

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И
 АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СИ. ОБРАЗОВАНИЕ СОЛЕЙ ДИГИДРО- и ТЕТРАГИДРОИЗОИНДОЛИНИЯ
 В РЕЗУЛЬТАТЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ

А. Т. БАБАЯН, К. Ц. ТАГМАЗЯН и Г. О. ТОРОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 VII 1973

Установлено, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с 2,4-пентадиенильной группой замещенную группу аллильного или пропаргильного типа, почти количественно подвергаются внутримолекулярной термической циклизации.

Показана возможность участия во внутримолекулярной циклизации в качестве β,γ-непредельной группы цианметильной, ацетонильной и карбметоксиметильной групп.

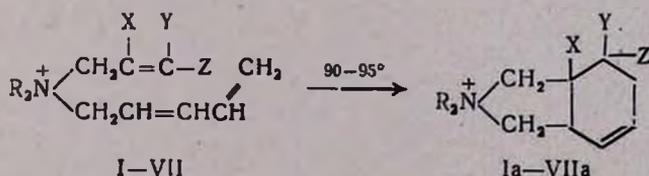
Табл. 3, библи. ссылок 2.

Нами сообщалось, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с 2,4-пентадиенильной группой аллильную или пропаргильную, при продолжительном нагревании их диметилформамидных растворов циклизуются с образованием солей ди- и тетрагидроизоиндолиния [1,2].

Настоящее сообщение посвящено циклизации аммониевых солей, содержащих наряду с 2,4-пентадиенильной группой замещенную аллильную (I—VII), пропаргильную (VIII, IX), цианметильную (X), ацетонильную (XI) или карбметоксиметильную (XII). Данные относительно названных солей приведены в табл. 1.

Все указанные соли в результате продолжительного нагревания их диметилформамидных растворов на кипящей водяной бане подвергаются внутримолекулярной циклизации с высокими выходами (табл. 2).

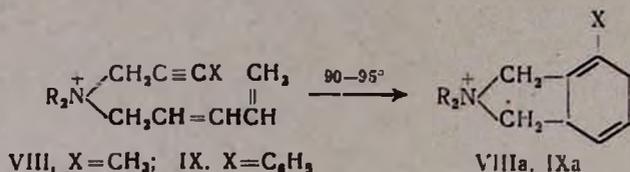
В результате циклизации солей I—VII, содержащих замещенную аллильную группу, образуются соответствующие 2,2-диалкилтетрагидроизоиндолиниевые соли Ia—VIIa:



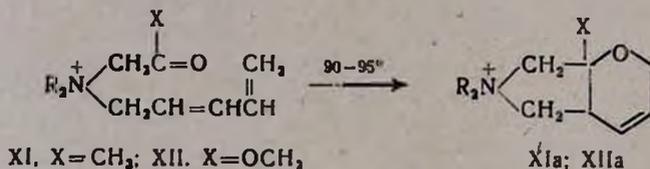
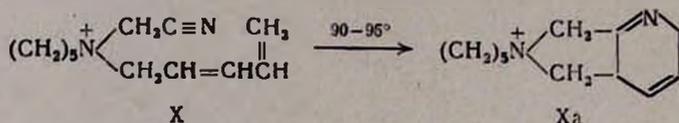
I—III, X=CH₃, Y=Z=H; IV X=Y=H, Z=CH₃; V, X=H, Y=Z=CH₃;

VI, X=Y=H, Z=CH₂CH₂OCH₃; VII, X=Y=H, Z=C₆H₅

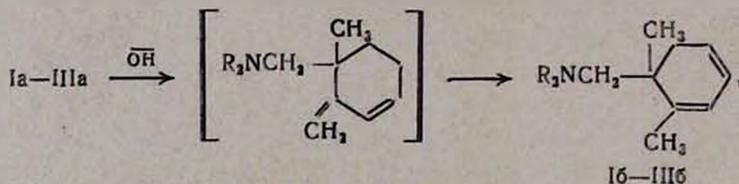
Из солей VIII и IX, содержащих замещенную пропаргильную группу, образуются 2,2-диалкил-4-метил(фенил)-5,7- α -дигидроиндолиновые соли (VIIIa и IXa):



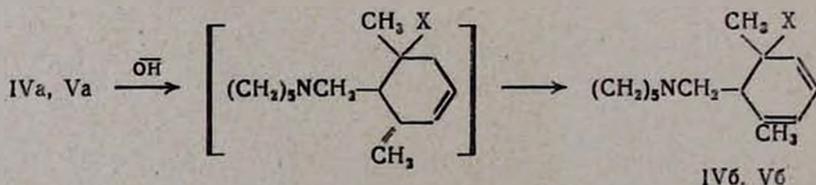
С высокими выходами циклизируются также соли X и XII:



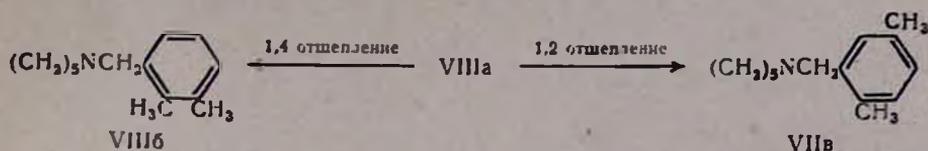
Индивидуальность продуктов циклизации подтверждена ТСХ, состав и строение—элементным, ИК и УФ спектральными анализами. В УФ спектрах исходных солей имеется характерный максимум 2,4-пентадиенильной группы при 225 м μ , отсутствующий в продукте циклизации. Строение солей Ia—Va, VIIIa и Xa подтверждено и их водно-щелочным расщеплением, приведшим в случае Ia—IIIa к образованию 1-диалкиламинометил-1,2-диметил-2,4-циклогексадиенов (Iб—IIIб):



в случае IVa и Va—к 1-пиперидинометил-2,6(2,6,6)-ди(три)метил-2,4-циклогексадиену (IVб и Vб):

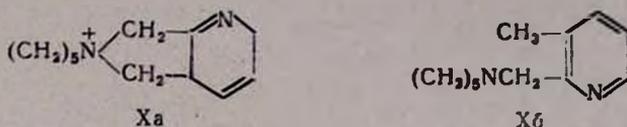


В результате водно-щелочного расщепления VIIIa можно было ожидать образование двух изомерных бензилпиперидинов:



Образуется лишь продукт 1,4-отщепления—N-(2,3-диметилбензил)-пиперидин; пикрат, т. пл. 166—168°; не дает депрессии т. пл. с известным образцом.

В результате водно-щелочного расщепления Ха образуется α-пиперидинометил-β-метилпирдин (Хб):



Данные приведены в табл. 3.

Экспериментальная часть

Хроматографирование аммониевых солей проводили на «Силуфол-UV-254», растворитель—бутиловый спирт: этиловый спирт: вода: уксусная кислота, 10:7:3:1, хроматографирование аминов—на нейтральной окиси алюминия, растворитель—бензол: эфир, 5:1; ГЖХ—на «Цвет-4» (колонка-апиезон 10%, твин 10% на целите, температура в колонке 180—200°, скорость N_2 60 мл/мин).

Четвертичные аммониевые соли I—XII получены смешением эквимолярных количеств N,N-диалкил-2,4-пентадениламина и соответствующего аллильного или пропаргильного галогенида в эфир-ацетонитрильной среде (табл. 1).

Циклизация солей I—XII. Диметилформамидный раствор соли I—XII нагревался на кипящей водяной бане. О конце реакции судили по ИК и УФ спектрам и по ТСХ. После удаления растворителя в вакууме остаток растворяется в абс. спирте и осаждается эфиром. Данные приведены в табл. 2.

Щелочное расщепление солей Ia—Va, VIIIa, Ха. Смесь испытуемой соли с 2-кратным мольным количеством 20% водного раствора едкого кали нагревалась в колбе с нисходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником и промывалкой, содержащими титрованный раствор соляной кислоты. По окончании расщепления обратным титрованием соединенных солянокислых растворов определялось общее количество амина. Подщелачиванием и экстрагированием эфиром извлекались свободные амины. После удаления эфира остаток подвергался разгонке. Строение полученных продуктов подтверждено ИК спектральным анализом, состав—элементным анализом, индивидуальность—ГЖХ и ТСХ.

Данные приведены в табл. 3.

Таблица 1

Четвертичные аммониевые соли I—XII

| Соли | $R_2N^+ \begin{cases} CH_2X \\ CH_2CH=CH-CH=CH_2 \end{cases}$ | | Выход, % | Т. пл., °C | R _f | Молекулярная формула | Анализ, % | | | | ИК спектр, см ⁻¹ | | | УФ спектр, λ _{макс.} , м.м |
|------|---|---|----------|------------|----------------|---|-----------|---------|-----------|---------|---|---------------------|---------------------|-------------------------------------|
| | R ₂ | X | | | | | найдено | | вычислено | | CH ₂ CH=CH CH=CH ₂ | CH ₂ C=C | CH ₂ C≡C | |
| | | | | | | | N | Cl (Br) | N | Cl (Br) | | | | |
| I | (CH ₃) ₂ | C(CH ₃)=CH ₂ | 88 | 103—105 | 0,23 | C ₁₁ H ₂₀ ClN | 6,82 | 17,60 | 6,95 | 17,61 | 890, 1600, 1635, 3080 | 980, 1640, 3090 | — | 225 |
| II | (C ₂ H ₅) ₂ | . | 90 | — | 0,25 | C ₁₃ H ₂₄ ClN | 6,51 | 15,12 | 6,67 | 15,40 | 880, 1595, 1630, 3075 | 970, 1640, 3095 | — | 225 |
| III | (CH ₃) ₃ | . | 90 | 108—110 | 0,38 | C ₁₄ H ₂₄ ClN | 5,81 | 14,30 | 5,80 | 14,70 | 880, 1600, 1635, 3080 | 970, 1645, 3100 | — | 225 |
| IV | . | CH=CHCH ₃ | 90 | 136—139 | 0,73 | C ₁₄ H ₂₄ ClN | 5,78 | 14,83 | 5,80 | 14,70 | 800, 1600, 1635, 3090 | 1640, 3015 | — | 225 |
| V | . | CH=C(CH ₃) ₂ | 95 | 108—110 | 0,27 | C ₁₅ H ₂₀ ClN | 5,05 | 13,45 | 5,48 | 13,90 | 890, 1605, 1630, 3090 | 1645, 3015 | — | 225 |
| VI | . | CH=CHCH ₂ CH ₂ OCH ₃ | 65 | — | 0,30 | C ₁₆ H ₂₈ ClNO | 4,60 | 12,10 | 4,90 | 12,43 | 890, 1600, 1630, 3090 | 1640, 3010 | — | 225 |
| VII | . | CH≡CHC ₆ H ₅ | 90 | 78—80 | 0,37 | C ₁₉ H ₂₀ BrN | 4,07 | (23,14) | 4,02 | (22,99) | 890, 1600, 1625, 3085 | — | — | 225 255 |
| VIII | . | C≡CCH ₃ | 90 | 69—70 | 0,60 | C ₁₄ H ₂₃ BrN | 5,10 | (28,29) | 4,93 | (28,17) | 880, 1605, 1630, 3090 | — | 2250 | 225 |
| IX | . | C≡CC ₆ H ₅ | 95 | 85—86 | 0,50 | C ₁₉ H ₂₄ BrN | 4,16 | (23,36) | 4,05 | (23,12) | 880, 1600, 1635, 3085 | — | 2263 | 255 |
| X | . | C≡N | 90 | 115—116 | 0,46 | C ₁₂ H ₁₉ ClN ₂ | 12,56 | 15,48 | 12,47 | 15,81 | 885, 1600, 1630, 3085 | — | 2250 | 225 |
| XI | .. | OCCH ₃ | 90 | 99—101 | 0,63 | C ₁₃ H ₂₃ BrNO | 4,94 | (27,72) | 4,86 | (27,78) | 898, 1618, 1616, 3100 | 1730 | — | 225 |
| XII | (C ₂ H ₅) ₂ | COOCH ₃ | 75 | 103—105 | 0,40 | C ₁₃ H ₂₂ ClNO ₂ | 5,42 | 14,10 | 5,66 | 14,34 | 890, 1605, 1630, 3090 | 1725 | — | 225 |

Продукты циклизации солей I—XII

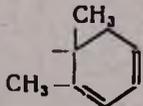
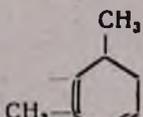
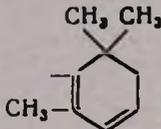
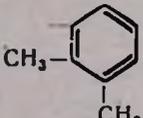
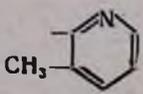
| Исходная соль | Продукт циклизации | $R_2N^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} Y$ | | Выход, % | Т. пл., °C | R _f | Молекулярная формула | Анализ, % | | | | ИК спектр, см ⁻¹ | | УФ спектр, λ _{max} , нм |
|---------------|--------------------|---|---|----------|-----------------|----------------|--------------------------------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------------------------|----|----------------------------------|
| | | R ₂ | Y | | | | | найдено | | вычислено | | | | |
| | | | | | | | | N | Cl (Br) | N | Cl (Br) | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| I | Ia | (CH ₃) ₂ | | 85 | 350 (обугл.) | 0,52 | C ₁₁ H ₂₀ ClN | 7,05 | 17,63 | 6,95 | 17,61 | 1640, 3010 | — | — |
| II | IIa | (C ₂ H ₅) ₂ | " | 90 | — | 0,33 | C ₁₃ H ₂₄ ClN | 5,66 | 16,00 | 6,07 | 15,40 | 1645, 3015 | — | — |
| III | IIIa | (CH ₃) ₃ | " | 90 | 138—140 | 0,25 | C ₁₄ H ₂₄ ClN | 5,81 | 14,30 | 5,80 | 14,70 | 1635, 3010 | — | — |
| IV | IVa | " | | 90 | 130—106 | 0,30 | C ₁₄ H ₂₄ ClN | 6,14 | 14,80 | 5,80 | 14,70 | 1640, 3015 | — | — |
| V | Va | " | | 90 | — | 0,40 | C ₁₅ H ₂₆ ClN | 5,40 | 13,85 | 5,48 | 13,90 | 1645, 3020 | — | — |
| VI | VIa | " | | 80 | — | 0,43 | C ₁₆ H ₂₆ ClNO | 4,55 | 11,90 | 4,90 | 12,13 | 1635, 3030 | — | — |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|------|-------|----------------------------|---|----|---------------|------|
| VII | VIIa | $(\text{CH}_2)_5$ | | 90 | 168—170 | 0,30 |
| VIII | VIIIa | " | | 85 | 98—100 | 0,76 |
| IX | IXa | " | | 90 | 132—133 | 0,33 |
| X | Xa | " | | 90 | — | 0,34 |
| XI | XIa | " | | 90 | — | 0,71 |
| XII | XIIa | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | | 90 | 160 обугл. | 0,26 |

Продолжение таблицы 2

| 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|----------------------|-------|---------|-------|---------|------------|------------|-----|
| $C_{10}H_{20}BrN$ | 4,24 | (23,30) | 4,02 | (22,99) | 1740, 3025 | — | 255 |
| $C_{14}H_{22}BrN$ | 4,63 | (28,30) | 14,93 | (28,17) | — | 1655, 3015 | — |
| $C_{10}H_{24}BrN$ | 3,95 | (23,44) | 4,05 | (23,12) | — | 1650, 3020 | 255 |
| $C_{12}H_{18}ClN_2$ | 12,88 | 15,52 | 12,47 | 15,81 | — | 1655, 3020 | — |
| $C_{12}H_{22}BrNO$ | 5,11 | (27,90) | 4,86 | (27,78) | 1650, 3030 | — | — |
| $C_{12}H_{22}ClNO_2$ | 5,18 | 14,02 | 5,66 | 14,34 | 1645, 3015 | — | — |

Продукты водно-щелочного расщепления солей Ia—Va, VIIIa, Xa

| Соли | Продукт расщепления | R ₂ N—CH ₂ —Z | | Выход, % | Т. кип., °C/ммл | R _f | n _D ²⁰ | d ₄ ²⁰ | Молекулярная формула | N, % | | П и к р а т | | | |
|-------|---------------------|---|---|----------|-----------------|----------------|------------------------------|------------------------------|--|---------|-----------|-------------|---|--------|-------|
| | | R ₂ | Z | | | | | | | найдено | вычислено | Т. пл., °C | Молекулярная формула | N, % | |
| | | | | | | | | | | | най- | вычис- | | | |
| | | | | | | | | | | | дено | лено | най- | вычис- | |
| | | | | | | | | | | | лено | | | | |
| Ia | I6 | (CH ₃) ₂ |  | 66 | 88—90/7 | 0,78 | 1,4901 | 0,8777 | C ₁₁ H ₁₉ N | 8,61 | 8,48 | 120—122 | C ₁₇ H ₂₂ N ₄ O ₇ | 14,12 | 14,21 |
| IIa | II6 | (C ₂ H ₅) ₂ | . | 74 | 64—65/4 | 0,70 | 1,4909 | 0,8688 | C ₁₃ H ₂₃ N | 7,60 | 7,25 | 158—160 | C ₁₉ H ₂₆ N ₄ O ₇ | 13,41 | 13,20 |
| IIIa | III6 | (CH ₃) ₃ | . | 65 | 80—81/11 | 0,85 | 1,5128 | 0,9202 | C ₁₄ H ₂₃ N | 6,52 | 6,83 | 108—110 | C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₇ | 12,48 | 12,90 |
| IVa | IV6 | . |  | 60 | 82—85/3 | 0,82 | 1,5054 | 0,9340 | C ₁₄ H ₂₃ N | 7,12 | 6,83 | 164—165 | C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₇ | 12,58 | 12,90 |
| Va | V6 | . |  | 67 | 78—80/4 | 0,24 | 1,4879 | — | C ₁₃ H ₂₃ N | 6,02 | 6,39 | 113—115 | C ₂₁ H ₂₈ N ₄ O ₇ | — | — |
| VIIIa | VIII6 | . |  | 75 | 114—116/5 | 0,60 | 1,5282 | 0,9557 | C ₁₄ H ₂₁ N | 6,76 | 6,90 | 166—168 | C ₂₀ H ₂₄ N ₄ O ₇ | 13,38 | 12,96 |
| Xa | X6 | . |  | 68 | 122—124/6 | — | 1,5230 | 0,9839 | C ₁₃ H ₁₈ N ₂ | 14,82 | 14,73 | 165—166 | C ₁₈ H ₂₁ N ₅ O ₇ | 15,80 | 16,67 |

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՑԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CI. ՆԵՐՄՈՒԵԿՈՒԱՑԻՆ ՕՂԱԿԱՎՈՐՄԱՄԲ ԴԻԶԻԴՐՈՒՄ ԵՎ ՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՒԹՅՈՒՆԴՈՒՆՈՒՄԱՑԻՆ
ԱՂԵՐԻ ԳՈՏԱՑՈՒՄ

Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Կ. Ծ. ԹԱՀՄԱԶՅԱՆ և Գ. Ն. ԹՈՐՈՍՅԱՆ

Հայտնի է, որ 2,4-պենտադիենիլ խմբի հետ միաժամանակ ալիլային և պրոպարգիլային խմբեր պարունակող շորրորդային ամոնիումային աղերը ենթարկվում են ներմոլեկուլային ջերմային օդակազույացման, առաջացնելով դիհիդրո- և տետրահիդրոիզոինդոլինային աղեր:

Ներկա հետազոտությունը նվիրված է շորրորդային ամոնիումային աղերում 2,4-պենտադիենիլ խմբի հետ միաժամանակ տեղակալված ալիլային և պրոպարգիլային տիպի խմբեր պարունակող միացությունների նույն ռեակցիայի ուսումնասիրությանը:

Ցույց է տրված, որ միացությունները օդակ են գոյացնում համարյա քանակական ելքերով և որ այդ ներմոլեկուլային ռեակցիայում դիննոֆիլի դերում կարող են հանդես գալ ցիանմեթիլ-, ալդեհիդ- և կարբոքսիմեթիլային խմբերը:

STUDIES IN THE AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CI. DIHYDRO- AND TETRAHYDROISOINDOLINIUM SALTS FORMED
BY INTERMOLECULAR CYCLIZATION

A. T. BABAYAN, K. Ts. TAHMAZIAN and G. H. TOROSSIAN

It has been established that quortery ammonium salts, containing 2,4-pentadienyl and substituted allylic or propargylic groups underwent intramolecular thermic cyclization and formed almost with quantitative yields, dihydro- and tetrahydroisoindolinium salts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. T. Babayan, K. Ts. Tahmazian, G. O. Torosyan, Арм. хім. ж., 24, 1077 (1971).
2. A. T. Babayan, K. Ts. Tahmazian, G. O. Torosyan, ЖОрХ, 8, 1156 (1973).