

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХХХІІ. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕРМИЧЕСКАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ АЛЛИЛ-2,4-ПЕНТАДИЕНИЛ(ФУРФУРИЛ)АМИДОВ БЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 II 1977

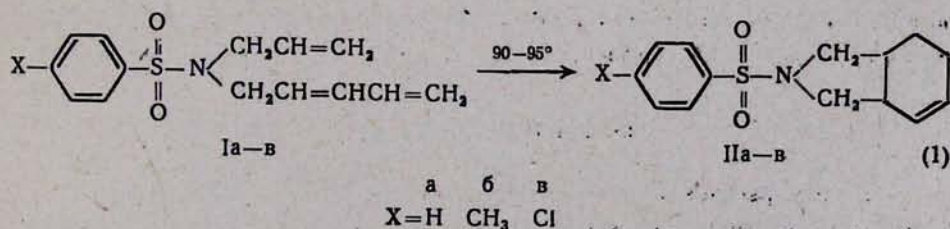
Внутримолекулярная циклизация аллил-2,4-пентадиенил(фурфурил)амидов карбоновых кислот, приводящая к образованию производных тетрагидроизоиндолина, распространена на сульфамиды. Показано, что последние циклизуются очень медленно. Щелочным гидролизом продукта циклизации получен тетрагидроизоиндоллин.

Табл. 2, библи. ссылок 1.

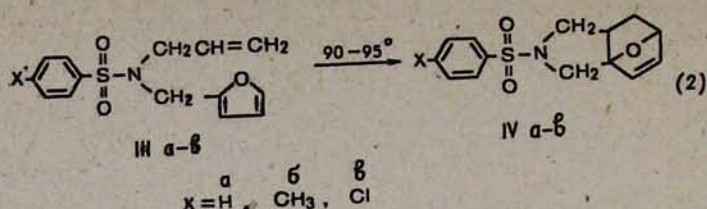
Настоящее сообщение посвящено циклизации сульфамидов, содержащих при азоте аллильную группу с 2,4-пентадиенильной (Ia-в) или фурфурильной (IIa-в). Данные относительно исходных сульфамидов приведены в табл. 1.

Все указанные амиды в результате нагревания в чистом виде или в спиртовом растворе на кипящей водяной бане подвергаются внутримолекулярной циклизации с высокими выходами (табл. 2).

В результате циклизации сульфамидов Ia-в, содержащих в качестве диенового фрагмента 2,4-пентадиенильную группу, образуются соответствующие 2-бензолсульфонил-3а, 4,5,7а-тетрагидроизоиндолины IIa-в (схема 1).

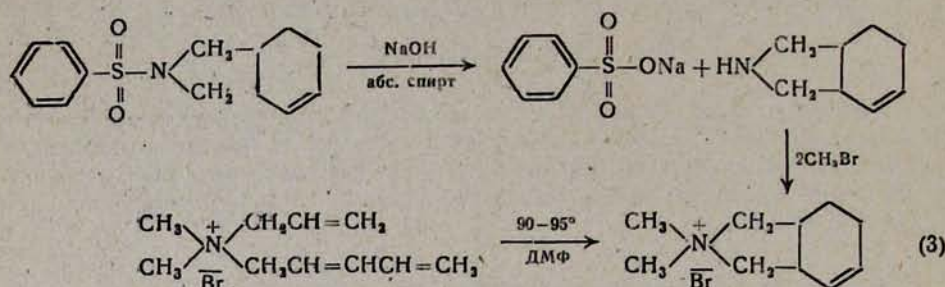


В результате циклизации сульфамидов IIa-в, содержащих фурфурильную группу, образуются соответствующие 2-бензолсульфонил-3а,4,5,7а-тетрагидро-5,7а-эпоксиизоиндолины IVa-в (схема 2).



Исходные амиды получены взаимодействием бензолсульфонил-хлорида с аллил-2,4-пентадиенил- и аллилфурфуриламинами (табл. 1). Последние получены по прописи [1].

Индивидуальность исходных сульфамидов и продуктов их циклизации установлена с помощью ТСХ, состав и строение—данными элементного анализа и УФС, а также химическим путем—щелочным гидролизом IIa в тетрагидроизоиндолин (схема 3).



Индивидуальность 3a,4,5,7a-тетрагидроизоиндолина установлена ТСХ и ГЖХ, состав и строение—элементным анализом, ИК спектрами, а также отсутствием депрессии т. пл. продукта его бромметилирования в смеси с бромистым диметилтетрагидроизоиндолином, полученным встречным синтезом (схема 3).

В отличие от ацильных аналогов для циклизации вышеприведенных амидов Ia-в и IIIa-в требуется продолжительное нагревание.

Снижение скорости циклизации при переходе от ациламидов к бензолсульфамидам, по-видимому, связано с пространственными затруднениями, создаваемыми двумя кислородными атомами. На модели видно, что из-за этих атомов затруднено копланарное расположение реагирующих групп.

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 м, d = 6 мм).

Таблица 1

Исходные сульфамиды Ia—в, IIIa—в

Соединение	Исходный амид	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	N, %		УФС, нм
						найденно	вычислено	
Ia		85	204—205/3	1,1581	1,5638	5,32	5,32	230
Iб		85	210—212/2	1,1410	1,5595	5,09	5,06	235
Iв		90	195—200/4	1,2072	1,5620	5,03	4,71	230
IIIa		95	191—193/2	1,2817	1,5590	4,91	5,06	220
IIIб		90	206—208/2	1,2796	1,5552	4,80	4,81	225
IIIв		95	195—196/2	1,2664	1,5627	4,30	4,49	220

Таблица 2

Продукты циклизации IIa—в, IVa—в

Соединение	Продукт циклизации	Продолж. нагревания, час	Выход, %	Т. пл., °C	Т. кип., °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	N, %	
								найденно	вычислено
IIa		50—60	90	—	224—225/3	1,2317	1,5649	5,40	5,32
IIб		50—60	95	—	223—225/2	1,1998	1,5627	5,03	5,06
IIв		50—60	95	—	235—236/4	1,2905	1,5640	4,98	4,71
IVa		50—60	95	124—125	—	—	—	5,14	5,06
IVб		50—60	90	гигроск.	—	—	—	5,13	4,81
IVв		50—60	95	119—120	—	—	—	4,61	4,49

Синтез исходных амидов и их циклизация осуществлены по [1] (табл. 1, 2).

Щелочной гидролиз 2-бензолсульфонил-3а,4,5,7а-тетрагидроиндоиндолина. Взаимодействием 6,5 г (0,025 моля) 2-бензолсульфонил-3а,4,5,7а-тетрагидроиндоиндолина с 1,5 г (0,38 моля) NaOH в 20 мл абс. спирта получено 2,8 г (92%) 3а,4,5,7а-тетрагидроиндоиндолина. Т. кип. 74—75°/5 мм, n_D^{20} 1,4875, d_4^{20} 0,9157, M_{RD} 38,53; выч. 37,88. Найдено %: N 11,20; $C_8H_{12}N$. Вычислено %: N 11,38. ИК спектр, ν см⁻¹: 1640, 3020 (циклогексеновое кольцо). Пикрат, т. пл. 103—104°. Найдено %: N 16,12. Вычислено %: N 15,91. Продукт бромметилирования не дает депрессии температуры плавления в смеси с бромистым 2,2-диметилтетрагидроиндоиндолином.

**ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ**

CXXXII. ՍՈՒՆՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԼԻԼ-2,4-ՊԵՆՏԱԴԻԵՆԻԼ(ՖՈՒՐՖՈՒՐԻԼ)-
ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՆԵՐՄՈՒԿՈՒԼԱՅԻՆ ՑԻԿԼՈՒՄ

Ռ. Ս. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Տ. Ռ. ՄԵԼԻԿՅԱՆ,
Կ. Մ. ԲԱԶՄԱՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ներկա հաղորդումը նվիրված է սուլֆոթթյունների ալիլ-2,4-պենտադիենիլ-
(ֆուրֆուրիլ)ամիդների ցիկլման ուսումնասիրմանը: Ցույց է տրված, որ
ցիկլումը կատարվում է շատ դանդաղ: Ստացված միացությունների կառուց-
վածքը հաստատված է ֆիզիկա-քիմիական եղանակներով: Ցիկլման պրոդուկ-
տի հիմնային հիդրոլիզով ստացվել է տետրահիդրոդիդրոլին:

**INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES
AND AMMONIUM COMPOUNDS**

CXXXII. INTRAMOLECULAR CYCLIZATION OF ALLYL-2,4-PENTADIENYL-
(FURFURYL)SULPHONIC ACID AMIDES

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

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

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Т. Р. Меликян, Г. О. Торосян, Р. С. Мкртчян, К. Ц. Тагмазян, Арм.
хим. ж., 29, 388 (1976).