (16%) 2-аллил-2,4-пентадиенала, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 134—135°; в смеси с известным образцом не дает депрессии т. пл. [7].

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄՆԵՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XCIII. 3-ՔԼՈՐ-2,4-ԱԿԱԴԻԵՆԻԼԱՅԻՆ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ԱՂԵՐԻ ՑԻԿԼԱՑՈՒՄ

Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Կ. Ս. ԲԱԶՄԱԶՅԱՆ և Ա. Հ. ՉԵՐԿԵԶՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ դիէթիլալիլ(3-քլոր-2,4-պենտադիենիլ)ամոնիումի բրոմիդի (I B) ջրահիմնային լուծույթի ռեակցիայից առաջ նախապես սենյակային ջերմաստիճանում մնալը հանգեցնում է ինչպես ցիկլացման արգասիքների ելքերի բարձրացմանը, այնպես էլ քլոր պարունակող միացության առաջացմանը (I V): Պրոպարգիլ խմբով աղերի դեպքում (V) ստացվում են նշանակալի քանակությամբ քլոր պարունակող դիալիլբենզիլամիններ (VI, VII): (Va-г) աղերի անմիջական ջրահիմնային ճեղքման արդյունքները բերված են 2 աղյուսակում: V աղերի ջրահիմնային ճեղքման իրականացումը, ռեակցիոն խառնուրդը նախապես սենյակային ջերմաստիճանում թողնելով, նույնպես հանգեցնում է ցիկլացման արգասիքների գոյացման և քլոր պարունակող արգասիքների ելքերի բարձրանալուն: Անջատված են ֆրագմենտացիայի արգասիքներ՝ երկրորդային ամին, մրջնալոնինոլ և քլոր պարունակող արոմատիկ ածխաջրածին: Հաստատված է, որ այս նյութերի առաջացումը տեղի ունի ռեակցիայի առաջին փուլում՝ սենյակային ջերմաստիճանում: Va-г աղերի ջրահիմնային ճեղքման արդյունքները բերված են 3 աղյուսակում:

STUDIES IN THE FIELD OF AMINES AND
AMMONIUM COMPOUNDS

XCIII. CYCLIZATION OF AMMONIUM SALTS, CONTAINING
3-CHLORO-2,4-ALKADIENYL GROUP

A. T. BABAYAN, K. S. TAHMAZIAN and A. H. CHERKEZIAN

It has been shown, that the base catalysed intramolecular cyclization of dialkylpropargyl (or allyl) (3-chloro-2,4-alkadienyl) ammonium bromides on standing at room temperature leads to higher yields.

The formation of fragmentation products—a secondary amine, formaldehyde and chlorine-containing aromatic hydrocarbon has been established.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, А. А. Черкезян, ДАН Арм. ССР, 41, 32 (1970).
2. А. Т. Бабаян, И. Я. Зурабов, ЖОХ, 25, 2445 (1955).
3. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабаян, ЖОрХ, 6, 1161 (1970).
4. W. Q. Beard, D. V. Eenat, Ch. R. Hauser, J. Org. Chem., 25, 334 (1960).
5. Autenrieth, Geyer, Chem. Ber., 41, 156 (1908).
6. W. Klotzer, J. Schantl, Monatsh, 94, 1175 (1963).
7. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Г. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 19, 678 (1966).