

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
 И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СЛІ. ЦИКЛИЗАЦИЯ СОЛЕЙ ДИАЛКИЛАЛЛИЛ (ПРОПАРГИЛ) (3,4-ДИХЛОР-
 2,4-ПЕНТАДИЕНИЛ) АММОНИЯ И ДИМЕТИЛМЕТАЛЛИЛ-
 (3,4-ДИХЛОР-2,4-ПЕНТАДИЕНИЛ) АММОНИЯ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

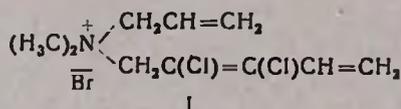
Поступило 10 IV 1980

Внутримолекулярной термической циклизацией солей диалкилаллил (пропаргил)-
 (3,4-дихлор-2,4-пентадиенил) аммония и диметилметаллил (3,4-дихлор-2,4-пентадиенил)-
 аммония получены 2,2-диалкил-4,5-дихлортетрагидро- и -дигидроизониндолиновые со-
 ли. Водно-щелочным расщеплением бромистого 2,2-диметил-4,5-дихлор-3а,6-дигидроизо-
 индолинна получен N,N-диметил-3,4-дихлор-2-метилбензиламин.

Табл. 1, библиографические ссылки 1.

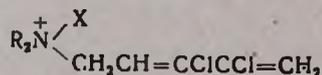
Ранее было показано, что бромистые соли диэтилаллил (пропаргил)-
 (2,3-дихлор-2,4-пентадиенил) аммония подвергаются циклизации-дегидро-
 хлорированию как в присутствии щелочи, так и в ее отсутствие при
 длительном нагревании в водном растворе [1].

В продолжение этих исследований выяснено, что бромистый диме-
 тилаллил (2,3-дихлор-2,4-пентадиенил) аммоний (I),



в отличие от диэтильного аналога, не циклизуется ни в присутствии вод-
 ной щелочи, ни в ее отсутствие.

Настоящая работа посвящена изучению циклизации солей диал-
 килаллил (пропаргил) (3,4-дихлор-2,4-пентадиенил) (II-V) и диметил-
 металлил (3,4-дихлор-2,4-пентадиенил) аммония (VI).

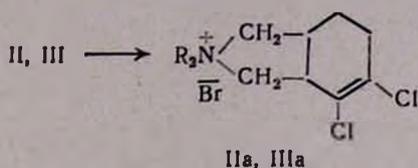


II. $\text{R}_2=(\text{CH}_3)_2$, $\text{X}=\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$; III. $\text{R}_2=(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{X}=\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$;

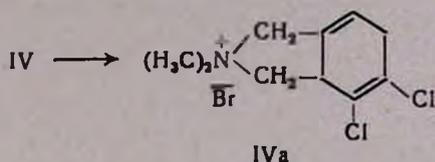
IV. $\text{R}_2=(\text{CH}_3)_2$, $\text{X}=\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$; V. $\text{R}_2=(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{X}=\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$;

VI. $\text{R}_2=(\text{CH}_3)_2$, $\text{X}=\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

Выявлено, что диметил- (II) и диэтилаллил (3,4-дихлор-2,4-пентадиенил)аммониевые соли (III) циклизируются при 50—55-часовом нагревании в диметилформамидном (140°) и водном (90°) растворах в отсутствие щелочи с 95 и 90% выходами, соответственно.

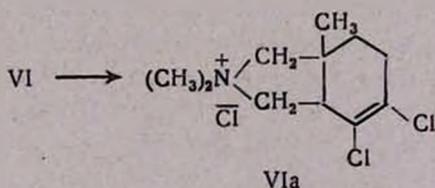


Бромистый диметилпропаргил (3,4-дихлор-2,4-пентадиенил) аммоний (IV), в отличие от аллильного аналога, циклизуется только в диметилформамидном растворе. Выход 90%.



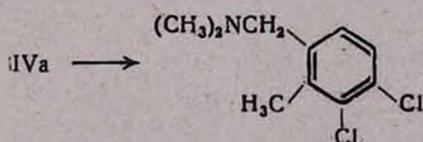
При длительном нагревании в водном растворе исходная соль возвращается в неизменном виде. Бромистый диэтилпропаргил (3,4-дихлор-2,4-пентадиенил) аммоний (V) не циклизуется даже при нагревании в диметилформамидном растворе.

Для циклизации хлористой соли диметилметаллил (3,4-дихлор-2,4-пентадиенил) аммония (VI) требуется длительное нагревание. После 70—75-часового нагревания в водном растворе циклический продукт получается лишь с 40—45% выходом.

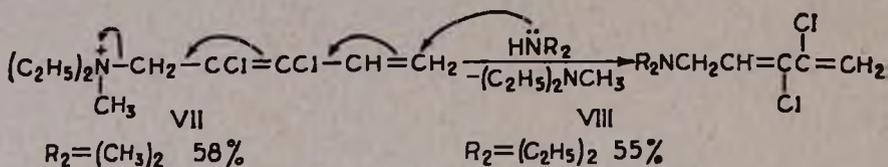


Остальная часть исходной соли возвращается в неизменном виде. Следует отметить, что соли II—VI, в отличие от солей диэтилпропаргил (аллил) (2,3-дихлор-2,4-пентадиенил) аммония [1], в присутствии водной щелочи подвергаются расщеплению, однако продукты расщепления нам не удалось идентифицировать.

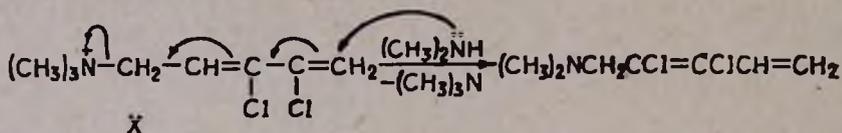
Водно-щелочное расщепление продукта циклизации соли IV—2,2-диметил-4,5-дихлор-3а,6-дигидроизоиндолина (IVa), протекает очень гладко с образованием хроматографически чистого N,N-диметил-3,4-дихлор-2-метилбензиламина с 82% выходом.



Исходные диметил(диэтил) (3,4-дихлор-2,4-пентадиенил) амины (VII, VIII) получены взаимодействием бромистой соли диэтилметил(2,3-дихлор-2,4-пентадиенил)аммония (IX) с эквимолярным количеством вторичных аминов.



При взаимодействии бромистой соли триметил(3,4-дихлор-2,4-пентадиенил)аммония (X) с эквимолярным количеством диметиламина получен диметил(2,3-дихлор-2,4-пентадиенил)амин с 57% выходом.



Испытуемые соли получены взаимодействием соответствующих аминов с непредельными галогенидами в среде эфира и ацетонитрила. Амины, соли и продукты их циклизации описываются впервые.

Экспериментальная часть

ИК спектры солей и аминов сняты на спектрофотометре UR-20, образцы готовились в виде прессованных пластинок или в вазелиновом масле. Индивидуальность аминов доказана с помощью ГЖХ на хроматографе «Хром-31» (колонка—аписзон 5%, твин—10% на целите, скорость гелия 60—80 мл/мин, $l=1,2$ м, $d=6$ мм). Индивидуальность циклических продуктов доказана с помощью ТСХ на силуфоле UV-254. В качестве растворителя применялась смесь бутанол-этанол-уксусная кислота-вода, 10:5:1:3.

Диметил(3,4-дихлор-2,4-пентадиенил)амин. К раствору 27 г (0,09 моля) бромистого диэтилметил(2,3-дихлор-2,4-пентадиенил)аммония (IX) в 30 мл воды прибавляют 15 мл 33% водного раствора диметиламина. Через 2 ч экстрагированием выделяют аминный продукт. Эфирный экстракт высушивают над MgSO_4 . После отгонки эфира остаток подвергают вакуумной перегонке. Получено 9,3 г (58%) диметил(3,4-дихлор-2,4-пентадиенил)амин с т. кип. 49—50°/2—3 мм, d_4^{20} 1,112, n_D^{20} 1,5050. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. Найдено %: С 46,70; Н 6,03; N 7,84; Cl 39,21. $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}$. Вычислено %: С 46,67; Н 6,11; N 7,78; Cl 39,44. По данным ИК спектра, соединение содержит концевую винильную группу (900, 3050 cm^{-1}) и сопряженную двойную связь (1540, 1590, 1600 cm^{-1}). Пикрат плавится при 88—91°. Найдено %: С 38,25; Н 3,63; N 13,26; Cl 17,57. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_7$. Вычислено %: С 38,14; Н 3,42; N 13,69; Cl 17,36.

Диэтил(3,4-дихлор-2,4-пентадиенил)амин. Опыт аналогичен предыдущему. Взаимодействием 25 г (0,082 моля) бромистого диэтилметил(2,3-дихлор-2,4-пентадиенил)аммония в 34 мл воды с 6 г (0,082 моля) диэтил-аминя получено 9,5 г (55%) хроматографически чистого диэтил(3,4-дихлор-2,4-пентадиенил)амина с т. кип. $63-65^{\circ}/2-3$ мм. d_4^{20} 1,0739, n_D^{20} 1,5030. Найдено %: С 52,13; Н 7,20; N 6,51; Cl 34,26. $C_9H_{15}Cl_2N$. Вычислено %: С 51,92; Н 7,21; N 6,73; Cl 34,10. По данным ИК спектра, соединение содержит сопряженную двойную связь (890, 1595, 1600, 1630 cm^{-1}) и концевую винильную группу (930, 965, 980, 3120 cm^{-1}). Пикрат плавится при $76-77^{\circ}$. Найдено %: С 41,71; Н 4,20; N 13,16; Cl 16,21. $C_{15}H_{18}Cl_2N_4O_7$. Вычислено %: С 41,18; Н 4,11; N 12,81; Cl 16,24.

Диметил(2,3-дихлор-2,4-пентадиенил)амин. Опыт аналогичен предыдущему. Взаимодействием 18,2 г (0,066 моля) бромистого триметил(3,4-дихлор-2,4-пентадиенил)аммония в 18 мл воды с 9 мл 33% (0,066 моля) водного раствора диметиламина получено 6,9 г (57%) диметил(2,3-дихлор-2,4-пентадиенил)амина с т. кип. $45-46^{\circ}/2-3$ мм, d_4^{20} 1,117, n_D^{20} 1,5125. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. Найдено %: С 46,97; Н 6,45; N 7,65; Cl 40,39. $C_7H_{11}Cl_2N$. Вычислено %: С 46,67; Н 6,11; N 7,78; Cl 39,44. По данным ИК спектра, соединение содержит сопряженную двойную связь (1580, 1620 cm^{-1}), концевую винильную группу (820, 850, 890, 950, 980, 1840, 3030, 3110 cm^{-1}). Пикрат плавится при $109-110^{\circ}$. Найдено %: С 38,23; Н 3,33; N 13,83; Cl 17,58. $C_{13}H_{14}Cl_2N_4O_7$. Вычислено %: С 38,14; Н 3,42; N 13,69; Cl 17,36.

Общая методика циклизации солей II-IV и VI в соли IIa-IVa и VIa. а) в водном растворе. Водный раствор испытуемых солей II, III, VI нагревают при $90-92^{\circ}$ 55 ч. В случае соли VI продолжительность нагревания увеличивается до 75 ч. Под низким давлением отгоняют воду до суха. Продукты циклизации перекристаллизуют из абс. этанола. Бромистый 2,2-диметил-4,5-дихлортетрагидроизоиндолиний очень плохо растворяется в этаноле, поэтому его перекристаллизуют из воды. R_f IIa 0,57; R_f IIIa 0,56; R_f VIa 0,6.

б) в диметилформамидном растворе. Диметилформамидный раствор испытуемых солей (II-IV и VI) нагревают при 140° 50-55 ч, затем под низким давлением отгоняют растворитель. R_f IVa 0,6.

Водно-щелочное расщепление бромистого 2,2-диметил-4,5-дихлор-3а,6-дигидроизоиндолиния (IVa). К раствору 2 г (0,0067 моля) бромистого 2,2-диметил-4,5-дихлор-3а,6-дигидроизоиндолиния в 3 мл воды прибавляют 3-кратное мольное количество 25% водного раствора едкого кали. Расщепление проводят с отгонкой. Температуру реакционной смеси поддерживают от 115 до 130° . Продолжительность расщепления 1 ч. Реакционную смесь и дистиллят экстрагируют эфиром, эфирные вытяжки промывают соляной кислотой. Подщелочением солянокислого раствора получают 1,2 г (82%) N,N-диметил-3,4-дихлор-2-метилбензиламина с т. кип. $135^{\circ}/2$ мм, d_4^{20} 1,1769, n_D^{20} 1,5440. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. Найдено %: С 55,20; Н 5,90; N 6,61; Cl 33,03. $C_{10}H_{13}Cl_2N$.

Таблица

Циклизация солей II—IV и VI в соли IIa—IVa и VIa

Исходная соль (т. пл., °C)	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		ИК спектр, см^{-1} (УФ спектр, $\mu\text{м}$)	Продукт циклизации (т. пл., °C)	Выход, %	Найдено, %		ИК спектр, см^{-1}
	Hal	N		Hal	N				Hal	N	
Бромистый диметилаллил- (3,4-дихлор-2,4-пентади- енил)аммоний II	26,22	4,62	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{BrCl}_2\text{N}$	26,58	4,65	930, 960, 990, 1580, 1600, 1635, 3090 (238)	Бромистый 2,2-диметил- 4,5-дихлор-1a,3a,6,7-тет- рагидронзондоллиний (269—270) IIa	95	26,78	4,57	1635
Бромистый диэтилаллил- (3,4-дихлор-2,4-пентади- енил)аммоний (154—155) III	24,75	4,56	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{BrCl}_2\text{N}$	24,31	4,25	970, 1610, 1615, 3120 (232)	Бромистый 2,2-диэтил- 4,5-дихлор-1a,3a,6,7-тет- рагидронзондоллиний (182—183) IIIa	95	24,05	4,18	1630
Бромистый диметилпропар- гил(3,4-дихлор-2,4-пента- диенил)аммоний (219—220) IV	26,85	4,67	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{BrCl}_2\text{N}$	26,85	4,68	1590, 1600, 2130, 3090 (250)	Бромистый 2,2-диметил- 4,5-дихлор-3a,6-дигидро- изондоллиний (215—216) IVa	90	26,20	4,65	1650
Хлористый диметилметал- лил(3,4-дихлор-2,4-пента- диенил)аммоний VI	13,13	5,07	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{N}$	13,12	5,17	890, 1590, 1640, 3010, 3080 (233)	Хлористый 1a,2,2-триме- тил-4,5-дихлор-1a,3a,6,7- тетрагидронзондоллиний (256—257) VIa	60	13,30	5,01	1640

* Гигроскопична.

В Вычислено %: С 55,02; Н 6,00; N 6,42; Cl 32,56. По данным ИК спектра, соединение содержит ароматическое (1580, 1590, 3070 cm^{-1}) и 1,2,3,4-тетразамещенное бензольное кольца (810, 1830 cm^{-1}). УФ спектр (EtOH), λ_{max} , $m\mu$: 250. Пикрат плавится при 140—143°. Найдено %: С 42,40; Н 3,35; N 12,70. $C_{16}H_{10}Cl_2N_4O_7$. Вычислено %: С 42,94; Н 3,58; N 12,53.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

СЛІ. ԴԻԱԿԻԼԼԻԼ (ՊՐՈՊԱՐԳԻԼ) (3,4-ԴԻՔԼՈՐ-2,4-ՊԵՆՏԱԴԻԵՆԻԼ) Ե ԴԻՄԵԹԻԼՄԵԹԱԼԼԻԼ (3,4-ԴԻՔԼՈՐ-2,4-ՊԵՆՏԱԴԻԵՆԻԼ) ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՑԻԿԼՈՒՄԸ

Է. Ն. ՉՈՒԽԱՋՅԱՆ, Է. Ն. ՉՈՒԽԱՋՅԱՆ, Լ. Ն. ՄԱՆԱՍՅԱՆ Ե Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Վերահիշյալ աղերի թերմիկ ներմուկոլյային ցիկլմամբ ստացվել են 2,2-դիալկիլ-4,5-դիքլորտետրահիդրո- և դիհիդրոզոլոլինիումային աղեր: 2,2-Դիմեթիլ-4,5-դիքլոր-3a,6-դիհիդրոզոլոլինիումային աղի շրահիմնային ճեղքմամբ ստացվել է N,N-դիմեթիլ-3,4-դիքլոր-2-մեթիլբենզիլամին:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

СЛІ. CYCLIZATION OF DIALKYLALLYL(PROPARGYL)(3,4-DICHLORO-2,4-PENTADIENYL) AND DIMETHYLMETHALLYL(3,4-DICHLORO-2,4-PENTADIENYL)-AMMONIUM SALTS

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

2,2-Dialkyl-4,5-dichlorotetrahydro- and dihydrozoloindolinium salts have been obtained by a thermal cyclization of the title ammonium salts. N,N-Dimethyl-3,4-dichloro-2-methylbenzylamines have been obtained by an aqueous-alkaline cleavage of 2,2-dimethyl-4,5-dichloro-3a,6-dihydrozoloindolinium salts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Э. О. Чухаджян, Р. П. Бабаян, ЖОрХ, 10, 1638 (1974).