

УДК 542.947+547.526+547.651

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХVIII. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ

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

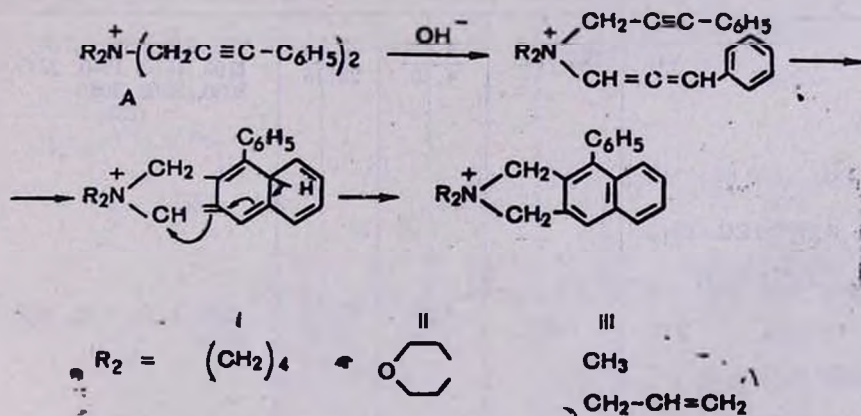
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 VI 1975

Осуществлена внутримолекулярная циклизация солей диалкилди-(3-фенилпропаргил)- и -(3-алкенилпропаргил) (3-фенилпропаргил) аммония. В первом случае образуются соответствующие 2,2-диалкил-4-фенил-5,6-бензизоиндолиниевые соли, во втором — смеси обоих возможных продуктов циклизации, а именно, 2,2-диалкил-4-алкенил-5,6-бензизоиндолиния и -4-фенилизоиндолиния с преобладанием первого изомера.

Табл. 1, библиограф. ссылок 2.

Внутримолекулярная циклизация солей аммония [1,2] распространена на соли общей формулы А (I—III) и Б (IV—IX). Циклизация солей А, приводящая к образованию солей 2,2-диалкил-4-фенил-5,6-бензизоиндолиния, может быть осуществлена как в присутствии каталитических количеств щелочи, так и в ее отсутствие.



В последнем случае требуется продолжительное нагревание. Так, например, в водном растворе в отсутствие щелочи для циклизации солей I—III требуется 6-, 8- и 24-часовое нагревание (90—95°), соответственно.

Циклизация солей Б, за исключением соли VIII, происходит по обоим возможным направлениям и приводит к образованию смеси солей 2,2-диалкил-4-алкенил-5,6-бензизоиндолиния и -4-фенилизоиндолиния (табл.)

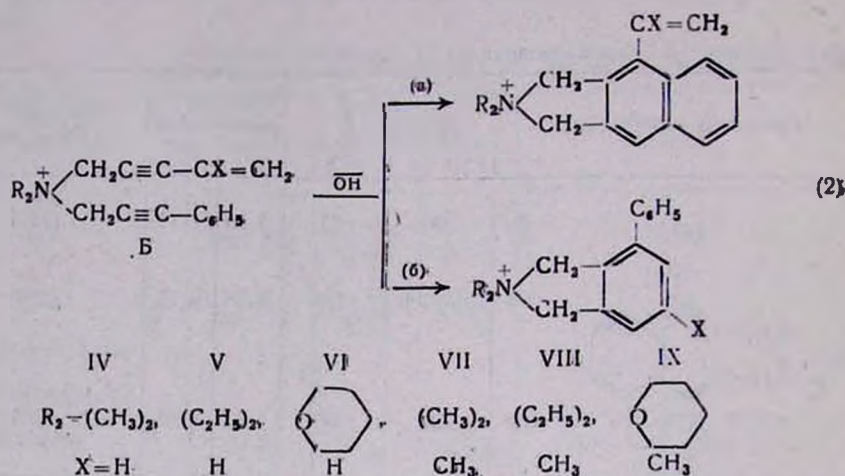
Результаты циклизации солей I—IV, VI—IX в соли 2, 2-диалкил-

Исходная соль	Т. пл., °C	Вычислено Найденно, %		ИКС, см ⁻¹ (УФС мр)
		N	Br ⁻	
I	150—152	$\frac{3,73}{3,68}$	$\frac{20,99}{21,05}$	(240)
II	162—163	$\frac{3,51}{3,53}$	$\frac{20,05}{20,20}$	(245)
III	гигр.	$\frac{3,62}{3,68}$	$\frac{21,80}{21,05}$	722, 778, 1497, 1572, 1607, 1691, 2230, 3037, (245)
IV	135—137	$\frac{4,71}{4,60}$	$\frac{26,30}{26,31}$	(230)
VI	140	$\frac{4,10}{4,04}$	$\frac{22,90}{23,12}$	1488, 1538, 1599, 1608, 1698, 1616, 2257, 3070 (240)
VII	133—135	$\frac{4,42}{4,40}$	$\frac{25,30}{25,15}$	910, 940, 1565, 1600, 1790, 1870, 1940, 2235, 3030, 3060, 3080 (235)
VIII	90	$\frac{4,33}{4,04}$	$\frac{23,00}{23,12}$	1580, 1620, 2235, 3030, 3060 (235)
IX	115—117	$\frac{3,91}{3,88}$	$\frac{23,61}{22,22}$	920, 1605, 2235 (235)

Таблица

4-фенил(алкенил)-5,6-бензизоиндолиния и -4-фенилизониндолиния

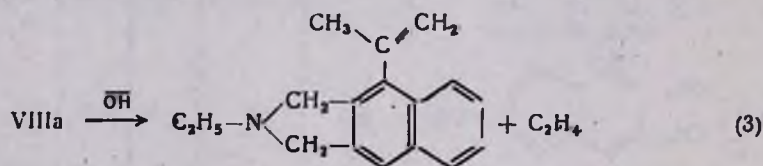
Продукты циклизации	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %		ИКC, см ⁻¹ (УФС, мк)
			N	Br ⁻	
Ia	306	95	3,70	21,13	(285)
IIa	293—295	92	3,38	19,95	(285)
IIIa	220	80	4,11	20,98	1475, 1505, 1614 (285—290)
IVa	235	98 (IVa, IV6)	4,59	26,25	743, 792, 820, 864, 961, 988, 1016, 1380, 1390, 1504, 1560, 1600 (295)
IV6					
VIa	230		4,13	23,39	746, 795, 814, 905, 930, 951, 1070, 1138, 1164, 1459, 1600, 1608, 1721 (240, 295)
VI6		93 (VIa, VI6)			
VI'a	255	60	4,71	24,90	880, 1580, 1610, 3080 (280)
VII6	215	25	4,32	25,27	770, 3015, 3050 (250)
VIIIa	215	94	3,94	23,60	920, 1505, 1585, 1605, 1635, 3060, 3075 (280)
IXa	255—256		3,61	22,5	1510, 1580, 1605, 1635 (280)
IX6		92 (IXa, IX6)			



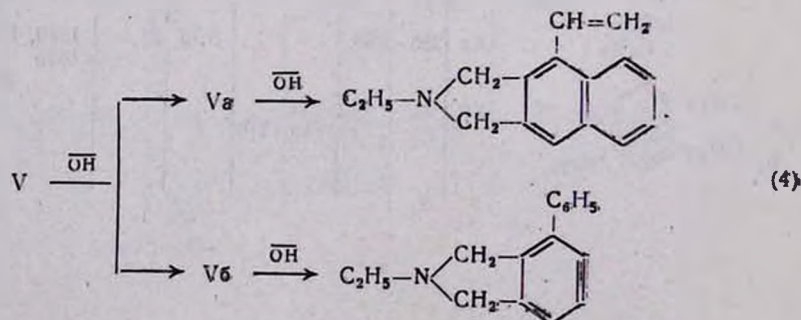
Интересно отметить, что в смеси преобладает продукт циклизации по (а). В случае соли VIII единственным продуктом реакции является VIIa с 94% выходом. Ранее было установлено, что диалкилпропаргильные соли, содержащие в качестве «диенового» компонента 3-винилпропаргильную и особенно 3-изопропенилпропаргильную группу, циклизуются значительно легче и быстрее, чем соли, содержащие 3-фенилпропаргильную. Результаты циклизации солей IV—IX свидетельствуют о том, что в том же порядке изменяется и склонность названных групп вовлекаться в циклизацию в качестве «диенофильного» компонента.

Благодаря плохой растворимости бензизоиндолиниевых солей IVa, VIa и IX в абс. этаноле и VIIa в воде нам удалось их выделить из смеси в чистом виде. Разделить смесь Va и Vб нам пока не удалось.

Водно-щелочным расщеплением VIIa получен 2-этил-4-изопропенил-5,6-бензизоиндолин с 70% выходом



Смесь продуктов циклизации соли V также была подвергнута водно-щелочному расщеплению. Общий выход изомерных изоиндолинов составил 68%.



Исходные амины синтезированы по реакции Манниха. Полученные из них соли, продукты их циклизации и 2-этил-4-изопропенил-5,6-бензизоиндолин описываются впервые.

Экспериментальная часть

1. Общее описание циклизации. К водному раствору испытуемой соли щелочи колеблется от 1 до 2%. При плохой растворимости соли реакционной смеси в зависимости от растворимости исходной соли концентрация щелочи колеблется от 1 до 2%. При плохой растворимости соли реакционная смесь слегка подогревается теплой водой, сразу начинается экзотермическая реакция, через 2 часа реакционная смесь нейтрализуется бромистоводородной кислотой, выпаривается досуха и продукт циклизации экстрагируется абс. спиртом. В случае образования нерастворимых продуктов циклизации (соли Ia—IIIa, VIIa) последние отделяются фильтрованием.

Чистота солей *изо*- и бензизоиндолина установлена с помощью ТСХ. В качестве растворителей применялись бутанол, этанол, уксусная кислота и вода, в качестве носителя—силуфол-UV-254. R_f для IVa 0,44, VIa 0,64 (8:2:1:3), VIIa 0,29, VIIb 0,32 (11:6:1,5:3), VIIIa 0,48, IXa 0,68 (10:5:1:3).

Водно-щелочное расщепление бромистого 2,2-диэтил-4-изопропенил-5,6-бензизоиндолина (VIIIa). К раствору 1,5 г (0,0043 г-моль) соли VIIIa прибавляется 4-кратное мольное количество 25% водного раствора едкого кали. Реакционная смесь кипятится 2—3 часа. Затем реакционный остаток и перегон экстрагируются эфиром. Соединенные эфирные вытяжки промываются соляной кислотой. Подщелочением солянокислого раствора выделяется 0,7 г (70%) 2-этил-4-изопропенил-5,6-бензизоиндолина с т. кип. 140—141°/1 мм. Не образует пикрата. Найдено %: C 85,11; H 8,03; N 5,89. C₁₇H₁₉N. Вычислено %: C 86,07; H 8,01; N 5,90.

По данным ТСХ, вещество индивидуально. ИКС, см⁻¹: 1590, 1645, 3030 (ароматическое кольцо), 915, 3060, 3075 (концевая винильная группа).

$$\text{УФ } \frac{E_{1\text{OH}}}{\lambda_{\text{max}}} \text{ Нр 280}$$

В газометре собрано 60 мл (60%) этилена.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

СХVIII. ՆԵՐՄՈՆԵԿՈՒԱՅԻՆ ՑԻԿԼԱՑՈՒՄ

Ա. Թ. ԲԱՐԱՅԱՆ, Է. Հ. ԶՈՒԽԱԶՅԱՆ, ԷԼ. Հ. ԶՈՒԽԱԶՅԱՆ և Գ. Լ. ԳԱՐԻԻԼՅԱՆ

Իրականացվել է դիակիրիդի-(3-ֆենիլպրոպարգիլ)- և -(3-ալկենիլպրոպարգիլ)-(3-ֆենիլպրոպարգիլ)ամոնիումային աղերի ներմոլեկուլային ցիկ-

լացումը, Առաջին դեպքում առաջանում են համապատասխան 2,2-դիալկիլ-4-ֆենիլ-5,6-բենզիզոլինդոլինիումային աղեր, երկրորդ դեպքում առաջանում է 2,2-դիալկիլ-4-ալկենիլ-5,6-բենզիզոլինդոլինիումային և 4-ֆենիլիզոլինդոլինիումային աղերից կազմված խառնուրդ առաջին իզոմերի գերակշռությամբ:

STUDIES IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXVIII. INTRAMOLECULAR CYCLIZATION

A. T. BABAYAN, E. H. CHYKAJIAN, EL. H. CHYKAJIAN and G. L. GABRIELIAN

Intramolecular cyclization of dialkyldi-(3-phenylpropargyl)- and (3-alkenylpropargyl)(3-phenylpropargyl)ammonium salts has been performed. In the first case the salts of the 2,2-dialkyl-4-phenyl-5,6-benzisoindolines are formed while in the second case a mixture of two possible products of cyclization, namely 2,2-dialkyl-4-alkenyl-5,6-benzisoindolinium bromide and -4-phenylisoindolinium bromide are formed, which consists mainly of the first isomer.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, Э. О. Чухаджян, Эл. О. Чухаджян, ДАН Арм. ССР, 52, 281 (1971).
2. А. Т. Бабалян, Э. О. Чухаджян, Эл. О. Чухаджян, ЖОрХ, 9, 467 (1973).