

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХХХІХ. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ N-АЛЛИЛАМИДОВ КОРИЧНОЙ И ФУРАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТ

Т. Р. МЕЛИҚЯՆ, Г. О. ТОРОСЯՆ, Р. С. МҚРТЧЯՆ,
 К. Ц. ТАГМАЗЯՆ և А. Т. БАБАЯՆ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 XII 1977

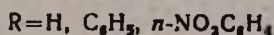
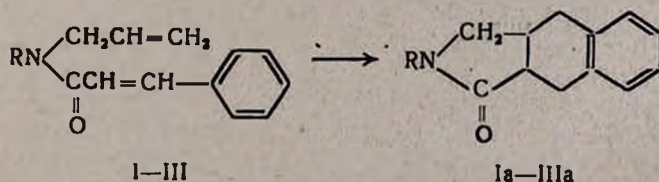
Установлено, что N-аллилами́ды коричной и фуранкарбонОВОЙ кислот подверга-
 ются внутримолекулярной термической циклизации в производные бенз- и эпокси-
 изониндол-1-онов.

Табл. 2, библи. ссылок 5.

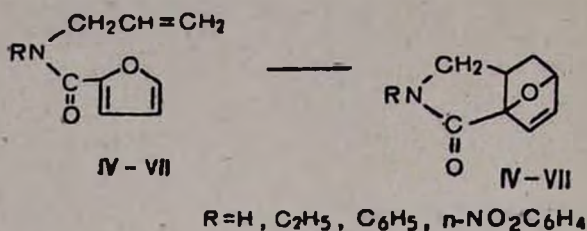
Ранее сообщалось, что N-аллил-N-2,4-пентадиенил(фурфурил)-
 амиды органических кислот подвергаются внутримолекулярной цик-
 лизации [1, 2].

В литературе известна циклизация циннаамидов, содержащих
 N-циннамилъную и N-фенилпропаргильную группы в результате наг-
 ревания их в ДМФА при 140° [3].

Настоящая работа посвящена изучению циклизации N-аллилами-
 дов коричной и фуранкарбонОВОЙ кислот. Нагревание N-аллилциннам-
 амидов приводит к образованию производных 2,3,3а,4,9,9а-гексагид-
 ро-1 (Н) -бенз (I) изониндол-1-она.



В результате циклизации амидов фуранкарбонОВОЙ кислоты получены
 производные 2,3,3а,4,5,7а-гексагидро-5,7а-эпокси-1 (Н) изониндол-1-она.

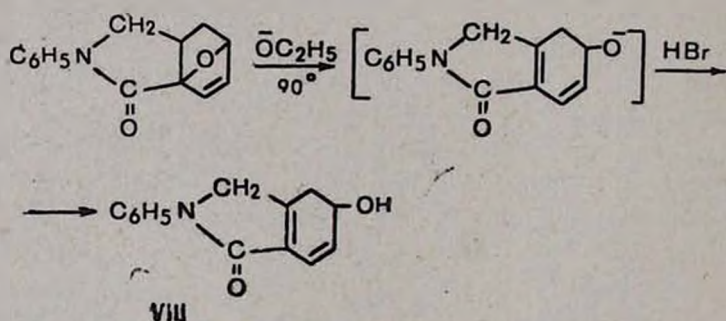


Циклизация амидов I—VII происходит при более жестких условиях, чем циклизация амидов карбоновых кислот [1, 2, 5], что объясняется меньшей энергетической щелью между ВЗМО диена и НСМО диенофила в случае амидов карбоновых кислот [3]. Как и следовало ожидать, увеличение электроотрицательности заместителя R при атоме азота ускоряет реакцию циклизации.

Циклизация осуществлена нагреванием диметилформаидных растворов соответствующих амидов при 140° .

В случае амидов фуранкарбоновой кислоты при $R=H$ реакция протекает медленнее, чем при $R=C_2H_5$, что согласуется с литературными данными [4].

Раскрытие эпоксидного кольца происходит довольно легко при нагревании амида Va в спиртовой щелочи. Образуется 2-фенил-2,3,4,5-тетрагидро-4-ол-1(Н)изоиндол-1-он (VIII) по схеме



Исходные амиды получены взаимодействием хлорангидридов соответствующих кислот со вторичными аллиламинами (табл. 1). Состав исходных веществ и продуктов циклизации установлен данными элементного анализа, строение — ИК и УФ спектральных анализов (табл. 1, 2).

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20, УФ спектры — на «Specord UV-Vis»

Исходные амиды

Таблица 1

Соединение	Исходные амиды	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Т. пл., °C	N, %		ИК спектр, см ⁻¹	УФС, н.м
							найдено	вычислено		
I		85	—	—	—	55—56	7,35	7,48	720, 920, 980, 1500, 1555, 1620, 1660	223, 274
II		80	—	—	—	135—137	5,05	5,32	710, 910, 970, 1500, 1570, 1625, 1680	221, 297
III		85	—	—	—	209—210	9,25	9,06	715, 920, 975, 1500, 1570, 1625, 1685	227, 333
IV		90	134—135/7	1,1310	1,5312	—	9,35	9,26	925, 1500, 1575, 1605, 1660	254
V		85	136—137/6	1,0702	1,5231	—	8,05	7,82	925, 1500, 1570, 1605, 1665	250
VI		90	—	—	—	42—43	6,29	6,17	920, 1500, 1580, 1610, 1675	255, 325
VII		80	—	—	—	188—189	10,50	10,29	925, 1575, 1605, 1615, 1660	258, 324

Циклизация амидов I—VII в ДМФА при 140°

Исх. амиды	Продолж. нагрева, час	Продукты циклизации	Выход, %	Т. пл., °С	N, %		ИК спектр, см ⁻¹	УФС, нм
					найденно	вычислено		
I	30		60	76—77	7,60	7,48	735, 1500, 1602, 1715	223
II	12		85	166—167	5,46	5,32	735, 1505, 1600, 1710	225
III	8		85	выше 300 разл.	9,25	9,06	738, 1500, 1600, 1720	235
IV	12		90	188—189	9,20	9,26	730, 1660	—
V	5		95	179—180	7,89	7,82	735, 1675	—
VI	3		90	135—136	5,93	6,17	726, 1500, 1535, 1598, 1690	250
VII	2		85	218—219	10,11	10,29	732, 1505, 1538, 1600, 1670	252

N-Аллил-*N*-арилциннамид (II). К аллилариламину медленно при-
капывают раствор хлорангидрида коричной кислоты в хлороформе при
интенсивном перемешивании и охлаждении водой. На следующий день
реакционную смесь фильтруют. Фильтрат промывают водой, перегоня-
ют хлороформ. Остаток (кристаллы белого цвета) дважды промыва-
ют эфиром и высушивают (табл. 1).

N-Аллил-*N*-арилциннамамид (II). К аллилариламину медленно прикапывают раствор хлорангидрида коричной кислоты в хлороформе при интенсивном перемешивании и охлаждении водой. На следующий день реакционную смесь фильтруют. Фильтрат промывают водой, перегоняют хлороформ. Остаток (кристаллы белого цвета) дважды промывают эфиром и высушивают (табл. 1).

N-Аллил-*N*-этиламид фуранкарбоновой кислоты (V). К аллилэтиламину прикапывают раствор хлорангидрида фуранкарбоновой кислоты в хлороформе при интенсивном перемешивании и охлаждении водой. На следующий день реакционную смесь фильтруют, фильтрат промывают водой, после чего перегоняют (табл. 1).

2-Фенил-2,3,3а,4,9,9а-гексагидро-1(Н)бенз-[f]изоиндол-1-он. Диметилформамидный раствор *N*-аллил-*N*-арилциннамамида нагревают на масляной бане при 140° (табл. 2).

2-Фенил-2,3,4,5-тетрагидро-4-ол-1(Н)изоиндол-1-он (VIII). К 2-фенил-2,3,3а,4,5,7а-гексагидро-5,7а-эпокси-1(Н)изоиндол-1-ону (VIa) добавляют эквимолярное количество спиртового раствора едкого натра. Смесь нагревают на кипящей водяной бане 12 час., после чего добавляют водный раствор HBr . На следующий день от реакционной смеси отгоняют спирт и воду. Остаток обрабатывают абс. спиртом, NaBr удаляют фильтрованием. Спирт из фильтрата отгоняют, осадок промывают эфиром, высушивают. Выход 78%, т. пл. 95—96°. Найдено N %: 5,99. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Вычислено N %: 6,17. ИКС, см^{-1} : 1580, 1680, УФ 250 нм.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

СХХХІХ. ԴԱՐՁՆԱԹԲՎԻ ԵՎ ՆՈՒՐԱՆԿԱՐՐՈՆԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ
N-ԱԼԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՆԵՐՄՈՆԵԿՈՒԱՅԻՆ ՑԻԿԼԱՑՈՒՄ

Տ. Ռ. ՄԵԼԻՔՅԱՆ, Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ռ. Ս. ՄԿՐՏՅԱՆ,
Կ. Մ. ԹԱՀՄԱԶՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Հաղորդումը նվիրված է դարչնաթթվի և ֆուրանկարբոնաթթվի *N*-ալիլամինների ցիկլման ուսումնասիրմանը: Ցույց է տրված, որ ցիկլումը կատարվում է 140°-ում: Ստացված միացությունների կառուցվածքը հաստատված է ֆիզիկա-քիմիական եղանակներով:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES
AND AMMONIUM COMPOUNDSCXXXIX. INTRAMOLECULAR CYCLIZATION OF ALLYL CINNAMAMIDES
AND ALLYL FURANCARBOXYLIC ACID AMIDEST. R. MELIKIAN, G. H. TOROSSIAN, R. S. MKRTCHIAN,
K. Ts. TAHMAZIAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that allyl cinnamamides and allyl furancarboxylic acid amides undergo intramolecular cyclization on heating in DMFA at 140°C with the formation of dibenzo- and epoxyisoindol-1-one derivatives. The yields of the cyclization of products are almost quantitative.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, Т. Р. Меликян, Г. О. Торосян, Р. С. Мкртчян, К. Ц. Тагмазян, Арм. хим. ж., 29, 388 (1976).
2. Г. О. Торосян, Р. С. Мкртчян, Т. Р. Меликян, К. Ц. Тагмазян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 30, 579 (1977).
3. L. H. Klett, T. M. McGuire, K. W. Goplnath, J. Org. Chem., 41, 2571 (1976).
4. H. W. Cschwend, A. O. Lee, J. Org. Chem., 38, 2169 (1973).
5. Т. Р. Меликян, Г. О. Торосян, Р. С. Мкртчян, К. Ц. Тагмазян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 30, 138 (1977).