

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СИНТЕЗ 2,2-ДИАЛКИЛ-4,4- α -ДИГИДРОИЗОИНДОЛИНИЕВЫХ СОЛЕЙ

К. Ц. ТАГМАЗЯН, Л. П. ҚАРАПЕТЯН, А. С. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЫН
и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

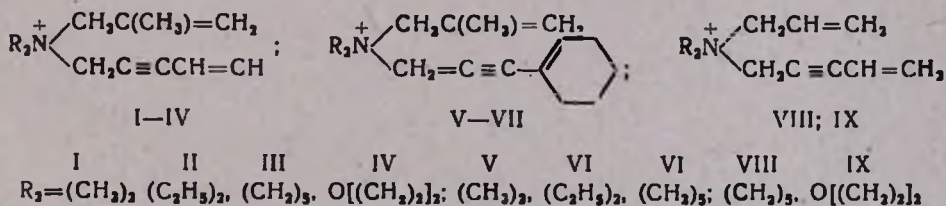
Поступило 30 VII 1973

Катализируемой основаниями внутримолекулярной циклизацией синтезирован ряд 2,2-диалкил-4,4- α -дигидроизоиндоллиновых солей.

Табл. 2, библи. ссылок 2.

Ранее нами было показано, что в результате водно-щелочного расщепления N,N-диметилметаллил (3-винил или изопропенил)пропартил-аммониевых солей образуются N,N-диалкилбензиламины, ароматические углеводороды, вторичные амины и муравьиный альдегид. Была предложена схема реакции, включающая промежуточное образование дигидроизоиндолиниевой соли и последующее ее расщепление [1]. Далее было установлено, что в мягких условиях, исключающих возможность расщепления продукта циклизации, последний можно выделить с высоким выходом [2].

Настоящее сообщение посвящено распространению катализируемой основанием внутримолекулярной циклизации на новые соединения.



Данные относительно синтезированных солей I—IX приведены в табл. 1. В результате взаимодействия указанных солей с каталитическим количеством водной щелочи образуются продукты циклизации Ia—IXa с высокими выходами.

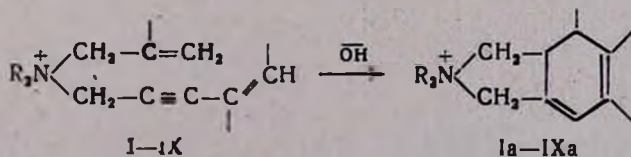
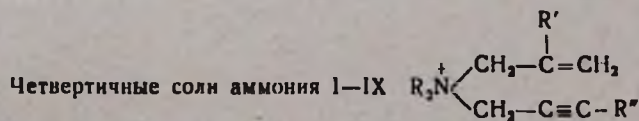


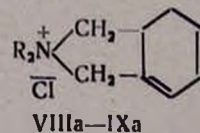
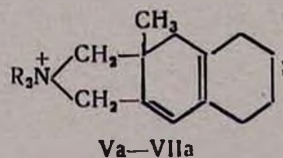
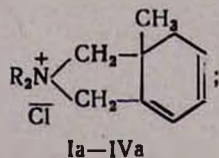
Таблица 1



Соединение	R ₃	R'	R''	R _f	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, см ⁻¹		УФ спектр, λ _{max} , м.μ
							N	Cl	N	Cl	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -C=CH_2 \end{array}$	$-C \equiv C - C = C -$ 	
I	(CH ₃) ₃	CH ₃	CH=CH ₂	0,38	45—46	C ₁₁ H ₁₈ ClN	7,21	17,55	7,01	17,79	880, 1640, 3090	980, 1610, 2245, 3020	220
II	(C ₂ H ₅) ₃	CH ₃	CH=CH ₂	0,37	66	C ₁₃ H ₂₂ ClN	6,41	15,78	6,15	15,60	890, 1645, 3085	1615, 2250, 3015, 985	220
III	(CH ₃) ₃	CH ₃	CH=CH ₂	0,61	127	C ₁₄ H ₂₂ ClN	5,72	15,14	5,84	14,82	880, 1645, 3090	980, 1610, 2260, 3016	220
IV	O[(CH ₃) ₃] ₂	CH ₃	CH=CH ₂	0,63	130	C ₁₃ H ₂₀ ClNO	5,40	14,26	5,79	14,69	890, 1640, 3090	975, 1600, 2260, 3015	220
V	(CH ₃) ₃	CH ₃		0,48	118—119	C ₁₅ H ₂₄ ClN	5,85	13,62	5,52	14,00	880, 1645, 3090	990, 1615, 2245, 3015	220
VI	(C ₂ H ₅) ₃	CH ₃		0,50	102	C ₁₇ H ₂₈ ClN	5,23	12,44	4,97	12,61	885, 1640, 3090	990, 1610, 2250, 3010	220
VII	(CH ₃) ₃	CH ₃		0,50	115	C ₁₆ H ₂₆ ClN	5,32	12,41	4,77	12,09	890, 1645, 3080	985, 1615, 2250, 3015	220
VIII	(CH ₃) ₃	H	CH=CH ₂	0,61	98	C ₁₃ H ₂₀ ClN	6,43	15,54	6,20	15,74	890, 1660, 3085	990, 1610, 2250, 3010	220
IX	O[(CH ₃) ₃] ₂	H	CH=CH ₂	0,67	78—79	C ₁₃ H ₁₈ ClNO	6,10	15,73	6,15	15,60	885, 1640, 3090	990, 1610, 2210, 3010	220

Таблица 2

Продукты циклизации четвертичных аммониевых солей I—IX, дигидроизоиндолиновые соли



Исходная аммониевая соль	Продукт циклизации	Выход, %	R_f	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, см^{-1} 	УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм
						N	Cl	N	Cl		
I	Ia	85	0,15	204	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{ClN}$	6,83	18,00	7,01	17,79	1600, 1635, 3015	235
II	IIa	90	0,26	110	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{ClN}$	6,03	15,45	6,15	15,60	940, 1605, 1604, 3010	235
III	IIIa	87	0,28	192	$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{ClN}$	6,24	15,45	5,84	14,82	945, 1600, 1640, 3020	235
IV	IVa	90	0,11	175	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{ClNO}$	6,13	14,38	5,79	14,69	940, 1600, 1645, 3015	235
V	Va	90	0,61	188—189	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{ClN}$	5,85	14,35	5,52	14,00	950, 1610, 1640, 3015	235
VI	VIa	90	0,64	160	$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{ClN}$	4,86	12,95	4,97	12,61	1600, 1640, 3020	235
VII	VIIa	95	0,72	186	$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{ClN}$	4,95	12,00	4,77	12,09	1605, 1640, 3020	235
VIII	VIIIa	90	0,15	154—155	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{ClN}$	6,45	15,23	6,20	15,74	935, 1600, 1640, 3020	235
IX	IXa	90	6,01	189—190	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{ClNO}$	15,83	15,83	6,15	15,60	940, 1600, 1640, 3015	235

Данные относительно полученных дигидроизоиндолиниевых солей приведены в табл. 2. Индивидуальность, состав и строение исходных солей I—IX и продуктов их циклизации Ia—IXa доказаны ТСХ, элементным анализом, ИК и УФ спектрами.

Экспериментальная часть

УФ спектры веществ сняты на спектрофотометре СФ-4А при концентрации 10^{-4} — 10^{-5} М в воде. ИК спектры записаны на спектрофотометре UR-10. Хроматографирование аммониевых солей проведено на «Силуфол-UV-254» с использованием системы растворителей: бутиловый спирт—этиловый спирт—уксусная кислота—вода (10:7:4:3).

Четвертичные аммониевые соли I—IX получены взаимодействием эквимольных количеств диалкил-3-алкенилпропаргиламинов и хлористого металла в ацетонитриле. Данные приведены в табл. 1.

Общее описание процесса циклизации

К раствору 0,05 моля испытуемой соли в 8—10 мл воды прибавляется 4—5 мл 2 н раствора едкого кали. Реакция протекает с само-разогреванием. Смесь нагревается на водяной бане 2 часа при 40—50°, затем экстрагируется эфиром. Водный слой нейтрализуется хлористоводородной кислотой, выпаривается досуха, продукт реакции экстрагируется абс. спиртом (табл. 2).

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ԲՆԱԴԱՎԱՌՈՒՄ

СIII. 2,2-ГІАЛІЛІЛ-4,4-α-ГІІІІ-ІРՈՒԶՈՒՆԴՈՒՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Կ. Մ. ԲԱԶՄԱԶՅԱՆ, Լ. Պ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ա. Ս. ՄԵԼԻՔ-ՕԶԱՆԶԱՆՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱՐԱՅԱՆ

Նախկինում ցույց էր տրված, որ մետալիլային խմբի հետ մեկտեղ պենտեն-4-ին -2-իլ խումբ պարունակող շորրորդային ամոնիումային աղերի ջրահիմնային ճեղքումով ստացվում են N,N-դիալկիլբենզիլամիններ, արոմատիկ ածխաջրածիններ, երկրորդային ամիններ և մրջնալոբհիդ:

Առաջարկված սխեմայի համաձայն նախ կատարվում է ելային աղի ներմոլեկուլային օդակազոյացում՝ դիհիդրոդիդրինդոլինիումային աղի առաջացմամբ, ապա՝ վերջինս ճեղքվում է: Ցույց էր տրված, որ ցիկլացված պրոդուկտի ճեղքումը բացառող մեղմ պայմաններում հնարավոր է բարձր ելքերով ստանալ օդակավորված աղը:

Ներկա ուսումնասիրությունը նվիրված է N,N-դիալկիլ-4α-դիհիդրոդիդրինդոլինիումային աղերի սինթեզին: Ցույց է տրված, որ 1—9 աղերը (աղ. 1) ջրային հիմքի կատալիտիկ քանակներին ներկայությամբ ենթարկվում են ներմոլեկուլային օդակազոյացման, բարձր ելքերով առաջացնելով դիհիդրոդիդրինդոլինիումային աղեր (աղ. 2):

STUDIES IN AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CIII. SYNTHESIS OF 2,2-DIALKYL-4,4 α -DIHYDROISOINDOLINIC SALTS

K. Ts. TAHMAZIAN, L. P. KARAPETIAN, A. S. MELIK-OHANJANIAN
and A. T. BABAYAN

The synthesis of 2,2-dialkyl-4,4 α -dihydroisoindolinic salts by means of base-catalysed intermolecular cyclization is described.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Г. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 19, 685 (1966), А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Г. Т. Бабаян, ЖОрХ, 4, 1323 (1968).
2. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабаян, ЖОрХ, 6, 1161 (1970).