

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.947+547.651+547.233

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
 И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХХХVII. КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ОСНОВАНИЕМ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ
 ЦИКЛИЗАЦИЯ СОЛЕЙ ДИАЛКИЛПРОПАРГИЛ(АЛЛИЛ)-
 (3-п-ХЛОРФЕНИЛПРОПАРГИЛ)АММОНИЯ

А. Т. БАБАЯН, Э. О. ЧУХАДЖЯН и Л. А. МАНАСЯН

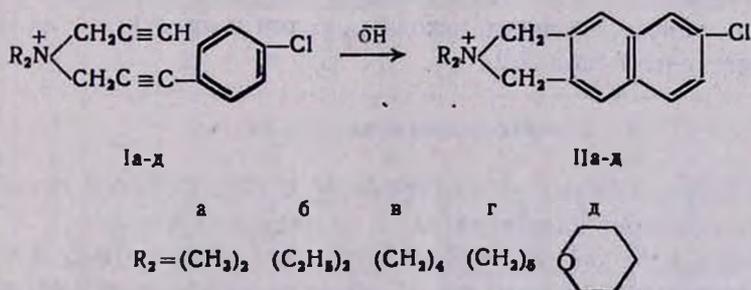
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 XII 1977

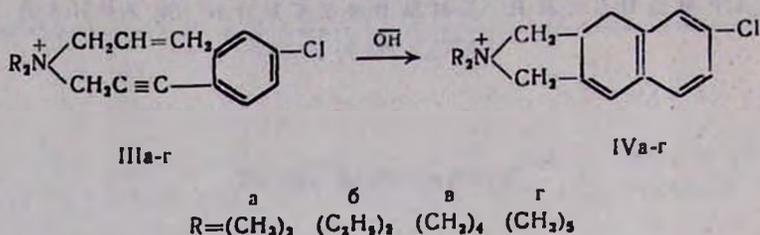
Циклизацией бромистых солей диалкилпропаргил(аллил) (3-п-хлорфенилпропаргил)-аммония получены хлорсодержащие бензизондолинновые и дигидрозондолинновые соли, соответственно. В случае солей, содержащих аллильную группу, наряду с циклизацией имеет место и реакция перегруппировки-расщепления с образованием α-аллил-п-хлоркоричного альдегида.

Табл. 2, библи. ссылок 4.

В продолжение исследований по катализируемой основанием циклизации солей аммония, содержащих «диенофильный» и потенциально «диеновый» фрагменты [1—3], изучалась циклизация солей диалкилпропаргил (3-п-хлорфенилпропаргил) аммония (I а-д) в соли 2,2-диалкил-6-хлорбенз[f]изоиндолинния (II а-д).

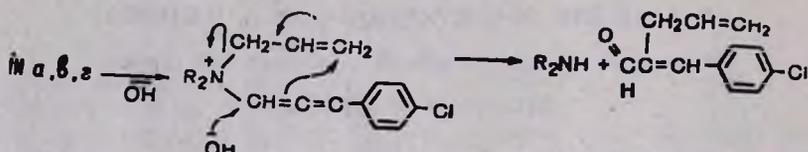


и диалкилаллил (3-п-хлорфенилпропаргил) аммония (III а-г) в соли 2,2-диалкил-3а,4-дигидро-6-хлорбенз[f]изоиндолинния (IV а-г)

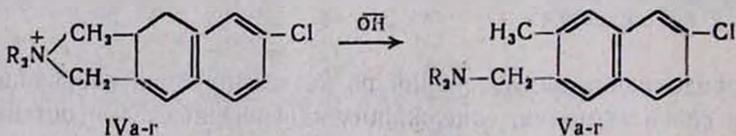


Соли I б-д в водном растворе в присутствии 0,1 *г-экв* щелочи циклизуются с саморазогреванием. В отличие от этого в случае соли Ia даже в присутствии 0,2 *г-экв* щелочи саморазогревания не наблюдается.

Для циклизации солей III а-г в присутствии 0,2 *г-экв* щелочи требуется нагревание на кипящей водяной бане. В этих условиях в случае солей IIIа, в и г наряду с циклизацией имеет место перегруппировка-расщепление [4] с образованием α -аллил-*п*-хлоркоричного альдегида с выходом (10—17%).



Водно-щелочное расщепление солей дигидронизоиндолия (IV а-г) протекает довольно легко и гладко, приводя к образованию 2-диалкиламинометил-3-метил-6-хлорнафталинов (Va-г).



Диалкил(3-*п*-хлорфенилпропаргил) амины синтезированы по реакции Манниха. Взаимодействием этих аминов с бромистым пропаргилом и соответственно с бромистым аллилом получены исходные соли. Данные, относящиеся к аминам, исходным солям и продуктам их циклизации, приведены в табл. 1,2.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20. Образцы готовились в виде прессованных пластинок или в вазелиновом масле.

Общая методика циклизации солей Ia-д в соли IIIa-д. К раствору 0,01 моля испытуемой соли в 6—7 мл воды добавляется 0,001 моля 2*н* раствора едкого кали. Через 2 часа фильтрованием отделяется продукт циклизации. В случае Ib, ввиду хорошей растворимости циклического продукта, реакционная смесь подкисляется бромистоводородной кислотой, выпаривается досуха и продукт циклизации экстрагируется абс. этанолом.

Результаты катализируемой основанием циклизации солей Ia-д и IIIa-г в соли IIa-д и IVa-г

Исходная соль (т. пл., °C)	Найдено, %		Вычислено, %		ИК-спектр, см ⁻¹ (УФ-спектр, нм)	Продукт циклизации (т. пл., °C)	Выход, %	Найдено, %		ИК-спектр, см ⁻¹ (УФ спектр, нм)
	Br ⁻	N	Br ⁻	N				Br ⁻	N	
Ia (168-169)	25,32	4,51	25,60	4,48	1600, 2125, 2240, 2920, 3200 (206, 250)	IIa (249-250)	83	24,72	4,32	830, 870, 1510, 1600 (230, 280)
Iб (145-146)	23,17	3,92	23,49	4,11	1590, 2110, 2240, 3200, (206, 250)	IIб (195-196)	95	23,55	4,09	830, 870, 1600, 3060 (230, 260, 268, 282, 290)
Iв (128-129)	23,74	4,06	23,63	4,13	1600, 2120, 2240 (250)	IIв (268-270)	98	23,36	4,25	830, 870, 1600 (230, 270, 280)
Iг (*)	22,61	3,80	22,70	3,97	1600, 2120, 2250 (206, 210, 250)	IIг (255-257)	90	23,17	4,31	830, 870, 1500, 1600 (230, 260, 280)
Id (*)	22,53	4,01	22,57	3,95	1500, 1600, 2120, 2240, 3030, 3090 (206, 250)	IIд (240-241)	90	22,01	3,83	830, 870, 1500, 1600, 3060 (230, 280)
IIIa (147-148)	24,88	4,51	25,44	4,48	1500, 1600, 2230, 3020, (205, 250)	IVa (217-218)	64	24,84	4,28	870, 1500, 1600, 3060 (206, 213, 220, 228, 278)
IIIб (137-138)	23,34	4,23	23,36	4,09	1500, 1600, 2230, 3020, (206, 250)	IVб (216-217)	90	23,29	4,09	870, 1520, 1600, 3060 (206, 215, 220, 228, 268, 278)
IIIв (*)	23,51	4,26	23,49	4,11	1500, 1600, 2225 (206, 250)	IVв (245)	62	23,77	4,13	870, 1600, 3020 (208, 215, 220, 228, 270)
IIIг (130-132)	22,60	3,77	22,57	3,95	1500, 1600, 2220 (205, 250)	IVг (238)	60	22,60	4,11	870, 1600, 3060 (210, 218, 270)

(*) Гигроскопична.

Таблица 2

Амины, описываемые впервые

Амины	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. пикрата, °С	ИК спектр, см ⁻¹ (УФ спектр, м.м)
					С	Н	N	С	Н	N		
Диметил-3-л-хлорфенилпропаргиламин	40*	135—136/3	1,075	1,5585	58,23	6,25	7,55	68,21	6,20	7,23	127—128	1490, 1600, 2260, 3040, 3070, 3090
Диэтил-3-л-хлорфенилпропаргиламин	76	152—155/3	1,023	1,5541	70,44	7,50	6,55	70,43	7,22	6,32	198—199	1590, 2225, 3030, 3060
3-л-Хлорфенилпропаргилпропиридин**	72	184—185/3		1,5721	70,84	6,51	6,47	71,07	6,38	6,38	219—220	1500, 1600, 2220, 3040, 3060, 3100
3-л-Хлорфенилпропаргилпиперидин	60	191—192/4		1,5722	71,78	6,80	5,68	71,95	6,85	5,99	213—215	1590, 1600, 2250, 3060, 3095
3-л-Хлорфенилпропаргилморфолин***	70	187—188/4		1,5720	66,07	5,80	5,84	66,24	5,94	5,94	202—203	1590, 1600, 1490, 2250
2-Диметиламинометил-3-метил-6-хлорнафталин	50	158—159/3		1,5930	70,63	6,74	5,53	71,94	6,85	5,69	159—160	805, 870, 1500, 3020, 3060 (233, 280, 312, 328)
2-Диэтиламинометил-3-метил-6-хлорнафталин	50	189—190/3			72,70	7,40	5,71	73,40	7,61	5,33	151—152	805, 868, 1500, 3030, 3060 (233, 270, 280, 312, 328)
2-Тетраметиленаминометил-3-метил-6-хлорнафталин	60	182—183/3			75,49	7,42	5,40	74,51	6,93	5,39	197—198	1500, 1600, 1620 (232, 270, 280, 328)
2-Пентаметиленаминометил-3-метил-6-хлорнафталин	80	196—197/3			75,68	7,24	4,97	74,58	7,31	5,12	196—197	805, 865, 880, 1500, 1580, 1620, 1635 (233, 270, 280, 312, 328)

* 35% непрореагировавшего 3-л-хлорфенилацетилена получено обратно.

** Т. пл. 29—30° } n_D²⁰ определялось непосредственно после перегонки.

*** Т. пл. 31—32° }

Общая методика циклизации солей IIIa-г в соли IV a-г. К раствору 0,01 моля испытуемой соли в 5—6 мл воды добавляется 0,002 моля 2 н раствора едкого кали. Реакционная смесь подогревается 2—3 часа при 90—92°, затем экстрагируется эфиром для удаления побочных продуктов. Эфирный экстракт декантируется и фильтрованием водного раствора отделяется циклический продукт. Эфирный экстракт промывается соляной кислотой. Подщелочением солянокислого раствора получено 5—6% диалкиламина и 4—5% высококипящего амина, пока не идентифицированного. Из эфирного слоя получен α -аллил-*n*-хлоркоричный альдегид с т. кип. 145°/3 мм. В случае соли IIIa—15%, IIIв—10%, IIIг—17%. Найдено %: С 69,72; Н 5,88. C₁₂H₁₁ClO. Вычислено %: С 69,73; Н 5,73. ИК спектр, см⁻¹: 1700 (сопр. карбонил. группа), 1630, 3090 ((несопр. двойная связь), 3050, 1600 (аромат. кольцо). 2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 170—171°.

Водно-щелочное расщепление циклических продуктов (IV a-г). К 0,05 моля испытуемой соли в 4 мл воды добавляется 3-кратное мольное количество 25% раствора едкого кали. Реакционная смесь подогревается при 120—130° 2—2,5 часа, затем дисстилят и реакционный остаток экстрагируется эфиром. После отгонки эфира получены соответствующие диалкиламинометилхлорнафталины (V a-г) (табл. 2). По данным ТСХ, вещество индивидуально. R_f Va=0,66 (Al₂O₃, бензол: эфир, 1:3), R_f Vб=R_f Vв=0,5 (Al₂O₃, бензол: эфир, 1:3), R_f Vг=0,71 (Al₂O₃, бензол).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXXXVII. ԴԻԱԿԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼ(ԱԼԼԻ)(Յ-Պ-ՔԼՈՐՖԵՆԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼ)-
ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՀԻՄՔՈՎ ԿԱՏԱԼԻԶՎՈՂ ՆԵՐՄՈԼԵԿՈՒԱՑԻՆ ՑԻԿԼԻԶԱՑԻՄ

Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Է. Հ. ՉՈՒՆԱԶՅԱՆ և Լ. Հ. ՄԱՆԱՍՅԱՆ

Դիակիլպրոպարգիլ(ալլիլ)(Յ-պ-քլորֆենիլպրոպարգիլ)ամոնիումային աղերի հիմքով կատալիզվող ներմոլեկուլային ցիկլմամբ ստացվում են քլորպարոունակող բենզիզոինդոլինիումային և դիհիդրոդիզոինդոլինիումային աղեր, համապատասխանաբար: Ալիլային խումբը պարունակող աղերի դեպքում ցիկլման ռեակցիայի հետ մեկտեղ կատարվում է վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիա՝ առաջացնելով α -ալիլ-պ-քլորոդարչնալդեհիդ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES
AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXXXVII. BASE-CATALYZED INTRAMOLECULAR CYCLIZATION OF DIALKYL
PROPARGYL(ALLYL)-3-*p*-CHLOROPHENYLPROPARGYL)AMMONIUM SALTS

A. T. BABAYAN, E. H. CHUKHAJIAN and L. H. MANASSIAN

Benzizoindoline and dihydrobenzizoindoline salts containing chlorine atoms have been obtained by the base-catalyzed intramolecular cycli-

zation of the title ammonium salts. In the case of salts containing allyl groups a rearrangement-cleavage reaction takes place together with the cyclization forming α -allyl-*p*-chlorocinnamaldehyde.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабян, ЖОрХ, 6, 1161 (1970).
2. А. Т. Бабян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабян, Э. О. Чухаджян, Ф. С. Киноян, Арм. хим. ж., 23, 149 (1970).
3. А. Т. Бабян, Э. О. Чухаджян, Г.Л. Габриелян, Арм. хим. ж., 29, 71 (1976).
4. А. Т. Бабян, М. Г. Инджикян, Tetrah., 20, 1371 (1964).