

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СIV. РЕАКЦИЯ ЦИКЛИЗАЦИИ

С. Т. КОЧАРЯН, Дж. В. ГРИГОРЯН, Т. Л. РАЗИНА, В. С. ВОСКАНЯН
 и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

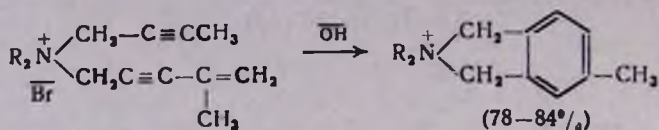
Поступило 28 XII 1973

Изучена циклизация аммониевых солей, содержащих наряду с 3-алкенил(арил)пропаргильной группой 2-бутинильную, 3-хлор-2-бутенильную или 2-хлор-2-бутенильную группу. Установлена способность последней группы к непосредственному участию в циклизации с последующим дегидрохлорированием продукта и образованием солей 2,2-диалкилиз- и бензизиндолиния.

Табл. 2, библиограф. ссылки 3.

Ранее нами изучалась циклизация аммониевых солей, содержащих 2-бутинильную или 3-хлор-2-бутенильную группу в сочетании с 3-винил- или 3-фенилпропаргильной группой [1—3]. В настоящем сообщении исследовалась циклизация хлористых солей диметил-(I), диэтил-(II)-(3-хлор-2-бутенил) (3-изопропенилпропаргил)аммония и бромистых солей диметил-(III), диэтил-(IV)-(2-бутинил) (3-изопропенилпропаргил) аммония, диметил (2-хлор-2-бутенил) (3-винилпропаргил) аммония (V), диметил (2-хлор-2-бутенил) (3-фенилпропаргил) аммония (VI), диметил (2,3-дихлорбутил) (3-фенилпропаргил) аммония (VII). Результаты приведены в табл. 1, в которую для сравнения включены и данные некоторых ранее изученных солей (VIII—X). Как видно из табл. 1, замена 3-винил- или 3-фенилпропаргильной группы 3-изопропенилпропаргильной в аммониевых системах, содержащих 3-хлор-2-бутенильную группу, приводит к неожиданным результатам.

Метильный аналог (I) при действии водной щелочи полностью полимеризуется. В случае этильного аналога (II) выход продукта циклизации составляет 54%. Если же 3-изопропенилпропаргильная группа находится в сочетании с бутинильной, то и метильные (III), и этильные (IV) аналоги циклизуются с высокими выходами с образованием солей 2,2-диалкил-4,6-диметилизиндолиния.



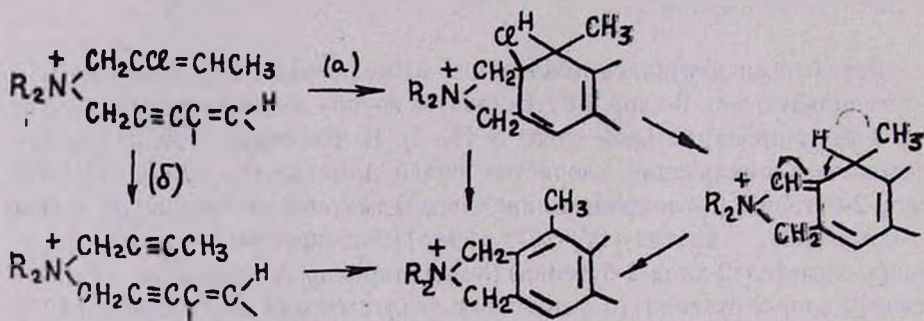
III R=CH₃; IV R=C₂H₅

Поведение солей, содержащих 2-хлор-2-бутенильную группу, интересно было сравнить с поведением солей с 3-хлор-2-бутенильной группой.

Исследования показали, что при наличии наряду с 2-хлор-2-бутенильной группой 3-винилпропаргильной продукт циклизации получается с низким выходом (30%)—в основном идет осмоление. В случае же 2-хлор-2-бутенильной группы в сочетании с 3-фенилпропаргильной (VI) выход продукта циклизации составляет 68%.

Приведенные в табл. 1 соли с 3-хлор-2-бутенильной группой в сочетании с 3-винилпропаргильной и 3-фенилпропаргильной циклизируются с хорошими выходами (72—74%).

Соли, содержащие 2-хлор-2-бутенильную группу, имеют возможность участвовать в циклизации как непосредственно (а), так и после предварительного дегидрохлорирования (б).



В случае солей с 3-хлор-2-бутенильной группой показано [1, 2], что названная группа может участвовать в циклизации непосредственно—в качестве группы аллильного типа.

Для выяснения последовательности реакций дегидрохлорирования и циклизации солей с 2-хлор-2-бутенильной группой нами изучена скорость образования ионного хлора под действием водной щелочи на соли VI и XI (табл. 2). Известно, что аммониевые соли, содержащие 2-хлор-2-бутенильную группу, достаточно устойчивы к дегидрохлорированию. Поэтому можно было ожидать, что если 2-хлор-2-бутенильная группа вовлекается в реакцию циклизации непосредственно, то дегидрохлорирование промежуточной циклической соли должно идти гораздо легче. Поскольку соль XI не способна циклизоваться, сравнением скоростей образования ионного хлора из солей VI и XI можно было получить некоторую информацию о последовательности реакций дегидрохлорирования и циклизации.

Результаты циклизации солей I—VII под действием водной щелочи при 70-часовом стоянии при комнатной температуре (из них 20 час. при 40°)

№	Исходная соль				Т. пл., °C	Продукт циклизации				Т. пл., °C	Выход, %	Анализ, %				Амин, %	Дегидрохлориро- вание, %
	R ₂	R'	R''	X̄		№	R ₂	R'	R''			найдено		вычислено			
												N	Br (Cl)	N	Br (Cl)		
I	(CH ₃) ₂	CH ₃ CH=CCH ₃ CH ₃	CH ₂ C≡CC=CH ₂ CH ₃	Cl	137	Ia	полимер			выше 350	—	4,57	(16,24)	6,62 5,69	(16,78) (19,30)	4,8	45
II	(C ₂ H ₅) ₂	•	•	•	145—147	IIa	(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	H	158—159	54,2	6,20	(17,20)	6,70	(17,40)	11,1	74,8
III	(CH ₃) ₂	CH ₂ C≡CCH ₃	•	Br	85—87	IIIa	(CH ₃) ₂	•	•	152—153	78,1	5,20	31,05	5,69	31,20	3,5	—
IV	(C ₂ H ₅) ₂	•	•	•	122—123	IVa	(C ₂ H ₅) ₂	•	•	161—162	81,5	4,70	27,50	1,90	27,90	1,8	—
V	(CH ₃) ₂	CH ₂ $\overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CHCH}_3$	CH ₂ C≡CCH=CH ₂	•	**	Va	(CH ₃) ₂	H	•	158—160	30	5,64	32,85	5,79	33,05	13,5	75
VI	•	•	CH ₂ C≡CC ₆ H ₅	•	141—142	VIa	•		•	192—193	68,1	—	—	—	—	18,28	74,1
VII	•	CH ₂ CH—CHCH ₃ Cl Cl	•	•	156—158	VIIa	•	•	H	192—193	76,0	4,71	27,35	4,76	27,21	7,5	87
VIII*	(CH ₃) ₂	CH ₂ CH=CCH ₃ CH ₃	CH ₂ C≡CCH=CH ₂	Cl	**	VIIIa	•	H	•	184—185	72,0	—	—	—	—	11,0	84,0
IX*	(C ₂ H ₅) ₂	•	•	•	**	IXa	(C ₂ H ₅) ₂	•	•	**	25,0	—	—	—	—	17,4	84,2
X*	(CH ₃) ₂	•	CH ₂ C≡CC ₆ H ₅	•	132—133	Xa	•		•	233—235	74,0	—	—	—	—	24,0	86

* Приводятся из статей [2, 3] для сравнения. ** Т. пл. не определена из-за гигроскопичности.

Результаты взаимодействия солей VI и XI с водной щелочью приведены в табл. 2, согласно которой по скорости образования ионного хлора соль XI в аналогичных условиях заметно уступает соли VI.

Таблица 2

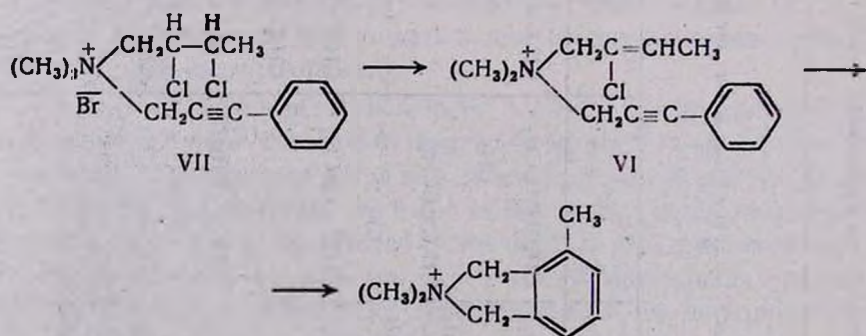
Скорость образования ионов хлора при взаимодействии с водной щелочью бромистых солей диметил(2-хлор-2-бутенил)(3-фенилпропаргил)аммония (VI) и диметил(2-хлор-2-бутенил)-(2-бутинил)аммония (XI)

Продолжительность нагревания при 40°	Скорость образования ионов хлора, %	
	соль VI	соль XI
5	15,4	9,1
10	27,2	16,7
15	37,7	22,8
30	49,5	29,9
45	65,8	40,2

Полученные результаты свидетельствуют в пользу того, что 2-хлор-2-бутенильная группа может участвовать в циклизации и в качестве группы аллильного типа.

На основании полученных данных пока трудно дать количественную характеристику соотношения направлений реакции (а) и (б).

Далее нами показано, что в качестве потенциальной β, γ -непредельной группы в циклизацию может быть вовлечена 2,3-дихлорбутильная группа. В результате дегидрохлорирования триалкил(2,3-дихлорбутил)аммония образуется соль триалкил(2-хлор-2-бутенил)аммония [4]. Надо полагать, что циклизация бромистого диметил(2,3-дихлорбутил)(3-фенилпропаргил)аммония (VII) также происходит через промежуточное образование соли с 2-хлор-2-бутенильной группой (VI).



Синтез исходных солей I—IV осуществлен взаимодействием диалкил(3-изопропенилпропаргил)аминов с 1,3-дихлор-2-бутеном или 1-бром-2-бутином. Соли V—VII получены взаимодействием диметил(2-хлор-2-

бутенил)- или диметил(2,3-дихлорбутил)аминов с соответствующими алкилгалогенидами.

Экспериментальная часть

Реакция циклизации. В колбу, снабженную нисходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником, промывалкой (содержащими титрованный раствор кислоты) и газометром, помещался водный раствор испытуемой соли и основания. Реакционная смесь оставлялась на определенное время при комнатной температуре или нагревалась на водяной бане. Для удаления побочных продуктов реакции смесь экстрагировалась эфиром. В водном слое определялось количество образовавшегося ионного галоида. Водный слой нейтрализовался, выпаривался досуха. Продукт циклизации извлекался абс. спиртом и перекристаллизовывался из смеси спирта с ацетоном. Эфирный экстракт реакционной смеси добавлялся к содержимому приемника и промывалок. Обратным титрованием кислоты определялось количество амина, образовавшегося в результате расщепления соли.

Взаимодействие хлористого диметил(3-хлор-2-бутенил)(3-изопропенилпропаргил)аммония (I) с водной щелочью. Раствор 1,24 г соли I в 2 мл воды и 3,4 мл 4,5 н едкого кали нагревался в течение 20 час. при 40°. После соответствующей обработки выделено 0,8 г кристаллического вещества, чернеющего, начиная с 262°, и не плавящегося до 350°. В ИК и УФ спектрах отсутствуют характерные поглощения как исходной, так и циклической соли.

В водном слое установлено образование 0,45 г-ат ионного галоида на 1 моль взятой соли.

Все остальные опыты проведены аналогично этому.

Циклизация хлористого диэтил(3-хлор-2-бутенил)(3-изопропенилпропаргил)аммония (II). Из 1,38 г соли II в 2 мл воды и 3,4 мл 4,5 н раствора едкого кали получено 0,000654 моля (11,1 %) амина с т. пл. пикрата 118°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диэтил(3-изопропенилпропаргил)амина, и 0,65 г (54,2 %) хлористого 2,2-диэтил-4,6-диметилизоиндолина с т. пл. 158—160°. Найдено %: N 6,20; $\overline{\text{Cl}}$ 17,20. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{NCl}$. Вычислено %: N 6,70; $\overline{\text{Cl}}$ 17,40. ИК спектр, см^{-1} : 1600, 690. УФ спектр: 265 нм.

В водном слое наблюдалось образование 0,748 г-ат ионного хлора на 1 моль взятой соли.

Циклизация бромистого диметил(2-бутинил)(3-изопропенилпропаргил)аммония (III). Из 2,56 г соли III в 4 мл воды и 0,74 мл 4,5 н раствора едкого кали получено 0,00035 моля (3,5 %) амина и 2 г (78,1 %) бромистого 2,2,4,6-тетраметилизоиндолина с т. пл. 152—153°. Найдено %: N 5,20; $\overline{\text{Br}}$ 31,05. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NBr}$. Вычислено %: N 5,60; $\overline{\text{Br}}$ 31,20. ИК спектр, см^{-1} : 1600, 700. УФ спектр: 265 нм.

Циклизация бромистого диэтил(2-бутирил)(изопропенилпропаргил)-аммония (IV). Из 2,84 г соли IV в 4 мл воды и 0,74 мл 4,5 н раствора едкого кали получено 0,0001794 моля (1,8 %) амина и 2,4 г (84,5 %) бромистого 2,2-диэтил-4,6-диметилизоиндолина с т. пл. 161—162°. Найденно %: N 4,70; Br 27,50. $C_{14}H_{22}NBr$. Вычислено %: N 4,90; Br 27,90. ИК спектр, cm^{-1} : 1600, 760. УФ спектр: 265 нм.

Циклизация бромистого диметил(2-хлор-2-бутирил)(3-винилпропаргил)аммония (V). Из 2,8 г соли V в 4 мл воды и 7 мл 3,7 н раствора едкого кали получено 0,00135 молей (13,5 %) амина с т. пл. пикрата 87°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметил(3-винилпропаргил)амин, и 0,73 г (30 %) бромистого 2,2,4-триметилизоиндолина с т. пл. 158—160°, не дающего депрессии температуры плавления с известным образцом [2].

В водном слое установлено образование 0,75 г-ат ионного хлора на 1 моль взятой соли.

Циклизация бромистого диметил(2-хлор-2-бутирил)(3-фенилпропаргил)аммония (VI). Из 3 г соли VI в 19 мл воды и 3 мл 6,2 н раствора едкого кали получено 0,001664 моля (18,28 %) амина с т. пл. пикрата 115—116°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметил(3-фенилпропаргил)амин, и 1,8 г (68,1 %) бромистого 2,2,4-триметил-5,6-бензизоиндолина с т. пл. 192—193°, который не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом [2].

Циклизация бромистого диметил(2,3-дихлорбутил)(3-фенилпропаргил)аммония (VII). Из 2 г соли VII в 12 мл воды, 4 мл спирта и 3 мл 6 н раствора едкого кали получено 0,0004085 моля (7,5 %) амина с т. пл. пикрата 115—116°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметил(3-фенилпропаргил)амин, и 1,2 г (76 %) бромистого 2,2,4-триметил-5,6-бензизоиндолина с т. пл. 192—193°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с пикратом продукта циклизации из предыдущего опыта и с известным образцом [2].

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CIV. ՑԻԿԼԱՑՄԱՆ ԴԵՄԱՑԻԱ

Ս. Տ. ՔՈԶԱՐՅԱՆ, Զ. Վ. ԴԻՐԳՈՐՅԱՆ, Տ. Լ. ԴԱԶԻՆԱ, Ո. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ներկա հաղորդումը նվիրված է շորրորդային ամոնիումային աղերի ցիկլացմանը, որոնք ենինային խմբերի հետ մեկտեղ պարունակում են 2-բութինիլ, 3-քլոր-2-բութենիլ կամ 2-քլոր-2-բութենիլ խմբեր, Արդյունքները բերված են 1 աղյուսակում, Ինչպես երևում է նրանից, I աղը քրային հիմքի ազդեցության տակ ենթարկվում է պոլիմերացման, իսկ նրա դիէթիլ անալոգը նույն պայմաններում առաջացնում է ցիկլիկ պրոդուկտ 54% ելքով, Նրբ 3-իզոպրոպենիլպրոպարգիլ խումբը գուցակցված է բութենիլ խմբի հետ, ապա

և դիմեթիլ (III), դիթիլ (IV) առաջնությունները նույնպես բարձր ելքերով բերում են ցիկլիկ պրոդուկտների գոյացմանը: Ցույց են տրվել, որ երբ 2-բուտ-2-բութենիլ խումբը դուրսացված է 3-վինիլպրոպարգիլ խմբի հետ (V), ապա ցիկլիկ պրոդուկտները ստացվում են ցածր ելքով (30%): Իսկ եթե այդ խումբը դուրսացված է 3-ֆենիլպրոպարգիլ խմբի հետ, ապա ցիկլիկ պրոդուկտի ելքը բարձրանում է մինչև 68%: Ցույց է տրված, որ բարձր ելքով ցիկլացման է ենթարկվում նաև VII աղը:

Ուսումնասիրվել են նաև VI և XI աղերի դեհիդրոբուրացման ռեակցիաների արագությունները: Արդյունքները բերված են II աղյուսակում: Բերված տվյալների համաձայն, XI աղի դեհիդրոբուրացման ռեակցիան ի տարբերություն VI աղի դնում է անհամեմատ արագ: Այնուհետև ստացված տվյալները հաստատում են, որ VI աղը կարող է մասնակցել ցիկլացման ռեակցիային, որպես ալիլային տիպի խումբ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CIV. THE CYCLIZATION REACTION

S. T. KOCHARIAN, J. V. GRIGORIAN, T. L. RAZINA, V. S. VOSKANIAN
and A. T. BABAYAN

The cyclization of ammonium salts containing 2-butyryl, 3-chloro-2-butenyl or 2-chloro-2-butenyl groups together with 3-alkenyl(aryl) propargylic ones. The ability of the former to participate directly in the cyclization with subsequent dehydrochlorination of the cyclization product has been confirmed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, С. Т. Кочарян, П. С. Чобанян, Т. А. Азизян, ДАН Арм. ССР, 51, 227 (1970).
2. А. Т. Бабалян, С. Т. Кочарян, Дж. В. Григорян, П. С. Чобанян, ЖОрХ, 7, 2253 (1971).
3. А. Т. Бабалян, С. Т. Кочарян, Дж. В. Григорян, Т. Л. Разина, В. С. Восканян, ДАН Арм. ССР (в печати)