

УДК 542.951.1+542.947+547.14+547.656+547.657+547.663+542.951.8

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### СХLV. ОБРАЗОВАНИЕ ДИМЕТИЛАМИНОМЕТИЛНАФТАЛЬДЕГИДОВ ПРИ ВОДНО-ЩЕЛОЧНОМ РАСЩЕПЛЕНИИ ПРОИЗВОДНЫХ 2,2-БЕНЗ(f)ИЗОИНДОЛИНИЯ

А. Т. БАБАЯН, А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Э. О. ЧУХАДЖЯН и Т. А. СААКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

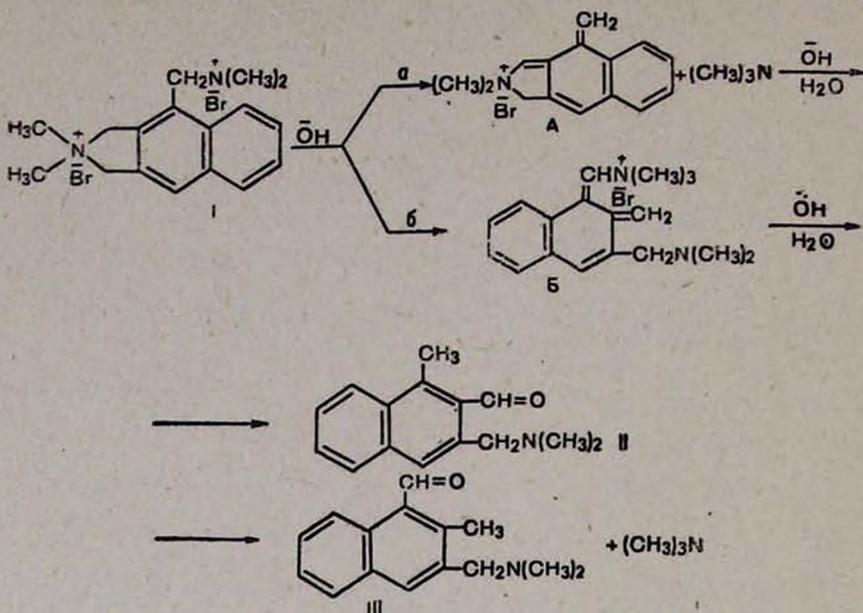
Поступило 25 I 1979

Установлено образование 1(2)-метил-3-диметиламинометил-2(1)-нафталальдегидов в результате водно-щелочного расщепления 2,2-диметил-4-диметиламинометилбенз(f)-изоиндолиния и его бромметилата.

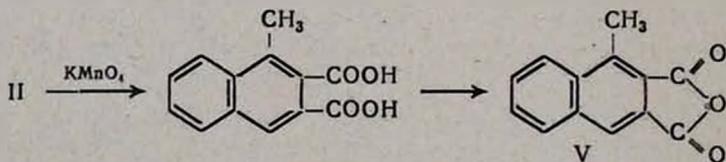
Получена неописанная в литературе 2-метил-1,3-нафталиндикарбоновая кислота.  
Библ. ссылок 5.

Аммониевые соли, содержащие 1,3-диеновую группировку, легко получаются как из 1,4-бис-триалкиламмоний-2-бутенов, так и из 1-триалкиламмоний-4-бром-2-бутенов [1]. При взаимодействии этих солей с электрофильными реагентами (НСI, НВr) получают продукты 1,4-присоединения. Получить продукт 1,4-присоединения нуклеофильного реагента ( $R_2NH$ ,  $H_2O$ ) не удастся. Под действием этих реагентов имеет место полимеризация 1,3-диенаммониевых солей [2].

Можно было ожидать положительных результатов в случае 1,3-диенаммониевых солей, в которых углеродные атомы 2,3-положения являются частью циклогексадиенового кольца. В качестве объекта исследования был избран бромистый 2,2-диметил-4-триметиламмонийметилбенз(f)изоиндолиний (I). В первой стадии расщепления соли I промежуточно должна образоваться 1,3-диенаммониевая соль А или Б или их смесь. В результате дальнейшего 1,4-нуклеофильного присоединения элементов воды из соли А должен образоваться 1-метил-3-диметиламинометил-2-нафталальдегид (II), а из соли Б—изомерный ему 2-метил-3-диметиламинометил-1-нафталальдегид (III).

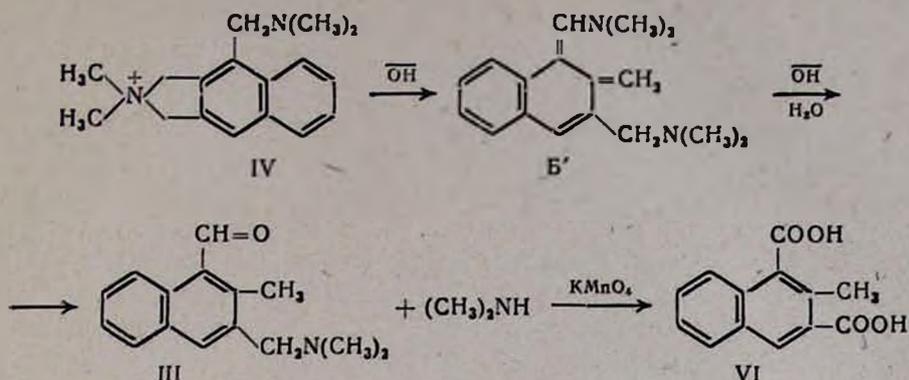


И действительно, продуктами щелочного расщепления соли I оказались триметиламин и аминокальдегид. Молекулярный вес последнего по титрации аминогруппы равен 225, а по альдегидной—230. Вычислено 227. По данным тонкослойной хроматографии, аминокальдегид является смесью с большим преобладанием одного изомера с  $R_f$  0,71 ( $R_f$  второго изомера 0,3). В результате окисления этой смеси по [3] получена нафталиндикарбоновая кислота с т. пл. 185°. В ИК спектре имеются поглощения, характерные для ангидрида ортодикарбоновой кислоты, и незначительные поглощения, характерные для свободной кислоты. Таким образом, основным продуктом реакции водно-щелочного расщепления соли I является 1-метил-3-диметиламинометил-2-нафтаальдегид (II).



1-Метил-2,3-нафталиндикарбоновая кислота и ее ангидрид описаны в литературе [4] с т. пл. 241°. Это побудило нас изучить и щелочное расщепление бромистого 2,2-диметил-4-диметиламинометилбенз (I) изоиндолия (IV) в надежде получить более чистый продукт реакции. Действительно, при этом было получено индивидуальное вещество с  $R_f$  0,3. Окисление последнего по [3] привело к неописанной в литературе 2-метил-1,3-нафталиндикарбоновой кислоте с т. пл. 170°. Смешанная проба с вышеописанной смесью плавится при 121—123°. Таким образом, щелочное расщепление соли (IV) происходит согласно нижеприведенной

схеме и приводит к образованию 2-метил-3-диметиламинометил-1-нафтальдегида (III).



Исходная соль I с т. пл.  $245^\circ$  получена бромметилированием аминоаммониевой соли IV, синтезированной по [5].

### Экспериментальная часть

Тонкослойная хроматография проводилась на пластинках «Силуфол UV-254» в системе растворителей *n*-бутанол—этанол—вода—уксусная кислота (10 : 5 : 3 : 1). ИК спектры снимались на приборе «UR-20».

Исходный бромистый 2,2-диметил-4-диметиламинометилбенз(f)изоиндолиний (IV) с т. пл.  $165\text{--}167^\circ$  получают из его бромгидрата, полученного согласно [5]. Выход 95%. Найдено %: N 8,46;  $\bar{\text{B}}\bar{\text{r}}$  24,02.  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Br}$ . Вычислено %: N 8,35;  $\bar{\text{B}}\bar{\text{r}}$  23,88.

Бромистый 2,2-диметил-4-триметиламмонийметилбенз(f)изоиндолиний (I) ст.пл.  $243\text{--}245^\circ$  получают бромметилированием соли (IV). Выход 82%. Найдено %: N 6,35;  $\bar{\text{B}}\bar{\text{r}}$  36,83.  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Br}_2$ . Вычислено %: N 6,51;  $\bar{\text{B}}\bar{\text{r}}$  37,20.

1. Водно-щелочное расщепление бромистого 2,2-метил-4-триметиламмонийметилбенз(f)изоиндолиния (I). К раствору 9 г (0,0204 моля) соли I в 10 мл воды добавляют 4-кратное мольное количество 25% водного раствора едкого кали. Расщепление проводят с отгонкой при  $110\text{--}130^\circ$ . Продолжительность 1,5—2 часа. Затем дистиллят и остаток реакционной колбы экстрагируют эфиром, экстракт сушат над сульфатом магния. Получают 3 г (66,7%) вязкого, медообразного вещества, являющегося смесью 1-метил-3-диметиламинометил-2-нафтальдегида (II) и 2-метил-3-диметиламинометил-1-нафтальдегида (III) с большим преобладанием первого изомера. Найдено %: C 79,41; H 7,30; N 6,34.  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}$ . Вычислено %: C 79,29; H 7,48; N 6,16.  $R_f$  0,71 (незначительная примесь с  $R_f$  0,3). ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 760, 870, 1525, 1570, 1600, 1940, 3060 (ортоди-, пентазамещенное бензольное кольцо), 1690 (сопряженная кар-

бонильная группа). Т. пл. гидрохлорида  $155^{\circ}$ . Найдено %: N 5,60;  $\bar{C}I$  13,26.  $C_{15}H_{13}NOCl$ . Вычислено %: N 5,31;  $\bar{C}I$  13,47.

2. Окисление смеси диметиламинометилнафтальдегидов (II) и (III), полученной расщеплением соли (I). Окисление проводят согласно [3]. Из 1,5 г (0,0066 моля) смеси получают 0,52 г (33%) смеси 2-метил-1,3-нафталиндикарбоновой кислоты (V) и ангидрида 1-метил-2,3-нафталиндикарбоновой кислоты (VI) с т. пл.  $185^{\circ}$ . ИК спектр,  $см^{-1}$ : 770, 865, 1525, 1575, 1600, 1940 (ортоди-, пентазамещенное бензольное кольцо), 1160, 1200, 1770, 1845 (ангидрид дикислоты) и следы поглощений, характерных для карбоксильной группы (1690, 3100—3300  $см^{-1}$ ). Найдено %: C 73,82; H 3,71.  $C_{13}H_9O_3$ . Вычислено %: C 73,58; H 3,77.

3. Водно-щелочное расщепление бромистого 2,2-диметил-4-диметиламинометилбенз(f)изоиндолина (IV). Аналогично 1 из 1 г (0,0024 моля) соли (IV) получают 0,5 г (92,5%) 2-метил-3-диметиламинометил-1-нафтальдегида (III) в виде вязкой медообразной массы. Мол. вес (найденно) 214.  $C_{15}H_{17}NO$ . Мол. вес (вычислено) 227. Найдено %: C 79,40; H 7,12; N 6,30. Вычислено %: C 79,29; H 7,48; N 6,16. ИК спектр,  $см^{-1}$ : 770, 870, 1525, 1575, 1600, 1940, 3060 (ортоди-, пентазамещенное бензольное кольцо), 1690 (сопряженная карбонильная группа). Т. пл. гидрохлорида  $149-150^{\circ}$ . Смешанная проба с гидрохлоридом из опыта 1 плавится при  $108^{\circ}$ .

4. Окисление 2-метил-3-диметиламинометил-1-нафтальдегида (III). Аналогично 2 из 1,5 г (0,0066 моля) III получено 0,4 г (30%) 2-метил-1,3-нафталиндикарбоновой кислоты (VI) с т. пл.  $169-170^{\circ}$ . Мол. вес (найденно) 238.  $C_{13}H_{10}O_4$ . Мол. вес (вычислено) 230. Найдено %: C 67,45; H 4,23. Вычислено %: C 67,82; H 4,34. ИК спектр,  $см^{-1}$ : 760, 870, 1525, 1575, 1600, 1940 (ортоди-, пентазамещенное бензольное кольцо), 1690, 3100—3300 (карбоксильная группа).

ՀԵՏԱԶՆՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ  
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXLV. ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈՄԵԹԻԼՆԱՅԹԱԼԴԵԶԻԿՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՈՒՄԸ  
2,2-ՌԵՋ(f)ԻԶՈՒՆԴՈՒՆԻՈՒՄԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԶՐԱ-ՀԻՄՆԱՅԻՆ  
ՃԵՂՔՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ա. Ք. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ա. Խ. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ, Է. Հ. ԶՈՒԽԱԶՅԱՆ և Տ. Ս. ՍԱՀԱԿՅԱՆ

Ապացուցված է, որ 2,2-դիմեթիլ-4-դիմեթիլամինոմեթիլբենզ(f)իզոինդոլինոմի և նրա բրոմմեթիլատի շրա-հիմնային ճեղքման արդյունքում առաջանում է 1(2)-մեթիլ-3-դիմեթիլամինոմեթիլ-2(1)-նաֆթալդեհիդներ

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES  
AND AMMONIUM COMPOUNDSCXLV. FORMATION OF DIMETHYLAMINOMETHYLNAPHTHALDEHYDES  
DURING THE AQUEOUS-ALKALINE CLEAVAGE OF BENZ(F)ISOINDOLINIUM  
DERIVATIVESA. T. BABAYAN, A. Ch. GYULNAZARIAN, E. H. CHUKHAJIAN  
and T. A. SAHAKIAN

It has been shown that the aqueous-alkaline cleavage of 2,2-dimethyl-4-dimethylaminomethylbenz(f)isoindolinium bromide and 2,2-dimethyl-4-trimethylammoniummethylbenz(f)isoindolinium bromide leads to the formation of 1(2)-methyl-3-dimethylaminomethyl-2(1)-naphthaldehydes.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, А. Х. Гюльназарян, Э. М. Аракелян, Дж. В. Григорян, Н. М. Давтян, Арм. хим. ж., 25, 123 (1972).
2. А. Х. Гюльназарян, Т. А. Саакян, Г. Т. Мартиросян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 30, 510 (1977).
3. S. W. Kantor, Ch. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc., 73, 4122 (1951).
4. А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, Дж. В. Григорян, Т. Л. Разина, В. С. Восканян, Арм. хим. ж., 27, 213 (1974).
5. Ketzo Kitahonoki, Jashhizo Takano, Tetrahedron letters, 1597 (1963).