

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХІ. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ В 2,2-ДИАЛКИЛ-4-ЗАМЕЩЕННЫЕ СОЛИ ИЗОИНДОЛИНИЯ И БЕНЗИЗОИНДОЛИНИЯ

А. Т. БАБАЯН, С. Т. КОЧАРЯН, Т. Л. РАЗИНА, В. С. ВОСКАНЯН
 и С. М. ОГАНДЖАНЫ

Институт органической химии АН Армянской ССР. Ереван

Поступило 2 IV 1975

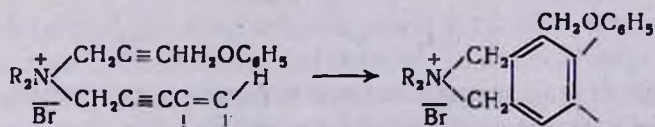
Изучена катализируемая основанием внутримолекулярная циклизация аммониевых солей, содержащих 3-замещенную аллильную или пропаргильную группу.

Табл. 3, библи. ссылок 5.

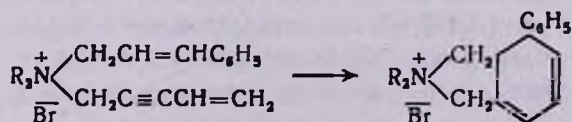
Как известно [1—3], катализируемая основанием внутримолекулярная циклизация присуща аммониевым солям, содержащим наряду с 3-алкенил(арил)пропаргильной группу аллильного или пропаргильного типа.

Представляло интерес изучение влияния заместителя в группах, участвующих в циклизации, а также природы алкильных групп аммониевого катиона на циклизацию. С этой целью были синтезированы и подвергнуты циклизации бромистые соли I—X.

Как и следовало ожидать, все эти соли в присутствии каталитического количества едкого кали циклизуются с образованием солей 2,2-диалкил-4-феноксиметилизоиндолиния, 2,2-диалкил-4-фенокси(бутокси)-метилбензизоиндолиния



и 2,2-диалкил-4-фенилдигидроизоиндолиния



Результаты приведены в табл. 1 и 2.

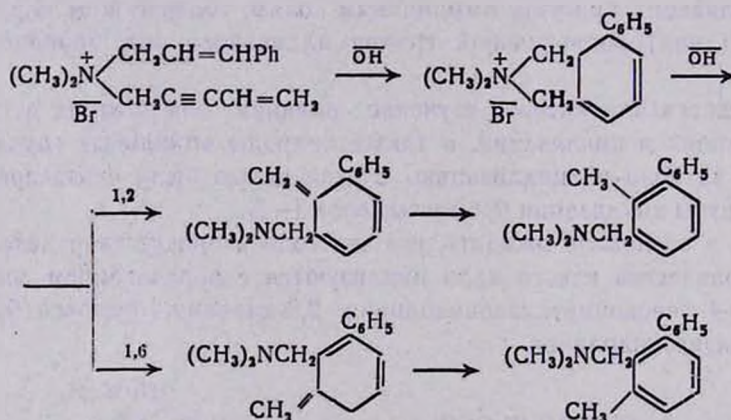
Для сравнения в табл. 1 приводятся также результаты циклизации ранее изученных бромистых солей диметилпропаргил (3-винилпропаргил)- (XI) и диметил (2-бутинил) (3-винилпропаргил) аммония (XII).

Следует отметить, что циклизация солей I—X происходит экзотермично, лишь в случае XI требуется 20-час. нагревание при 40° [4]. По-видимому, алкильный заместитель пропаргильной группы в положении 3 оказывает неблагоприятное влияние на циклизацию. Определенное влияние на выход продукта циклизации оказывают также алкильные группы у азота. Так, при переходе от метильных аналогов I, III к диэтильным II, IV выходы циклических продуктов понижаются на 15—20% (табл. 1), что, по-видимому, связано с большей подверженностью диэтильных аналогов осмолению в щелочной среде.

Результаты циклизации солей I—VII свидетельствуют о зависимости выходов продуктов циклизации и от природы диенового фрагмента. Так, в связи с осмоляемостью в щелочной среде солей, содержащих 3-алкенилпропаргильную группу, выход продукта циклизации составляет 50—80%, в то время как в случае солей, содержащих 3-фенилпропаргильную группу, выход почти количественный.

На примере солей VIII—X показано, что в качестве катализатора с успехом можно применять также триэтиламин (табл. 2).

Строение продуктов циклизации подтверждено спектральными данными, а в случае VIIIa также циклизацией-расщеплением соли VIII, с образованием смеси замещенных диметилбензиламинов по схеме



В ИК спектре изомерных аминов найдены характерные поглощения монозамещенного и тризамещенного ароматических колец.

Соли I—VII получены взаимодействием соответствующих 3-алкенил (фенил)пропаргилбромидов с диалкилфенокси (бутоксид) метилпропаргиламинами, а соли VIII—X—взаимодействием 3-фенилаллилбромида с соответствующими диалкил (3-винилпропаргил) аминами.

Соединения, синтезированные впервые, приведены в табл. 3.

Экспериментальная часть

Общее описание. а) К 40—50% водному раствору (0,01 моля) испытуемой соли добавляется 0,5 мл 5 н раствора едкого кали. Охлаждением водой не допускается повышение температуры реакционной смеси выше 40°. Побочные продукты реакции экстрагируются эфиром. Водный слой нейтрализуется и выпаривается досуха. Продукт циклизации извлекается абсолютным спиртом и перекристаллизовывается из смеси спирта с ацетоном. В эфирном экстракте титрованием определяется количество амина, образовавшегося в результате расщепления соли (табл. 1).

Таблица 1

Результаты циклизации солей I—VII в соли изоиндолиния (Ia—IVa) и бензизоиндолиния (Ia—VIIa)

Исходная соль	Соединение	R ₂	X	Продукт циклизации	Соединение	Выход, %
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{R}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{X} \end{array} \\ \\ \text{Br}^- \end{array}$	I	(CH ₃) ₂	H	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}_2\text{C} \\ \\ \text{R}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{C}_6\text{H}_4\text{X} \\ \\ \text{Br}^- \end{array}$	Ia	80
	II	(C ₂ H ₅) ₂	H		IIa	60
	III	(CH ₃) ₂	CH ₃		IIIa	65
	IV	(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃		IVa	50
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OX} \\ \\ \text{R}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C} \\ \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \\ \\ \text{Br}^- \end{array}$	V	(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OX} \\ \\ \text{R}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \\ \text{Br}^- \end{array}$	Va	95
	VI	(C ₂ H ₅) ₂	C ₆ H ₅		VIa	90
	VII	(C ₂ H ₅) ₂	C ₄ H ₉		VIIa	89
$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{R}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C} \quad \text{CH}_2^* \\ \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH} \end{array} \\ \\ \text{Br}^- \end{array}$	XI	(CH ₃) ₂	H	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{R}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{Br}^- \end{array}$	XIa	85
	XII	(CH ₃) ₂	CH ₃		XIIa	81

* Соли приведены для сравнения [4, 5].

б) К смеси 0,01 моля испытуемой соли, 3 мл воды и тройного мольного количества триэтиламина добавляется этиловый спирт до образования гомогенного раствора. Смесь нагревается на кипящей водяной бане 20 час, после чего отгоняются растворитель и триэтиламин. Полученный циклический продукт перекристаллизовывается из смеси спирта с ацетоном (табл. 2).

Циклизация-расщепление бромистого диметил(3-фенилаллил)(3-винилпропаргил)аммония (VIII). К раствору 35,5 г соли в 35 мл воды добавляется 2 г КОН в 8 мл воды. После окончания экзотермичной реакции к содержимому колбы добавляется еще 17,5 г КОН в 66 мл воды и нагревается на масляной бане 4 часа при 125—130°. Реакционная смесь и отгон экстрагируются эфиром. Перегонкой получено 13 г (52%) ди-

Таблица 2

Результаты циклизации солей VIII—X в присутствии каталитического количества
едкого кали и 3-кратного мольного количества триэтиламина

Исходная соль	Соединение	R ₂	Применяемое основание	Продукт циклизации	Соединение	Выход, %
	VIII	(CH ₃) ₂	KOH (C ₂ H ₅) ₃ N		VIIIa	71
	IX	(C ₂ H ₅) ₂	KOH (C ₂ H ₅) ₃ N		IXa	77
	X	(CH ₃) ₂	KOH (C ₂ H ₅) ₃ N		Xa	94
						73

Таблица 3

Соединения, синтезированные впервые

Соединение	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, см ⁻¹ (УФ спектр, нм)
		N	Br	N	Br	
I	95	4,18	24,2	4,70	23,9	790, 1180, 1595, 2240 (260)
II	83—85	3,74	22,4	3,9	22,1	782, 1192, 1604, 2250 (265)
III	102	3,92	22,4	4,02	22,98	780, 1180, 1600, 2223 (265)
IV	109—111	4,08	22,0	3,72	21,27	785, 1180, 1600, 2230 (265)
V	109—110	3,08	21,55	3,64	20,83	780, 1180, 1595, 2235 (240, 265)
VI	93—95	3,60	20,03	3,39	19,42	1190, 1595, 2240 (240)
VII	97	3,44	19,64	3,57	20,4	786, 1157, 2253 (240)
VIII	—	4,43	26,61	4,57	26,12	745, 770, 1480, 1530, 1570, 1635, 2245 (255)
IX	105—106	4,51	23,37	4,19	23,95	760, 780, 935, 960, 980, 1580, 1635, 2240 (255)
X	135—137	4,54	23,40	4,04	23,12	720, 765, 920, 970, 990, 1570, 1590, 1635, 2240 (255)
Ia	142	4,60	24,5	4,70	23,9	690, 770, 1242, 1600 (260)
IIa	185—186	3,77	23,00	3,90	22,1	690, 1230, 1595 (265)
IIIa	113—115	4,59	23,30	4,02	22,98	690, 750, 1223, 1595 (270)
IVa	132—133	3,54	21,67	3,90	22,10	700, 760, 1223, 1595 (270)
Va	213—214	3,45	21,04	3,64	20,83	700, 750, 1595 (230, 280)
VIa	224—225	3,47	19,80	3,39	19,42	690, 750, 1240, 1600 (230, 230)
VIIa	117—119	3,45	19,70	3,57	20,41	720, 770, 1300, 1619 (225, 275)
VIIIa	210—212	4,21	26,06	4,57	26,12	710, 760, 1590, 1630, 3020, 3040, 3050 (235)
IXa	142—144	4,29	24,35	4,19	23,95	710, 760, 770, 1560, 1570, 1630, 3020, 3060 (235)
Xa	250	4,58	23,00	4,04	23,12	710, 760, 1560, 1570, 1590, 1630, 3035, 3085 (235)

метил (2-метил-3-фенилбензил)- и диметил (2-метил-6-фенилбензил) амина с т. кип. 130—140°/5 мм, n_D^{20} 1,5700. Найдено %: С 85,34; Н 8,44; N 6,22. $C_{19}H_{19}N$. Вычислено %: С 84,86; Н 8,51; N 6,38. ИК спектр, cm^{-1} : 1490, 1580, 1600, 3030, 3065 (ароматическое кольцо), 710, 770, 760, 1802, 1880, 1945 (монозамещенное ароматическое кольцо), 790 (трехзамещенное ароматическое кольцо). По данным ГЖХ, содержание изомерных аминов в смеси составляет 12 и 88%.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

СХІ. ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՆԵՐՄՈՆԵԿՈՒԱՅԻՆ ՑԻԿԼԱՑՈՒՄ, ՈՐԸ ԲԵՐՈՒՄ Է
2,2-ԴԻԱԿԻԼ-4-ՑԵՂԱԿԱՎԱՍ ԻՉՈՒՆԻՈՒՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԵՎ ԲԵՆԶԻՉՈՒՆԻՈՒՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ԱՂԵՐԻ

Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ս. Տ. ԳՈՉԱՐՅԱՆ, Տ. Լ. ՌԱԶԻՆԱ, Ռ. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ և Ս. Մ. ՕՀԱՆՋԱՆՅԱՆ

Ներկա հաղորդումը նվիրված է ենինային խմբերի հետ մեկտեղ 3-ֆենօքսի(բուտօքսի)մեթիլպրոպարգիլ կամ 3-ֆենիլալիլ խմբեր պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերի ներմոնեկուլային ցիկլացմանը: Բոլոր աղերը (I—X) կատալիտիկ քանակությամբ հիմքի ազդեցությամբ ցիկլանում են, առաջացնելով 2,2-դիալկիլ-ֆենօքսիմեթիլիզոինդոլինիումային, 2,2-դիալկիլ-4-ֆենօքսի(բուտօքսի)մեթիլբենզիլիզոինդոլինիումային և 2,2-դիալկիլ-4-ֆենիլիզոինդոլինիումային աղեր:

Աղերի ցիկլացման արդյունքների համեմատությամբ երևում է, որ ցիկլիկ պրոպարգիլների ելքերի վրա որոշակի ազդեցություն են թողնում դիենոֆիլ խմբի 3 դիրքում գտնվող տեղակալիչները, ազոտի մոտ գտնվող ալկիլ խմբերը, ինչպես նաև դիենային խումբը:

Ցույց է տրված, որ ցիկլացման ռեակցիայի համար որպես կատալիզատոր հաջողությամբ կարելի է օգտագործել նաև տրիէթիլամինը:

STUDIES OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXI. THE FORMATION OF ISOINDOLINIUM AND BENZISOINDOLINIUM SALTS VIA THE INTRAMOLECULAR CICLYZATION OF AMMONIUM SALTS

A. T. BABAYAN, S. T. KOCHARIAN, T. L. RAZINA,
V. S. VOSKANIAN and S. M. OHANJANIAN

It has been shown that the intramolecular ciclyzation of ammonium salts containing 3-phenoxyethyl(butoxyethyl) propargylic or 3-phenylallylic groups with 3-alkenyl(aryl)propargylic compounds in the presence of catalytic amounts of potassium hydroxide leads to the formation of salts of 2,2-dialkyl-4-phenoxyethylzoindolium, 2,2-dialkyl-4-phenoxy(butoxy)methylbenzisoindolium and 2,2-dialkyl-4-phenylidihydroisindolium.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Г. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 19, 678 (1966).
2. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабаян, Эл. О. Чухаджян, Ф. С. Киноян, Арм. хим. ж., 23, 149 (1970).
3. А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, Дж. В. Григорян, П. С. Чобанян, ЖОрХ, 7, 2253 (1971).
4. А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, Дж. В. Григорян, Т. Л. Разина, В. С. Восканян, Арм. хим. ж., 27, 213 (1974).
5. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабаян, ЖОрХ, 6, 1161 (1970).