

УДК 547.1+547.73+547.3334

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

СИ СИНТЕЗ 2,2-ДИАЛКИЛ-4 α ,4,5,7 α -ТЕТРА- И 5,7 α -ДИГИДРО- -5,7 α -ЭПИТИОИЗОИНДОЛИНИЕВЫХ СОЛЕЙ

К. Ц. ТАГМАЗЯН, Р. С. МКРТЧЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 VII 1973

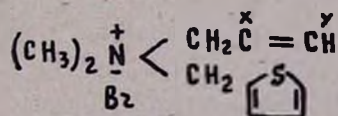
Установлена возможность внутримолекулярной циклизации бромаллилатов и пропаргилатов диметилтениламинов с образованием солей 2,2-диметил-4 α ,4,5,7 α -тетра- и 5,7 α -дигидро-5,7 α -эпителиоизоиндолиния, соответственно.

Табл. 2, библи. ссылок 7.

Четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с фурфурильной группой аллильную или пропаргильную, циклизуются при нагревании их водных растворов с образованием 4 α ,4,5,7 α -тетра- и 5,7 α -дигидро-5,7 α -эпителиоизоиндолиниевых солей [1,2]. Причем соли с аллильной группой имеют скорость циклизации значительно выше, чем соли с пропаргильной. Согласно литературным данным, тиофен не вступает в диеновую конденсацию ни в качестве диена, ни в качестве диенофила [3,4,5]. Алкил- и фенилзамещенные тиофены [6,7] вступают в эту реакцию с трудом.

Можно было надеяться, что благоприятное влияние аммониевого комплекса [2] в сочетании с внутримолекулярностью приведут к положительным результатам и для тиенильной группы.

Настоящая работа посвящена изучению возможности циклизации солей I—V (табл. 1, схема 1).

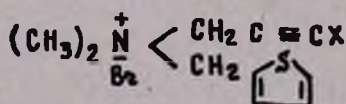


I — III

I, $x = y = H$;

II, $x = CH_3$, $y = H$;

III, $x = H$, $y = C_6H_5$;



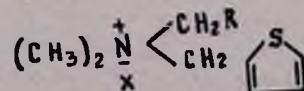
IV, V

IV, $x = H$;

V, $x = CH_3$.

Таблица 1

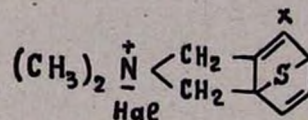
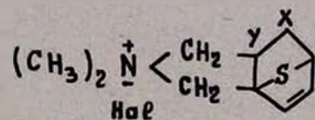
Четвертичные соли аммония I—V



Соединения	R	X	R _f	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Найдено, %			Вычислено %			ИК спектр, см ⁻¹		
						N	Hal	S	N	Hal	S	тиофен	—C=C—	—C≡C—
I	CH=CH ₂	Br	0,721	132—133	C ₁₀ H ₁₀ BrNS	5,42	30,10	12,10	5,34	30,53	12,21	1478, 1526, 1562	940, 990, 1640, 1070,	—
II	C(CH ₃)=CH ₂	Cl	0,244	175—176	C ₁₁ H ₁₀ ClNS	6,20	11,21	13,75	6,05	11,01	13,86	1450, 1528, 1560	980, 1640, 3090	—
III	CH=CHC ₆ H ₅	Br	0,255	162—163	C ₁₁ H ₁₀ BrNS	4,38	23,60	9,47	4,14	23,66	9,46	1410, 1460, 1530, 3120	1640, 3015	—
IV	C≡CH	Br	0,700	145—146	C ₁₀ H ₁₄ BrNS	5,59	31,0	12,17	5,38	30,76	12,30	1468, 3150	—	2127, 3370
V	C≡CCH ₃	Br	0,656	149—150	C ₁₁ H ₁₀ BrNS	5,52	28,92	11,52	5,66	29,2	11,68	1445, 1480, 1530, 3100	—	2250

Таблица 2

Продукты циклизации четвертичных аммониевых солей I—V в тетра- и ди-5,7а-гидро-5,7а-эпитионзониндолинновые соли Ia—IIIa; IVa, Va



Соединение	Продол. нагревания, час	Продукты циклизации	X	Y	Выход, %	R _f	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, см ⁻¹
									N	Hal	S	N	Hal	S	
I	80	Ia	H	H	90	0,625	185—186	C ₁₀ H ₁₀ BrNS	5,60	30,90	12,02	5,34	30,53	12,21	1640, 3010
II	100	IIa	H	CH ₃	85	0,580	*	C ₁₁ H ₁₀ ClNS	5,96	11,10	14,25	6,05	11,01	13,86	1645, 3010
III	100	IIIa	C ₆ H ₅	H	90	0,555	*	C ₁₆ H ₂₀ BrNS	4,56	23,78	9,52	4,14	23,66	9,46	1650, 3015
IV	120	IVa	H	—	85	0,590	321—322	C ₁₀ H ₁₄ BrNS	5,45	30,61	12,06	5,38	30,76	12,30	1650, 3015
V	150	Va	CH ₃	—	85	0,680	>350	C ₁₁ H ₁₆ BrNS	5,41	28,90	11,47	5,66	29,20	11,68	1645, 3010

* Гигроскопично.

** Не плавясь, обугливается.

Дегидратация солей Ia, IIIa в соответствующие соли 2,2-диметилизоиндолиния

Раствор солей Ia и IIIa в уксусной кислоте, содержащий 3% раствор бромистого водорода, нагревался в колбе с обратным холодильником 6 час. при 60°. Затем растворитель удалялся, остаток тщательно промывался эфиром и сушился. Состав и строение продуктов дегидратации подтверждены элементным анализом и отсутствием депрессии т. пл. в смеси с известными образцами [2].

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱԿԱՆ ԱՂԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CII. 2,2-ԴԻԱԿԻԼ-4 α ,4,5,7 α -ՏԵՏՐԱ- ԵՎ 5,7 α -ԴԻՀԻԴՐՈ-5,7 α -
ԷՊԻԹԻՈԻՏՈԻՆԴՈԼԻՆԻՍՄԱԿԱՆ ԱՂԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Կ. Մ. ԹԱՀՄԱԶՅԱՆ, Ռ. Ս. ՄԿՐՏՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ներկա աշխատանքը նվիրված է թրենիլային խմբի հետ մեկտեղ ալիլային կամ պրոպարգիլային տիպի խմբեր պարունակող ամոնիումական աղերի ներմուծկուլային ցիկլացմանը, Յույց է տրված, որ I—V աղերի դիմեթիլֆորմամիդային լուծույթների տաքացումը (140°) հանգեցնում է 2,2-դիմեթիլդի- և տետրահիդրո-5,7 α -էպիթրիդոլինոլինիումական աղերի առաջացման (Ia—Va) (աղ. 2), Հաստատված է, որ ալիլային տիպի խումբ պարունակող ամոնիումական աղերի (I—III) ցիկլացման արագությունը գերազանցում է պրոպարգիլային խումբ պարունակող աղերի (IV, V) ցիկլացման արագությունը: Պարզվել է, որ ալիլային կամ պրոպարգիլային խմբավորումների β , γ -դիրքում էլեկտրոնոդոնոր խմբի առկայությունը նվազեցնում է ցիկլացման արագությունը:

STUDIES IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CII. SYNTHESIS 2,2-DIALCYL-4 α ,4,5,7 α -TETRA- AND
5,7 α -DIHYDRO-5,7 α -EPITIOISOINDOLINIC SALTS

K. TAHMAZIAN, P. S. MKRTCHIAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that brom-allylates and brom-propargilates of diethyl(methylen tlenyl)amines, undergo intramolecular thermic cyclization and production 2,2-dialcyl 4 α ,4,5,7 α -tetra- and 5,7 α -dihydro-5—7 α -epiteolsindollic salts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Р. С. Мкртчян, ДАН АН Арм. ССР, 55, 4, 224 (1972).
2. К. Ц. Тагмазян, Р. С. Мкртчян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ (в печати).
3. O. Diels, Ber., 69A, 195 (1936).
4. R. Delaby, Bull. Soc. Chem. France, 1937, 765.
5. V. Schomaker, L. Pouling, J. Amer. Chem. Soc., 61, 1769 (1939).
6. R. Gaertner, R. G. Tonkyn, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5872 (1951).
7. Ch. Dufraisse, D. Daniel, Bull. Soc. Chem. France, 1937, 2068.