

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ
 СОЕДИНЕНИЙ

CV. СИНТЕЗ 2-ЭТИЛ-4-МЕТИЛ- и 2-ЭТИЛ-4-МЕТИЛ-5,6-БЕНЗИЗОИНДОЛИНА

С. Т. КОЧАРЯН, Дж. В. ГРИГОРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

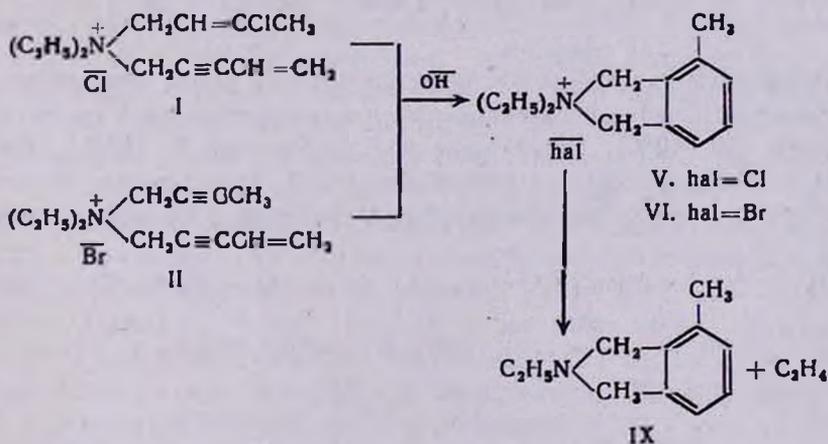
Поступило 28 XII 1973

Непосредственно и постадийно осуществленной циклизацией-расщеплением аммониевых солей, содержащих наряду с енинной группой 3-хлор-2-бутенильную или 2-бутильную, получены 2-этил-4-метил- и 2-этил-4-метил-5,6-бензиоиндолины.

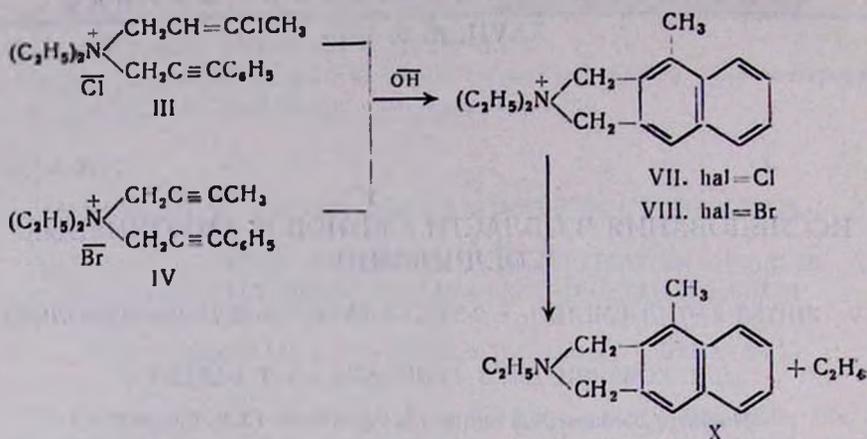
Табл. 1, библиограф. ссылки 3.

Четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с енинной группой 3-хлор-2-бутенильную или 2-бутильную, при действии водной щелочью циклизуются с образованием солей изоиндолина с 70—80% выходом [1—3].

Настоящее сообщение посвящено получению при помощи циклизации-расщепления 2-этил-4-метилизоиндолина (IX) и 2-этил-4-метил-5,6-бензиоиндолина (X), могущих представить определенный интерес в синтезе физиологически активных веществ.



Синтез замещенных изоиндолинов нами осуществлен непосредственной циклизацией-расщеплением I—IV (схема 1) и водно-щелочным расщеплением V—VIII (схема 2).

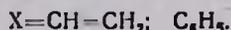
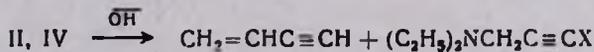
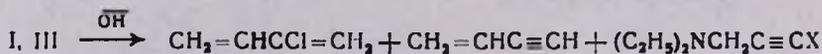


Таблица

Результаты циклизации-расщепления солей I—IV
и расщепления солей V—VIII под действием водной щелочи

Исходная соль	Продукты реакции					Дегидрохлорирование, %
	алкилизиндолины, (выход, %)	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	т. пл. пикрата, °С	этилен, %	
I	IX (40)	104—106/8	1,5300	161—162	48	72
II	IX (55)	104—106/8	1,5290	161—162	56	—
III	X (30)	160—161/2	1,6082	132—133	39	88
IV	X (35)	160—161/2	1,6082	133—134	45	—
V	IX (60)	104—106/8	1,5289	161—162	57	—
VI	IX (65)	104—106/8	1,5289	161—162	61	—
VII	X (62)	160—161/5	1,6082	133—134	58	—
VIII	X (60)	160—161/5	1,6090	132—133	55	—

Результаты приведены в таблице, из которой видно, что выходы изоиндолинов при непосредственной циклизации-расщеплении солей I—IV невысоки (30—40%). Исключение составляет соль II (55%). Низкий выход целевых продуктов в случае этих солей, по-видимому, объясняется побочными реакциями отщепления хлоропрена и винилацетилена:



Экспериментальная часть

а) *Циклизация-расщепление солей I и II.* Раствор испытуемой соли и тройного мольного количества 5 н раствора едкого кали нагревался при 38—40° 30 час. Смесь экстрагировалась эфиром, в эфире титрацией

определялось количество образовавшегося диэтил-3-винилпропаргил-амина (3% в случае соли I) с т. пл. пикрата 83° и диэтил-3-фенилпропаргил-амина (19% в случае соли III) с т. пл. пикрата $110\text{--}112^\circ$. Пикраты обоих аминов не дают депрессии температуры плавления в смеси с известными образцами. После определения количества образовавшегося полного галонза водный слой нагревался на масляной бане. Выделяющийся этилен собирался в газометре, продукты расщепления экстрагировались эфиром, эфирный экстракт обрабатывался титрованным раствором соляной кислоты. Обратным титрованием кислоты определялось количество амина. Из солянокислого раствора подщелочением и экстрагированием эфиром извлекались аминовые продукты реакции и подвергались перегонке.

б) *Циклизация-расщепление солей II и IV*. Опыты проводились аналогично предыдущему с той лишь разницей, что сначала бралось каталитическое количество едкого кали (соотношение соли к щелочи 4:1) для предварительной циклизации. В эфирном экстракте в случае соли II обнаружено 15% диэтил-3-винилпропаргил-амина, а в случае соли IV—5,3% диэтил-3-фенилпропаргил-амина. Далее смесь подвергалась расщеплению под действием тройного мольного количества 5 н раствора едкого кали.

в) *Водно-щелочное расщепление галоидных солей 2,2-диэтил-4-метилизоиндолина и 2,2-диэтил-4-метил-5,6-бензизоиндолина*. Смесь водного раствора соли V—VIII и тройного мольного количества 5 н раствора едкого кали нагревалась на масляной бане. Обработка проводилась аналогично предыдущей. Результаты циклизации-расщепления солей I—IV и расщепления солей V—VIII приведены в таблице.

Циклизация-расщепление бромистого диэтил(2-бутинил)(3-винилпропаргил)аммония (II). Из 15,9 г соли II в 16 мл воды и 34,8 мл 5 н водного раствора едкого кали получено 5,2 г (55%) 2-этил-4-метилизоиндолина с т. кип. $104\text{--}106^\circ/8$ мм, n_D^{20} 1,5290. Найдено %: С 81,19; Н 9,39; N 9,00. $C_{11}H_{15}N$. Вычислено %: С 82,00; Н 9,30; N 8,69; т. пл. пикрата $161\text{--}162^\circ$. ИК спектр, cm^{-1} : 770, 1558, 1600, 3020, 3050.

В результате реакции выделено 56% этилена, образующего с бромом 1,2-дибромэтан с т. кип. $129\text{--}130^\circ/680$ мм; n_D^{20} 1,4600.

Циклизация-расщепление бромистого диэтил(2-бутинил)(3-фенилпропаргил)аммония (IV). Из 29,1 г соли III в 27 мл воды и 55,8 мл 5 н водного раствора едкого кали получено 6,5 г (34,4%) 2-этил-4-метил-5,6-бензизоиндолина с т. кип. $160\text{--}161^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,6082. Найдено %: С 85,51; Н 8,20; N 6,40. $C_{15}H_{17}N$. Вычислено %: С 85,31; Н 8,04; N 6,62. Пикрат плавится при $133\text{--}134^\circ$. ИК спектр, cm^{-1} : 760, 1585, 1620, 1730, 3025. В результате реакции выделено 45% этилена.

Водно-щелочное расщепление бромистого 2,2-диэтил-4-метилизоиндолина (VI). Из 6 г соли VI в 6 мл воды и 13,2 мл 5 н водного раствора едкого кали получено 2,3 г (65%) амина с т. кип. $104\text{--}106^\circ/8$ мм, n_D^{20} 1,5289. Пикрат плавится при $161\text{--}162^\circ$ и не дает депрессии темпе-

ратуры плавления в смеси с пикратом 2-этил-4-метилизоиндолина. В результате реакции выделено 61% этилена.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CV. 2-էթիլ-4-մեթիլ-4-մեթիլ-2-բենզիզոինդոլինի եւ 2-էթիլ-4-մեթիլ-5,6-բենզիզոինդոլինի սինթէզ

Ս. Տ. ԿՈՉԱՐՅԱՆ, Զ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ներկա հաղորդումը նվիրված է 2-էթիլ-4-մեթիլ-2-բենզիզոինդոլինի և 2-էթիլ-4-մեթիլ-5,6-բենզիզոինդոլինի սինթեզին, որը իրականացված է օգտվելով դիէթիլ(3-բուր-2-բութենիլ)(3-վինիլպրոպարգիլ)ամոնիում քլորիդի (I), դիէթիլ(2-բութենիլ)(3-վինիլպրոպարգիլ)ամոնիում բրոմիդի (II), դիէթիլ(3-բուր-2-բութենիլ)(3-ֆենիլպրոպարգիլ)ամոնիում քլորիդի (III), դիէթիլ(2-բութենիլ)(3-ֆենիլպրոպարգիլ)ամոնիում բրոմիդի (IV) ցիկլացման-ճեղքման ռեակցիայից և 2,2-դիէթիլ-4-մեթիլ-2-բենզիզոինդոլինիում քլորիդի (V), բրոմիդի (VI), 2,2-դիէթիլ-4-մեթիլ-5,6-բենզիզոինդոլինիում քլորիդի (VII), բրոմիդի (VIII) ջրահիմնային ճեղքման ռեակցիայից, ինչպես երևում է բերված աղյուսակի տվյալներից I—IV աղբրի դեպքում իզոինդոլինների ելքերը ցածր են (30—40%)։ Սակայն հաշվի առնելով այն հանգամանքը, որ վերջիններիս դեպքում ռեակցիան ընթանում է երկու փուլով, ապա նրանցից և V—VIII աղբրից ստացված պրոդոկտների ելքերի միջև համարյա տարբերություն չի նկատվում։

STUDIES OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CV. SYNTHESIS OF 2-ETHYL-4-METHYLISOINDOLINE AND 2-ETHYL-4-METHYL-5,6-BENZISOINDOLINE

S. T. KOCHARIAN, D. V. GRIGORIAN and A. T. BABAYAN

Direct and stepwise cyclization—cleavage of amine group with 2-butynyl or 3-chloro-2-butenyl groups in realized with leads to the formation of 2-ethyl-4-methylisoindoline and 2-ethyl-4-methyl-5,6-benzisoindoline.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, П. С. Чобанян, Т. А. Азизян, ДАН Арм. ССР, 51, 4, 227 (1970).
2. А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, Дж. В. Григорян, П. С. Чобанян, ЖОрХ. 1, 2253 (1971).
3. А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, Дж. В. Григорян, Т. Л. Разина, В. С. Восканян, Арм. хим. ж., 27, 213 (1974).