

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.947+547.526.554

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХХVI. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ АЛЛИЛ-2,4-ПЕНТАДИЕНИЛ- (ФУРФУРИЛ)АМИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

А. Т. БАБАЯН, Т. Р. МЕЛИКЯН, Г. О. ТОРОСЯН, Р. С. МКРТЧЯН и
К. Ц. ТАГМАЗЯН

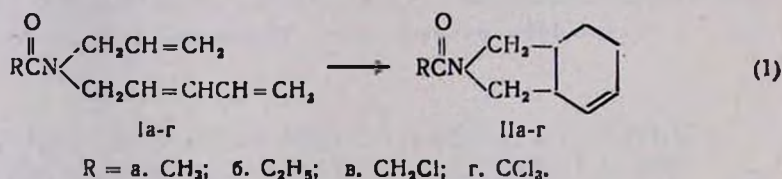
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 III 1976

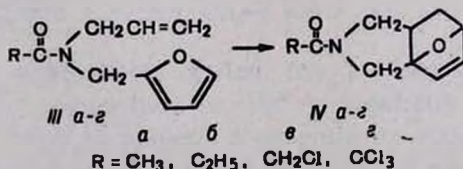
Установлено, что аллил-2,4-пентадиенил(фурфурил)амиды карбоновых кислот подвергаются внутримолекулярной термической циклизации почти количественно.

Табл. 3, библиограф. ссылок 2.

Ранее сообщалось о способности аллил-2,4-пентадиенилацетамида к внутримолекулярной термической циклизации в 2-ацетил-3а,4,5,7а-тетрагидроизоиндолин [1]. В продолжение исследований в этой области циклизацией амидов Ia-г с 2,4-пентадиенильной группой получены 2-ацил-3а,4,5,7а-тетрагидроизоиндолины IIa-г



а амидов IIIa-г с фурфурильной группой—2-ацил-3а,4,5,7а-тетрагидро-5,7а-эпоксизоиндолины IV а-г.



Циклизация осуществлена нагреванием ацетамида или его спиртового раствора (табл. 3). Исходные амиды получены взаимодействием хлорангидридов соответствующих карбоновых кислот со вторичными

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}
N-Аллил-N-(5-метокси-2-пентенил)амин	42	83—85/5	0,8617
N-Аллил-N-(5-хлор-2-пентенил)амин	81	72—75/10	0,9310
N-Аллил-N-2,4-пентадениламин	23	65—68/10	0,8325
N-Аллил-N-фурфуриламин	73	76—78/15	0,9481

* Бензол : эфир, 5 : 1.

Исходные амины

Таблица 1

π_D^{20}	N, %		R_f	ИК спектр, см^{-1}			УФС, н.м
	найде- но	вычис- лено		$>\text{C}=\text{CH}_2$	$>\text{C}=\text{C}<$	$-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$	
1,4572	9,07	9,03	0,44*	920, 975, 995, 1645, 3080	1670		
1,4822	9,18	8,85	0,70*	910, 985, 1640, 3090	1660		
1,4825	11,25	11,47	0,80*	920, 960, 980, 1645, 3020, 3040, 3095		1610	2.0
1,4863	12,02	12,10	0,42*	920, 1645, 3020, 3090		1510, 1605, 3130	2,36

Таблица 2

Исходные амиды Ia-г, IIIa-г

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	N, %		R_f	ИК спектр, cm^{-1}			УФМ, нм
					найдено	вычислено		$\begin{array}{c} & & & \\ -C=C-C=C- \end{array}$	$\begin{array}{c} & \\ -C=C- \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -C-O \end{array}$	
Ia	90	120—122/10	0,9428	1,5018	8,48	8,48	0,58**	1605	920, 980, 1640, 3080	1670	230
Iб	80	109—110/3	0,9602	1,4973	7,39	7,82	0,43**	1610	925, 975, 1645	1655	220
Iв	85	135—137/5	1,0830	1,5203	7,29	7,01	0,58*	1600	920, 970, 1645, 3085	1665	220
Iг	80	138—140/5	1,2281	1,5168	4,92	5,21	0,49*	1605	930, 980, 1640, 3080	1670	230
IIIa	90	95—96/2	1,0380	1,5050	7,98	7,40	0,38***	1510, 1570, 3140	920, 955, 970, 1630, 3085	1675	220
IIIб	80	141—142/2	1,0371	1,5032	7,36	7,20	0,41***	1510, 3130	950, 1650, 3020, 3095	1660	220
IIIв	85	141—142/3	1,1946	1,5220	6,78	6,56	0,45***	1505, 3135	955, 1645, 3015, 3085	1670	220
IIIг	85	139—140/2	1,3108	1,5180	4,71	4,95	0,52***	1510, 3130	950, 1640, 3020, 3095	1680	220

* Бутиловый спирт : этиловый спирт : вода : укс. кислота, 10 : 7 : 3 : 1.

** Бензол : эфир, 5 : 1.

*** Бензол : эфир, 5 : 3.

аминами (табл. 2). Последние получены по [2] (табл. 1). Индивидуальность исходных веществ и продуктов циклизации установлена с помощью ГЖХ и ТСХ, состав и строение—данными элементного, ИК и УФ спектральных анализов.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20, УФ спектры—на спектрофотометре «Specord uv-vis». ТСХ осуществлена на пластинках «Silufol uv-254» (проявление—парами йода), ГЖХ—на хроматографе «Хром-31» (колонка—апиезон 5%, твин 10% на целите, скорость He 60—80 мл/мин, $l=1$ мм, $d=6$ мм).

N-Аллил-*N*-2,4-пентадиенил(фурфурил)ациламиды (Ia—г, IIIa—г). Смесь эквимольных количеств *N*-аллил-*N*-2,4-пентадиенил(фурфурил)-амина и хлорангидрида карбоновой кислоты в хлороформе при охлаждении водой интенсивно перемешивалась 6 час. На следующий день к реакционной смеси добавлялась вода, хлороформный слой отделялся, перегонялся (табл. 2).

2-Ацил-3а,4,5,7а-тетрагидроизоиндолины. Спиртовой раствор *N*-аллил-*N*-2,4-пентадиенилациламида нагревался на кипящей водяной бане 25 час. После отгонки спирта остаток перегонялся (табл. 3).

2-Ацил-3а,4,5,7а-тетрагидро-5,7а-эпоксизоиндолины. Спиртовой раствор *N*-аллил-*N*-фурфурилациламида нагревался на кипящей водяной бане 12 час. Продукт циклизации осаждался абс. эфиром (табл. 3).

Таблица 3

Продукты циклизации IIa-г, IVa-г

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	N, %		R_f	ИК спектр, см ⁻¹ >C=O
						найденно	вычислено		
IIa	95	138—139/4	—	0,9998	1,5002	8,73	8,48	0,15*	1670
IIб	85	115—116/1	—	1,0477	1,5250	7,87	7,82	0,18**	1665
IIв	85	155—156/3	—	1,1970	1,5475	7,25	7,01	0,87*	1670
IIг	85	154—155/2	—	1,3407	1,5342	5,40	5,21	0,86*	1660
IVa	95	—	44—45	—	—	7,36	7,40	0,29***	1655
IVб	85	—	56—57	—	—	7,15	7,20	0,32***	1660
IVв	85	—	63—69	—	—	6,21	6,56	0,31***	1660
IVг	85	—	76—78	—	—	5,01	4,95	0,35***	1650

* Бутиловый спирт: этиловый спирт: вода: укс. кислота, 10:7:3:1.

** Бензол: эфир, 5:1.

*** Бензол: эфир, 5:3.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXXXVI. ԿԱՐԲՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱԼԻԼ-2,4-ՊԵՆՏԱԴԻԵՆԻԼ(ՖՈՒՐՖՈՒՐԻԼ)-
ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՆԵՐՄՈՆԵԿՈՒԱՅԻՆ ՑԻԿԼԱՑՈՒՄ

Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Տ. Ռ. ՄԵԼԻԿԻԱՆ, Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ռ. Ս. ՄԿՐՏՅԱՆ
և Կ. Մ. ԹԱՀՄԱԶՅԱՆ

Նախկինում հաղորդվել էր ալիլ-2,4-պենտադիենիլացետամիդի ներմուծ-
կուլային ցիկլացման մասին: Ներկա հաղորդումը նվիրված է նմանօրինակ
միացությունների ցիկլացման հետազոտությանը: Ցիկլացումն իրա-
կանացված է թթուների ամիդների կամ նրանց սպիրտային լուծույթների
տաքացմամբ: Ստացված միացությունների կառուցվածքը հաստատված է
ֆիզիկո-քիմիական եղանակներով:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND
AMMONIUM COMPOUNDS

CXXXVI. INTRAMOLECULAR CYCLIZATION OF ALLYL-2,4-PENTADIENYL-
(FURFURYL)AMIDES OF CARBOXYLIC ACIDS

A. T. BABAYAN, T. R. MELIKIAN, G. H. TOROSSIAN,
R. S. MKRTCHIAN and K. Ts. TAHMAZIAN

It has been shown that allyl-2,4-pentadienyl(furfuryl)amides undergo
intramolecular cyclization on heating.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Г. О. Торосян, Т. Р. Меликян, Арм. хим. ж., 29, (1976).
2. К. Ц. Тагмазян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабаян, ЖорХ, 10, 202 (1974).