

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.292+541.61+315.2

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И
 АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХХХVIII. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ АЛЛИЛ-2,4-ПЕНТАДИЕ-
 НИЛ(ФУРФУРИЛ)АМИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

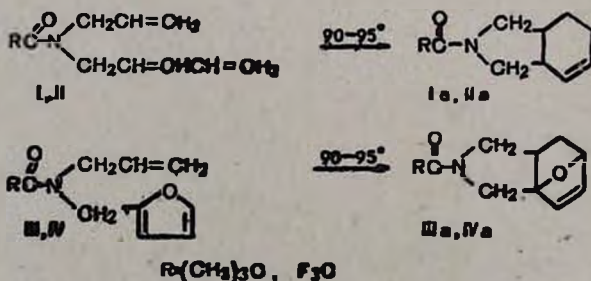
Поступило 2 XII 1977

Исследована реакция внутримолекулярной циклизации аллил-2,4-пентадиенил(фур-
 фурил)амидов триметил- и трифторуксусной кислот, приводящая к образованию произ-
 водных 2-ацил-3а,4,5,7а-тетрагидро- и -5,7а-эпоксизиндолинов. Установлено, что
 скорость реакции зависит не только от стерических, но и от стереоэлектронных фак-
 торов.

Табл. 3, библи. ссылок 8.

Ранее было показано, что по своему положительному влиянию на
 скорость циклизации аллил-2,4-пентадиенил(фурфурил)амидов карбо-
 новых кислот ацильные группы располагаются в следующем порядке:

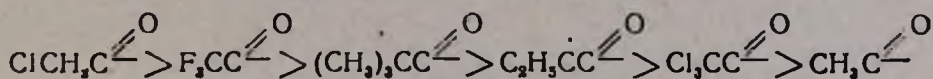
$\text{ClCH}_2\text{C}(=\text{O}) > \text{C}_2\text{H}_5\text{C}(=\text{O}) > \text{Cl}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O}) > \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})$ [1]. С целью расширения
 приведенного ряда нами исследована внутримолекулярная циклизация
 аллил-2,4-пентадиенил(фурфурил)амидов триметил- и трифторуксусной
 кислот, приводящая к образованию 2-ацил-3а,4,5,7а-тетрагидро- и -5,7а-
 эпоксизиндолинов, соответственно.



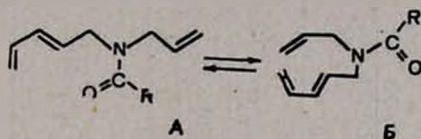
Циклизация осуществлена нагреванием исходных амидов на кипя-
 щей водяной бане. Исходные амиды получены взаимодействием хлоран-

гидрида триметилуксусной и ангидрида трифторуксусной кислот с аллил-2,4-пентадиенил(фурфурил)аминами (табл. 1).

Изучена кинетика циклизации (табл. 3). Дополнив вышеприведенный ряд, получаем следующую последовательность:

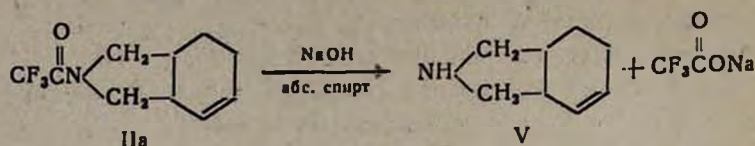


Ранее нами предполагалось, что увеличение объема заместителя при карбонильной группе должно приводить к замедлению циклизации [1]. Однако кинетические исследования показывают, что скорость реакции увеличивается при переходе от амида уксусной к амиду триметилуксусной кислоты. По-видимому, это связано с различием в конформациях изученных систем [2]. Поскольку диен и диенофил находятся в одном субстрате, то нижеприведенное конформационное равновесие становится определяющим



По всей вероятности, при переходе от метильного заместителя к трет. бутильному начинает преобладать конформация Б, где диен и диенофил более сближены. Казалось, что замена водородных атомов в ацильной группе на хлор и фтор должна способствовать циклизации, т. к. благоприятное влияние ацильной группы связано с *p*- π сопряжением, приводящим к частичному ониевому состоянию атома азота [3, 4]. В случае амидов трихлор- и трифторуксусной кислот наблюдается аномальное явление—понижение скорости циклизации. Известно, что при наличии в молекуле электронооттягивающих групп и свободных электронных пар относительная стабильность конформеров обусловлена не только стерическими, но и стереоэлектронными факторами. Особенно это относится к реакциям, протекающим с синхронным механизмом [5]. Наличие стереоэлектронных взаимодействий, по-видимому, обуславливает понижение скорости циклизации амидов трихлоруксусной кислоты. В монохлоруксусном аналоге такие взаимодействия сведены к минимуму, поэтому скорость реакции в этом случае наибольшая. Согласно литературным данным, уменьшение порядкового номера галогена приводит к уменьшению стереоэлектронных взаимодействий [6]. Этим можно объяснить повышение скорости циклизации в случае амидов II и IV по сравнению с трихлораналогами.

Индивидуальность исходных амидов и продуктов циклизации установлена ТСХ, состав—элементным, строением—ИК и УФ спектральными анализами (табл. 1,2), в случае IV и IVa—данными ПМР, в случае IIa—химическим путем—гидролизом амида в 3a,4,5,7a-тетрагидроизониндолин (V).



Экспериментальная часть

ТСХ осуществлена на пластинках «Silufol UV-254» (проявление — парами йода). Кинетические исследования проводились спектрофотометрическим методом на приборе СФ-4А.

Таблица 1

Исходные амиды

№ соединения	Выход, %	R_f	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	N, %		ИК, см ⁻¹			УФС нм
						найдено	вычислено	>C=CH_2	$\begin{array}{c} \\ \text{—C=C—C=—} \\ \end{array}$	>C=O	
I	84	0,61*	132—133/2	0,9122	1,4880	6,84	6,71	925, 980, 3080	1600	1660	220
II	80	0,80*	85—86/4	1,1183	1,4360	5,55	6,39	930, 3090	1600, 1640	1680	220
III	88	0,63*	152—153/2	0,9951	1,4982	6,48	6,33	920, 970, 3080	1505, 3130	1650	220
IV	92	0,56*	45—47/1,1·10 ⁻²	1,2319	1,4504	6,15	6,01	925, 3090	1510, 3140, 1600	1685	220

* Эфир: бензол, 5:1.

Таблица 2

Циклизация амидов I—IV при 90—95°

№ соединения	Выход, %	R_f	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	N, %		ИКС, см ⁻¹
							найдено	вычислено	
Ia	88	0,43*	148—149/1	—	0,9839	1,5028	6,52	6,71..	1630
IIa	85	0,60*	142—143/4	—	1,2794	1,4411	6,42	6,39	1670
IIIa	90	0,51*	—	82—83	—	—	6,43	6,33	1620
IVa	95	0,78*	85—87/10 ⁻²	65—66	—	—	5,87	6,01	1675

* Эфир: бензол, 5:1.

N-Аллил-*N*-фурфуриламид трифторуксусной кислоты (IV). Смесь двухмольного количества *N*-аллил-*N*-фурфуриламина и трифторуксусного ангидрида в абс. эфире при 0° интенсивно перемешивалась 30 мин.

После чего реакционная смесь фильтровалась от выпавшего ацетата, фильтрат промывался водой, эфирный слой отделялся и перегонялся (табл. 1). ПМР, 60 мгц, δ , м. д.: 7,05 (с, O—CH=); 5,9 (с, =CH—CH=).

4,9 (м, —CH=CH₂—), 4,2 (с, H—CH₂—C=), 3,63 (д, N—CH₂—).

2-Трифторацетил-3а,4,5,7а-тетрагидро-5,7а-эпоксизоиндолин (IVa). Исходный амид IV нагревался на кипящей водяной бане в течение 7 час. Реакционная смесь перегонялась (табл. 2). ПМР, 60 мгц, δ , м. д.: 6,2 (с, —CH=CH—), 5,85 (д, O—CH—), 3,8 (м, N—CH₂—), 1,5—1,8 (м, —CH—CH₂—).

Щелочной гидролиз амида IIa осуществлен по [7], синтез амидов триметилуксусной кислоты — по [8].

Таблица 3

Кинетические данные циклизации амидов в водном растворе

Соединение	T, °C	K · 10 ³ , мин ⁻¹	E, ккал/моль	lg A	—ΔS [‡] , энтр. ед.	K × 10 ³ , мин ⁻¹ 40°
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3)_3\text{CCN} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \end{array} \end{array}$	56,2	0,042	21,55	11,00	10,16	0,0069
	65,3	0,101				
	75,5	0,270				
	86,3	0,670				
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{F}_3\text{CCN} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \end{array} \end{array}$	55,3	0,086	16,23	7,77	24,95	0,0264
	66,2	0,182				
	75,2	0,350				
	85,5	0,710				
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3)_3\text{CCN} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \end{array}$	56,0	0,131	20,67	10,89	10,69	0,0219
	65,1	0,290				
	75,0	0,740				
	86,3	1,870				
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{F}_3\text{CCN} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \end{array}$	55,5	0,180	16,98	8,59	21,21	0,0445
	65,8	0,370				
	75,5	0,790				
	84,5	1,520				

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

СХХХVIII. ԿԱՐԲՈՆԱՅԻՆ ԲԹՈՒՆՆԵՐԻ ԱՂԻ-2,4-ՊԵՆՏԱԴԻԵՆԻԼ(ՅՈՒՐՅՈՒՐԻԼ)-
ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՆԵՐՄՈՒԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՑԻԿԼՈՒՄ

Ռ. Ս. ՄԿՐՏԵՅԱՆ, Յ. Ռ. ՄԵԼԻՔՅԱՆ, Գ. Հ. ԲՈՐՈՍՅԱՆ,
Կ. Մ. ԲԱՀՄԱՋՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱՐԱՅԱՆ

Ներկա հաղորդումը նվիրված է տրիֆտոր- և տրիմեթիլքացախաթթվի
ալիլ-2,4-պենտադիենիլ(ֆուրֆուրիլ)ամիդների ներմուկեկուպլին ցիկլման ու-

սումնասիրմանը, Կատարված են կինետիկական ուսումնասիրություններ: Ցույց է տրված, որ ցիկլիան արագությամբ կախված է տարածական և ստերիկ էկզկտրոնային փոխազդեցություններից:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXXXVIII. INTRAMOLECULAR CYCLIZATION OF ALLYL-2,4-PENTADIENYL- (FURFURYL)CARBOXYLIC ACID AMIDES

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

It has been shown that allyl-2,4-pentadienyl(furfuryl)carboxylic acid amides undergo intramolecular cyclization on heating at 90—95°C forming tetrahydro and epoxyisindoline derivatives.

The yields of the cyclization products were almost quantitative.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. Р. Меликян, Г. О. Торосян, Р. С. Мкртчян, К. Ц. Тагмазян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 30, 156 (1977).
2. Heinz W. Gschwend, Avelina O. Lee, J. Org. Chem., 38, 2169 (1973).
3. L. H. Klemm, T. M. McGuire, K. W. Gopinath, J. Org. Chem., 41, 2571 (1976).
4. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмазян, А. И. Иоффе, Р. С. Мкртчян, Г. О. Торосян, ДАН Арм. ССР, 58, 275 (1974).
5. Н. С. Зефиоров, ЖВХО, 22, 261 (1977).
6. Дж. Стоддарт, Стереохимия углеводородов, Изд. «Мир», М., 1975.
7. Г. О. Торосян, Р. С. Мкртчян, Г. Р. Меликян, К. Ц. Тагмазян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 30, 579 (1977).
8. А. Т. Бабалян, Т. Р. Меликян, Г. О. Торосян, Р. С. Мкртчян, К. Ц. Тагмазян, Арм. хим. ж., 29, 389 (1976).