

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.61+547.12.554

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ  
 И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХVII. ВНУТРИ- И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ

Г. О. ТОРОСЯН, С. Л. ПАРАВЯН, К. Ц. ТАГМАЗЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 X 1978

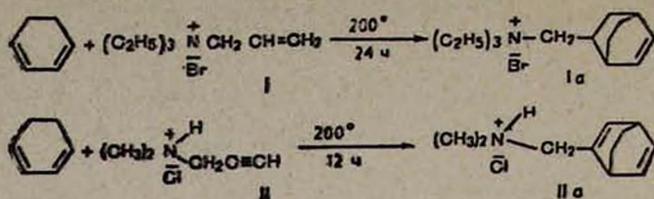
Исследована реакция межмолекулярной диеновой конденсации циклогексадиена с аминодиенофилами. В качестве диенового фрагмента в реакции внутримолекулярной циклизация применена циклогексаденильная группа.

Табл. 4, библиограф. ссылки 8.

Четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с 2,3-непределной группой 2,4-алкаденильную, подвергаются внутримолекулярной термической циклизации с образованием ди- и тетрагидроизоиндолиновых солей [1, 2]. Настоящее сообщение посвящено результатам диеновой конденсации циклогексадиена с аммоний- и аминодиенофилами (I—III) и внутримолекулярной циклизации бромистых солей IV—V, содержащих наряду с 2,3-непределной группой циклогексаденильную группу.

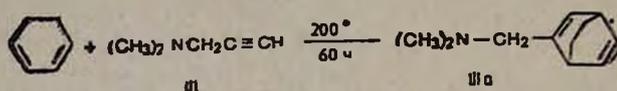
В диеновом синтезе 1,3-циклогексадиен впервые был использован Дильсом и Альдером [3]. Далее было установлено, что с этиленовыми диенофилами конденсация происходит в жестких условиях [4, 5], выходы невысокие, а с ацетиленовыми диенофилами реакция протекает в мягких условиях [6, 7].

Известно, что циклогексадиен вступает в реакцию «нормального» диенового синтеза. С этой точки зрения можно было ожидать циклизации циклогексадиена с солями аммония, содержащими 2,3-непределную группу. И действительно, продолжительное нагревание циклогексадиена с бромистым триэтилаллиламмонием и гидрохлоридом диметилпропаргиламина при 200° приводит к продуктам циклизации.

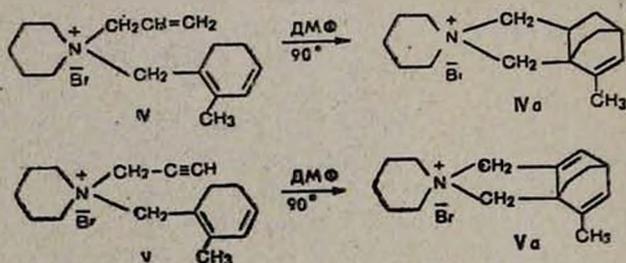


Индивидуальность продуктов циклизации подтверждена тонкослойным хроматографированием, состав и строение—элементным, ИК и УФ спектральными анализами.

В согласии с литературными данными [6] о сравнительной легкости циклизации циклогексадиена с ацетиленовыми диенофилами нам удалось получить продукт диеновой конденсации в результате продолжительного нагревания циклогексадиена с диметилпропаргиламином, в то время как с диметилаллиламином или аллилпиперидином не удалось.



Изучено также поведение циклогексадиенового фрагмента в реакциях внутримолекулярной циклизации. С этой целью синтезированы четвертичные аммониевые соли IV, V и подвергнуты циклизации. В обоих случаях в результате 60—75-часового нагревания диметилформамидного раствора этих солей образуется продукт циклизации: производное бицикло(2,2,2)октена и бицикло(2,2,2)октадиена, соответственно.

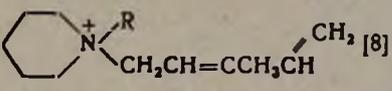
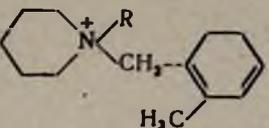


Строение продуктов циклизации подтверждено ИК и УФ спектрами, состав—элементным анализом. В УФ спектрах исходных солей имеется характерный максимум поглощения циклогексадиенильной группы при 225 нм, который отсутствует в продукте циклизации. Циклизация в этом случае протекает в мягких условиях, с количественными выходами.

Определены константы скоростей циклизации солей IV и V. Как видно из данных табл. 1, скорости циклизации этих солей намного ниже скоростей циклизации ранее изученных систем, содержащих 3-метил-2,4-пентадиенильную группу [8]. Вероятно, две метиленовые группы в циклогексадиенильном кольце затрудняют сближение реагирующих

фрагментов, что хорошо видно на молекулярных моделях "Courtauld Atomic Models".

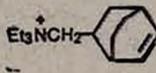
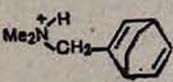
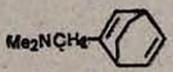
Таблица 1  
Константы скоростей циклизации четвертичных аммониевых солей IV, V

Четвертичные аммониевые соли	$K \cdot 10^{-2}, \text{мин}^{-1}$ при R=	
	аллил	пропаргил
	0,31	1,30
	0,058	0,19

Экспериментальная часть

УФ спектры веществ снимали на спектрофотометре «СФ-4А» при концентрации  $10^{-4}$ М в воде. ИК спектры записывали на спектрофотометре «UR-10». Хроматографирование аммониевых солей проводили на силуфоле UV-254 с использованием системы бутиловый спирт: этиловый спирт: вода: уксусная кислота, 7:5:3:1. ГЖХ—на хроматографе «Хром-31» (колонка—апиезон 5%, твин 10% на целите, скорость He 60—80 мл/мин, длина колонки 1 м, диаметр 6 мм).

Таблица  
Продукты межмолекулярной циклизации с циклогексадиеном

Соединение	Диенофил	$R_f$	Соединение	Аддукт	$R_f$	Выход, %	N, %		ИК спектр, $\text{см}^{-1}$
							найдено	вычислено	
I	$\text{Et}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	0,60	Ia		0,76	90	4,81	4,64	1655, 3020
II	$\text{Me}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	0,60	IIa		0,72	98	7,50	7,02	1635, 3020
III	$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	0,60	IIIa		0,43	42,5	8,80	8,59	1630, 3025

Четвертичные аммониевые соли IV, V получены смешением эквивалентных количеств 1-пиперидинометил-2-метил-1,3-циклогексаниена и бромистого аллила или пропаргила в эфир-ацетонитрильной среде. Выходы солей почти количественные. Данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Исходные четвертичные аммониевые соли

Соединение	Т. пл., °C	R <sub>f</sub>	Найдено, %		Вычислено, %		УФ, н.м.	ИК спектр, см <sup>-1</sup>		
			N	Br (Cl)	N	Br (Cl)		днен	CH = CH <sub>2</sub>	C ≡ CH
IV	118—120	0,68	4,05	25,31	4,43	25,64	225	1605, 1645, 3065	910, 980, 3090	
V	—	0,60	5,21	13,64	5,27	13,37	225	1600, 1640, 3060		2135, 3280

*Реакции циклизации.* Диметилформамидный раствор соли IV, V нагревался на кипящей водяной бане в запаянной ампуле в течение 60—75 час. О конце реакции судили по ИК и УФ спектрам, а также по данным ТСХ. После удаления растворителя в вакууме остаток растворялся в абс. спирте и осаждался эфиром. Аналогично проведены реакции межмолекулярной диеновой конденсации (табл. 2, 4).

Таблица 4

Продукты циклизации

Соединение	Т. пл., °C	R <sub>f</sub>	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, см <sup>-1</sup>	
			N	Br (Cl)	N	Br (Cl)		
IVa	140—141	0,28	4,09	25,20	4,49	25,64	1640, 3020	
Va	—	0,31	5,13	12,85	5,27	13,37		1650, 3030

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXVII. ՆԵՐ- ԵՎ ՄԻՋՄՈՒԿՈՒԱՅԻՆ ԴԻԵՆԱՅԻՆ ՍՆԵԹԵԶ

Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ս. Լ. ՊԱՌԱՎՏԱՆ, Կ. Մ. ԹԱԶՄԱԶՅԱՆ Լ Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ներկա հետազոտությունը նվիրված է ամինոդիենոֆիլների հետ ցիկլո-հեքսադիենի միջմոլեկուլային կոնդենսման ռեակցիայի ուսումնասիրությանը:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES  
AND AMMONIUM COMPOUNDS

## CXVII. INTER- AND INTRAMOLECULAR DIEN SYNTHESIS

G. H. TOROSSIAN, S. L. PARAVIAN, K. Ts. TAHMAZIAN  
and A. T. BABAYAN

It has been shown that aminodienophiles undergo intermolecular cyclization with cyclohexadiene. It has been established that quaternary ammonium salts containing a cyclohexadiene group undergo intramolecular cyclization.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Г. О. Торосян, *ЖОрХ*, 9, 1156 (1973).
2. К. Ц. Тагмазян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабаян, *ЖОрХ*, 10, 2082 (1974).
3. O. Diels, K. Alder, *Ann.*, 460, 98 (1928).
4. H. M. Walborsky, D. F. Lonertini, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 5396 (1954).
5. J. Hine, J. A. Brawne, L. H. Zalkow, W. E. Cardner, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 594 (1955).
6. А. А. Петров, *ЖОХ*, 24, 2136, (1954).
7. O. Diels, K. Alder, *Ann.*, 490, 236 (1955).
8. Г. О. Торосян, К. Ц. Тагмазян, А. Т. Бабаян, *Арм. хим. ж.*, 29, 350 (1976).