

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Э. О. ЧУХАДЖЯН, Г. Л. ГАБРИЕЛЯН и А. Т. БАБАЯН

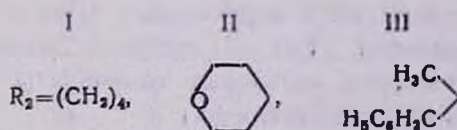
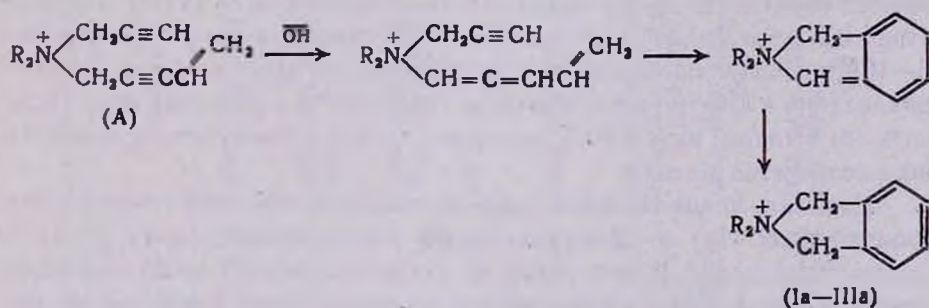
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 V 1975

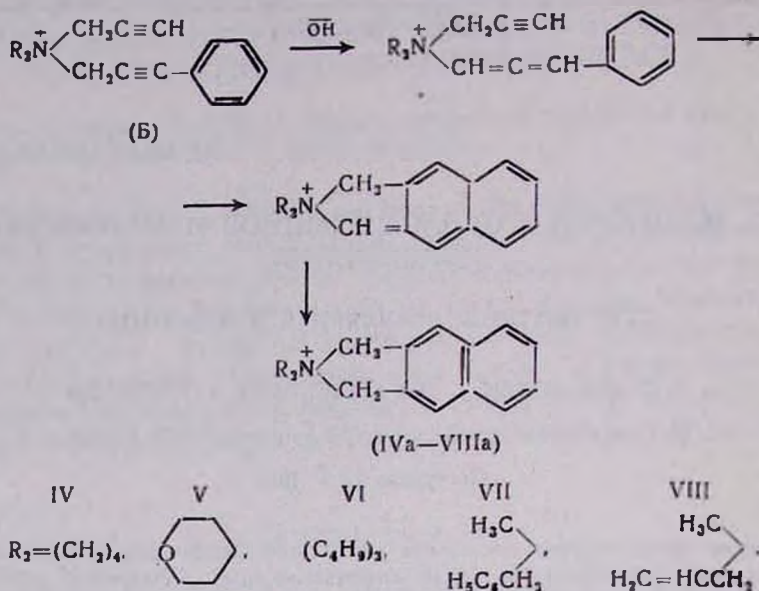
Изучена катализируемая основанием внутримолекулярная циклизация ряда диалкилпропаргил[3-винил(фенил)пропаргил]аммониевых солей. Установлена исключительная легкость циклизации пирролидининовых и морфолининовых и трудность метилбензил- и метилаллиламмониевых солей.

Табл. 2, библи. ссылок 2.

Настоящее сообщение посвящено распространению катализируемой основанием внутримолекулярной циклизации солей четырехзамещенного аммония [1,2] на соли общей формулы А (I—III) и Б (IV—VIII). Реакция в первом случае приводит к солям изоиндолина (Ia—IIIa),

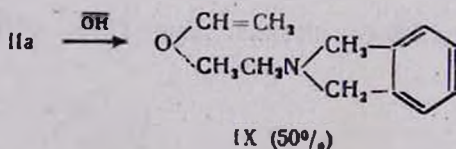


во втором—к солям 5,6-бензизониядолина (IVa—VIIIa).



Показано, что эти соли за исключением VII, циклизуются с саморазогреванием. Циклизация солей пирролидиния (I и IV) и морфолиния (II и V) очень бурно происходит даже в присутствии 0,04—0,05 *г-экв* щелочи. Метилбензиламмониевая соль VII в присутствии 0,2 *г-экв* щелочи не циклизуется и при нагревании. Осуществить циклизацию с 35% выходом удается при нагревании в диметилформамидном растворе в присутствии 0,2 *г-экв* водной щелочи. В этих условиях 23% исходной соли возвращается обратно. В случае метилаллиламмониевой соли (VIII) в присутствии 0,2 *г-экв* щелочи имеет место и побочная реакция с образованием 8—10% низкокипящего амина, по-видимому, метилаллиламина. Продукт циклизации в смеси с исходной солью получается с 70% выходом. Получить его в чистом виде с 80% выходом удастся в присутствии эквимольного количества щелочи.

Попытка водно-щелочного расщепления солей 2,2-тетраметиленизоиндолиния (Ia) и 2,2-тетраметилени-5,6-бензизоиндолиния (IVa) не увенчалась успехом. В этих условиях пирролидиниевое кольцо не расщепляется и соли I и IVa возвращаются неизменными. В отличие от этого соли спиро[изоиндолин-2,4'-морфолиния] (IIa) и спиро[5,6-бензизоиндолин-2,4'-морфолиния] (Va) подвергаются водно-щелочному расщеплению с образованием виниловых эфиров 2-(2'-оксиэтил)изоиндолина (IX) и —5,6-бензизоиндолина (X)



Результаты катализируемой основанием циклизации солей I—VIII в соли Ia—VIIIa

Исходные соли (т. пл., °C)	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, см ⁻¹ (УФ спектр, мμ)	Продукт циклизации (т. пл., °C)	Выход, %	Найдено, %		ИК спектр, см ⁻¹ (УФ спектр, мμ)
	N	Br ⁻	N	Br ⁻				N	Br ⁻	
I (161)	5,01	32,40	5,51	31,49	1600, 2125, 2235, 3200 (225)	Бромистый 2,2-тетраметиленизониндолинный Ia (240)	83	5,52	31,37	(265)
II (161—162)	5,30	29,00	5,18	29,63	1600, 1325, 2125, 2210 2240 (225)	Бромистый спиро[изониндолин-2,4-морфоллинный] IIa (214—215)	89	5,52	30,36	(260)
III (131)	5,02	26,60	4,60	26,31	1580, 1600, 2130, 2240, 3010, 3080, 3170 (225)	Бромистый 2-метил-2-бензил-изониндолинный IIIa (222—223)	71	5,06	26,19	(265)
IV (101—103)	4,00	26,60	4,60	26,31	1230 (235)	Бромистый 2,2-тетраметилен-5,6-бензониндолинный IVa (285—287)	95	4,92	26,21	(275)
V (153—154)	4,20	25,36	4,37	25,00	1556, 2137, 2223 (240)	Бромистый спиро[5,6-бензониндолин-2,4-морфоллинный] Va (258—260)	94	4,36	24,95	(280)
VI (104—105)	3,92	22,53	3,87	22,10	716, 782, 1618, 2126, 2227, 3124, 3147, 3330 (245—250)	Бромистый 2,2-дибутил-5,6-бензизониндолинный VIa (98—100)	96	4,01	22,31	1510, 1619 (230, 275, 320)
VII (гипр.)	3,94	22,59	3,95	22,60	1500, 1600, 2120, 2240 (240)	Бромистый 2-метил-2-бензил-5,6-бензизониндолинный VIIa (210—211)	35	3,29	21,51	706, 767, 1508, 1618
VIII (80)	4,80	27,03	4,60	26,31	1445, 1470, 1630, 2130, 2250, 3220 (245)	Бромистый 2-метил-2-аллил-5,6-бензониндолинный VIIIa (203)	80	4,59	26,00	1811 (275)

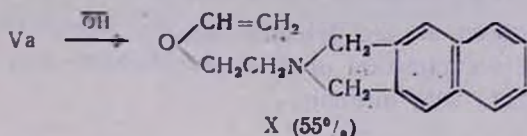
А м и н ы	Выход, %	Т. кип., °C/мм
N-метил-N-бензил-N-(3-винилпропаргил)амин	65	89—91/1
N-метил-, N-бензил-N-(3-фенилпропаргил)амин	63	143/1,5
N,N-Дибутил-N-(3-фенилпропаргил)амин	70	127—128/1
Виниловый эфир- 2-(2'-оксиэтил)изоиндолина IX	50	139—140/2
Виниловый эфир- 2-(2'-оксиэтил)-5,6-бензизоиндолина X	55	т. пл. 65—66°

* Не образует пикрата.

Таблица 2

Амины, описываемые впервые

d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, см^{-1} (УФ спектр, $\text{м}\mu$)	Т. пл., пикрата, $^{\circ}\text{C}$
		C	H	N	C	H	N		
0,9376	1,5410	82,52	8,01	7,84	84,06	8,08	7,56	1605, 2230, 3080	78
1,0275	1,5815	87,70	8,14	5,43	88,43	7,23	5,95	1600, 1802, 1880, 1940, 3035, 3065, 3085	118—119
0,9059	1,5169	83,83	10,00	5,44	83,95	10,29	5,76	1590, 1802, 1880, 1945, 2240, 3030, 3060, 3080	86—88
—	—			7,75			7,41	770, 780, 950, 1615 (260)	*
—	—			5,86			5,86	750, 770, 1615 (245, 265)	119—120



Амины, синтезированные по реакции Манниха, исходные соли и продукты их циклизации, приведенные в табл. 1 и 2, описываются впервые.

Экспериментальная часть

Общее описание циклизации. К раствору испытуемой соли прибавляется 0,2 г-экв водного раствора едкого кали. В случае солей I, IV, II и V прибавляется 0,04—0,05 г-экв щелочи. Реакция протекает с само-разогреванием. Через 2 часа реакционная смесь экстрагируется эфиром для выделения продуктов побочных реакции. Водный раствор подкисляется бромистоводородной кислотой и под вакуумом досуха отгоняется вода. Из остатка абс. спиртом экстрагируется продукт циклизации. Результаты приведены в табл. 1.

Водно-щелочное расщепление солей IIa и Va. К водному раствору испытуемой соли прибавляется тройное мольное количество 25% раствора едкого кали. Реакционная смесь кипятится 2—3 часа, реакционный остаток и перегон экстрагируются эфиром. Соединенные эфирные вытяжки промываются соляной кислотой. Подщелочением солянокислого раствора выделяются виниловые эфиры 2-(2'-оксизтил)изоиндолина (IX) и 2-(2'-оксизтил)-5,6-бензизоиндолина (X), приведенные в табл. 2.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ
ՏԽՄԻ. ՆԵՐՄՈՒԵԿՈՒԱՅԻՆ ՑԻԿԼԱՑՈՒՄ

Է. Հ. ԶՈՒՆԱԶՅԱՆ, Գ. Լ. ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիալկիլպրոպարգիլ[3-վինիլ(ֆենիլ)պրոպարգիլ] ամոնիումային աղերի հիմքով կատալիզվող ներմոլեկուլային ցիկլացումը: Հաստատված է, որ պիրոլիդինիումային և մորֆոլինիումային աղերը, ի տարբերություն մեթիլբենզիլ- և մեթիլալիլամոնիումային աղերի, ցիկլանում են բացառիկ հեշտությամբ:

STUDIES IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXVI. INTRAMOLECULAR CYCLIZATION

E. H. CHUKHAJIAN, G. L. GABRIELIAN and A. T. BABAYAN

Base cataliset intramolecular cyclization of dialkylpropargyl(3-vinyl)-(phenyl)propargyl ammonium salts has been studied. It has been estab-

lished that cyclization of the pyrrolidinia and morfolinia salts is exceptionally easy while cyclization of the methylbenzyl- and methylallyl-ammonium salts occurs with difficulty.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, Э. О. Чухаджян, Г. Л. Габриелян, ЖОрХ, 6, 1161 (1970).
2. А. Т. Бабалян, Э. О. Чухаджян, Э. О. Чухаджян, ЖОрХ, 9, 467 (1973).