

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.947+547.233

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ
 СОЕДИНЕНИЙ

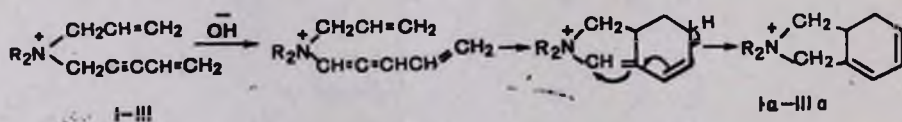
ХИИ. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ СОЛЕЙ ДИАЛКИЛАЛ-
 ЛИЛ(3-ВИНИЛ(ФЕНИЛ)ПРОПАРГИЛ)АММОНИЯ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 I 1976

Настоящее сообщение посвящено изучению внутримолекулярных превращений солей аллил(3-винилпропаргил)пирролидиния (I), -морфо-
 линия (II), метилбензилаллил(3-винилпропаргил)аммония (III), ал-
 лил(3-фенилпропаргил)пирролидиния (IV), -морфолина (V) и метил-
 бензилаллил(3-фенилпропаргил)аммония (VI) в водно-щелочной среде.
 Результаты приведены в табл. 1. Показано, что соли I—III, подобно дру-
 гим диалкильным аналогам [1], в присутствии 0,2 г-экв щелочи цикли-
 зуются с саморазогреванием, приводя к образованию 3а, 4-дигидроизонн-
 долиниевых солей Ia—IIIa.



На примере солей I, II показано, что циклизация бурно протекает да-
 же в присутствии 0,1 г-экв щелочи на моль взятой соли. Циклизация со-
 лей IV и V происходит при нагревании на кипящей водяной бане в при-
 сутствии 0,4 г-экв щелочи. При этом имеет место также перегруппиров-
 ка-расщепление с образованием α-аллилкоричного альдегида (VII) с 23
 и 33% выходами, соответственно.

Исходные соли (т. пл., °С)	Найдено, %		Вычислено, %	
	N	Hal	N	Hal
I (65)	5,52	31,43	5,47	31,25
II (103—104)	5,10	29,42	5,15	29,41
III (гигр.)	5,18	13,15	5,35	13,56
IV (114—115)	4,58	26,52	4,57	26,14
V (156—158)	4,91	24,60	4,35	24,84
VI (гигр.)	4,70	15,58	4,49	16,07

Таблица 1

Циклизация солей I—V в соли Ia—Va

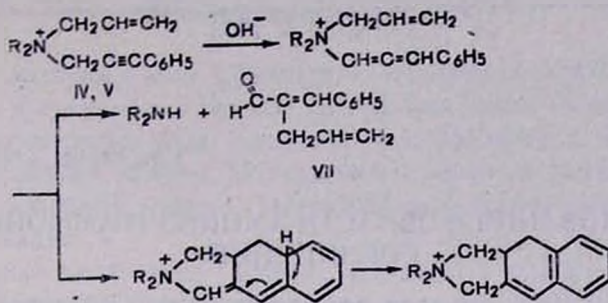
ИК спектр, см^{-1} , (УФ спектр, нм)	Продукт циклизации, т. пл., °C (выход, %)	Найдено, %		ИК спектр, см^{-1} , (УФ спектр, нм)
		N	Hal	
1600, 1630, 2240 (220)	Ia, 220—221 (94)	5,43	31,60	738, 778, 1601, 1646 (235)
950, 990, 1600 (230)	IIa, 240 (80)	5,14	29,65	(235)
1610, 1640, 2250 (225)	IIIa, 133 (80)	4,97	13,02	(235)
1574, 1660, 2230 (240)	IVa, 223—224 (57)	4,87	26,25	(215, 225, 260, 275)
2234 (285)	Va, 238—240 (50)	4,16	25,21	742, 752, 1480, 1571 (260, 270)
1560, 1590, 1630, 2240 (240)	не образуется			

А м и н ы	Выход, %	Т. кип., °C/мм
N-Метил-N-аллил-N-(3-винилпропаргил)амин	71	46—47/7—8
N-3-Винилпропаргилпирролидин	50	66—67/2
N-Метил-N-аллил-N-(3-фенилпропаргил)амин	71	112—113/1,5—2
N-3-Фенилпропаргилпирролидин	67	162—163/2
N-3-Фенилпропаргилморфолин	70	153—154/1—2

Таблица 2

Исходные 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		
0,8455	1,4810	79,15	9,51	11,03	80,00	9,63	10,37	1605, 1642, 2221 3022	75
0,9020	1,5052	79,20	10,12	10,05	80,00	9,63	10,37	1612, 2214, 3006 3090	88—90
0,9485	1,5450	83,37	7,93	7,78	83,78	8,10	7,57	1600, 2240, 3080 (240)	82
0,9866	1,5620	83,45	7,94	7,69	84,33	8,11	7,57	1490, 1576, 1600, 1815, 1870, 1945 2240	210
1,0484	1,5670	76,98	7,19	7,24	77,62	7,46	6,97	1570, 1600, 2240, 3035, 3060, 3080 (240)	151—153



Соль VI в присутствии 0,2 г-экв щелочи при нагревании не циклизуется, продукты перегруппировки-расщепления и перегруппировки Стивенса образуются с ничтожными выходами (4—5%). Основная часть соли возвращается в неизменном виде. В присутствии эквимольного количества щелочи образуются α-аллилкоричный альдегид (50%) и продукт стивенсовской перегруппировки (24%), строение которого пока не уточнено. Часть исходной соли (10%) возвращается обратно. Амины, синтезированные по реакции Манниха (табл. 2), исходные соли и продукты циклизации (табл. 1) описываются впервые.

Экспериментальная часть

Общее описание циклизации солей I—V К водному раствору испытуемой соли прибавляется 0,2 г-экв водного раствора едкого кали на моль взятой соли*. Циклизация солей I—III протекает быстро с самонагреванием. В остальных случаях реакционная смесь нагревается на кипящей водяной бане 13—14 час. Затем реакционная смесь экстрагируется эфиром, водный раствор нейтрализуется галондоводородной кислотой и выпаривается досуха. Из остатка абс. спиртом экстрагируются продукты циклизации. Эфирный экстракт подкисляется соляной кислотой и солянокислый слой отделяется от эфирного. В случае соли IV из эфирного слоя получен α-аллилкоричный альдегид с 23%, а в случае соли V—33% выходом. 2,4-Динитрофенилгидразон после 2-кратной перекристаллизации плавится при 191—192°; в [1] ошибочно указывается 170°. Подщелочением солянокислого раствора выделяются соответствующие вторичные амины с 8—10% выходами.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабаян, Эл. О. Чухаджян, Ф. С. Киноян, Арм. хим. ж., 23, 149 (1970).

* В случае солей I, V прибавляется 0,4 г-экв щелочи на моль взятой соли.