

dergo 3,2- and 3,3-rearrangements in an ethereal solution of powdered potassium hydroxide with the formation of cyclic 2-dialkylaminoketones and ketoalcohols containing an allenic substituent in the side chain.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабян, С. Т. Кочарян, В. С. Восканян, Арм. хим. ж., 30, 971 (1977).
2. С. Т. Кочарян, В. С. Восканян, В. В. Григорян, А. Т. Бабян, Арм. хим. ж., 34, 429 (1981).
3. E. F. Jenny, A. Melzer, Tetrahedron Letters, 1966, 3507.
4. E. F. Jenny, A. Melzer, Angew. Chem., 1965, 964; Angew. Chem. Internat. Edn., 1965, 4, 951.

Армянский химический журнал. т. 36, № 9, стр. 591—596 (1983 г.)

УДК 542.942+547.651+547.233

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СLXXI. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ ДИЭТИЛМЕТАЛЛИЛ-(3-*п*-ХЛОРФЕНИЛПРОПАРГИЛ)-, ДИМЕТИЛ-2-БУТЕНИЛ(3-*п*-ХЛОРФЕНИЛПРОПАРГИЛ)- И ДИЭТИЛАЛЛИЛ(3-*м*-ХЛОРФЕНИЛПРОПАРГИЛ)АММОНИЯ С ВОДНОЙ ЩЕЛОЧЬЮ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 VII 1982

Установлено, что хлористый диэтилметаллил(3-*п*-хлорфенилпропаргил)аммоний в щелочной среде подвергается перегруппировке-расщеплению и стивенсовской перегруппировке. Бромистый диметил-2-бутенил(3-*п*-хлорфенилпропаргил)аммоний в аналогичных условиях в основном подвергается циклизации. Выявлено, что циклизация бромистого диэтилаллил(3-*м*-хлорфенилпропаргил)аммония происходит с участием *о*-положения ароматического кольца по отношению к атому хлора.

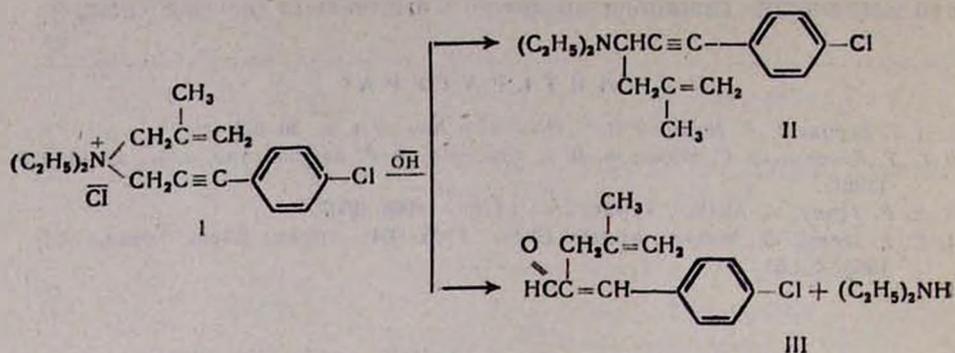
Табл. 1, библиографических ссылок 3.

Было показано, что соли диалкилметаллил(3-фенилпропаргил)аммония в отличие от 3-алкенилпропаргильных аналогов в условиях основного катализа подвергаются лишь перегруппировке-расщеплению, циклизация не имеет места [1].

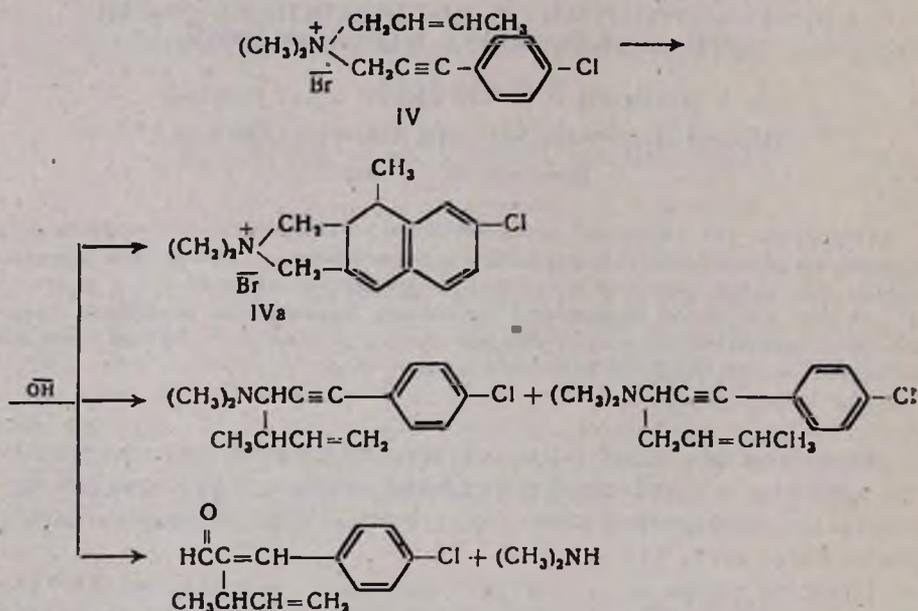
Известно также, что в случае бромистого диэтилаллил(3-*п*-хлорфенилпропаргил)аммония в отличие от других диалкильных аналогов в вышеуказанных условиях имеет место исключительно циклизация [2].

В связи с этим интересно было выяснить поведение хлористого диэтилметаллил(3-*п*-хлорфенилпропаргил)аммония (I) по отношению к водной щелочи. Установлено, что при 10—12-часовом нагревании (90—92°) соли I с каталитическим количеством щелочи основная часть исходной соли возвращается обратно. В результате выделено 9% продукта стивенсовской перегруппировки—диэтил-1-металлил(3-*п*-хлорфенилпропаргил)амин (II). При 6—8-часовом же нагревании (90—92°) с экви-

молярным количеством щелочи соль I подвергается стивенсовской перегруппировке (II, 37%) и перегруппировке-расщеплению (III, 50%).



Установлено, что при постепенном добавлении 0,7 г-экв водной щелочи к бромистому диметил-2-бутенил (3-л-хлорфенилпропаргил) аммию (IV) наряду с циклизацией (60%) имеют место стивенсовская перегруппировка (4—5%) и перегруппировка-расщепление (9—10%). При единственном же добавлении щелочи повышаются выходы продуктов стивенсовской перегруппировки и перегруппировки-расщепления.

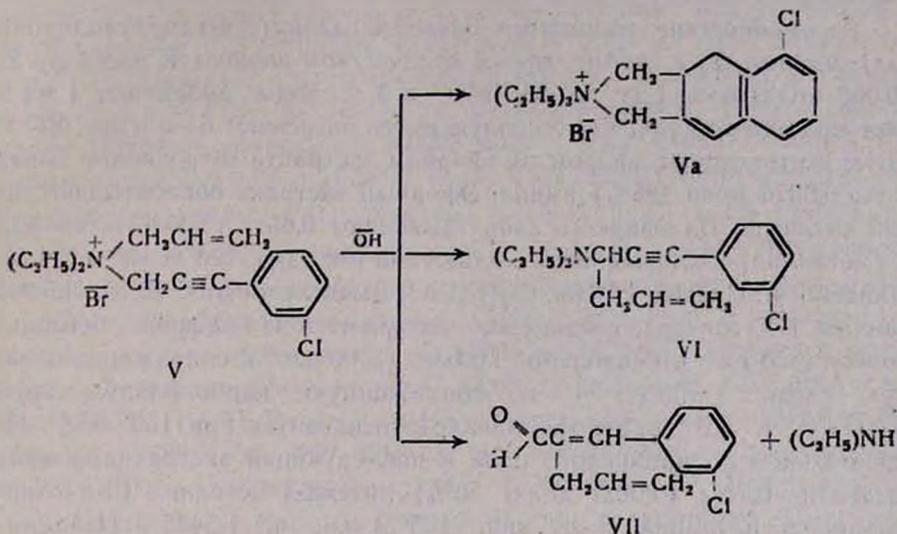


При взаимодействии соли IV и ее диэтильного аналога с каталитическим количеством щелочи они возвращаются в неизменном виде.

Известно, что циклизация бромистого диэтилпропаргил (3-л-хлорфенилпропаргил) аммония в отличие от других диалкильных аналогов в условиях основного катализа протекает с участием *o*-положения ароматического кольца по отношению к атому хлора [3].

Интересно было изучить поведение бромистого диэтилаллил (3-л-хлорфенилпропаргил) аммония (V) по отношению к водной щелочи. При

взаимодействию соли V с каталитическим количеством щелочи образуется 27% бромистого 5-хлор-2,2-диэтил-3а,4-дигидробенз[*f*]изоиндолина (Va), 6% продукта стивенсовской перегруппировки (VI) и 9% продукта перегруппировки-расщепления (VII); 40% исходной соли возвращается обратно.



В присутствии эквимолярного количества водной щелочи выход циклического продукта увеличивается до 58%. Выделены также продукты стивенсовской перегруппировки (13%) и перегруппировки-расщепления (15%).

Исходные соли I, IV, V, продукты циклизации IVa, Va, диэтилметаллил (3-*п*-хлорфенилпропаргил)амин и α -(металлил)-*п*-хлоркоричный альдегид описываются впервые. Данные, относящиеся к исходным солям IV, V и продуктам их циклизации IVa, Va, приведены в таблице.

Таблица

Результаты циклизации солей IV и V в соли IVa и Va

Исходная соль (т. пл., °C)	Найдено, %		ИКС, см ⁻¹ (УФС, н.м)	Продукт циклизации (т. пл., °C)	Выход, %	Найдено, %		ИКС, см ⁻¹ (УФС, н.м)
	Вычислено, %							
	Br	N				Br	N	
IV	24,50	4,09	720, 845, 1580, 1645, 2230, 3080 (205, 260)	IVa (210—211)	60	24,85	4,17	825, 875, 1560, 1600, 2230, 3080 (205, 220, 228, 235, 275)
*	24,50	4,28						
V (169—170)	23,10	4,13	1570, 1600, 2240, 3030, 3045 (205, 242, 262, 290)	Va (242)	58	23,17	3,98	720, 740, 780, 1560, 1630, 3060, 3070 (205, 220, 265)
	23,31	4,09						

* Соль гигроскопична.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20, образцы готовились в виде прессованных пластинок или в вазелиновом масле. УФ спектры измерены на спектрофотометре «Spesord» в этаноле. Индивидуальность циклических продуктов доказана с помощью ТСХ на силуфолу UV-254.

Взаимодействие хлористого диэтилметаллил(3-п-хлорфенилпропаргил)аммония (I) с эквимолярным количеством щелочи. К раствору 2,5 г (0,008 моля) соли I (т. пл. 85—86°) в 3 мл воды добавляют 4 мл 2 н раствора едкого кали. Реакционную смесь нагревают 6—8 ч при 90—92°, затем экстрагируют эфиром. В эфирном экстракте титрованием обнаружено 0,0076 моля (95%) амина. Эфирный экстракт обрабатывают соляной кислотой. Из эфирного слоя выделяют 0,65 г (0,004 моля, 50%) α -(металлил)-*p*-хлоркоричного альдегида с т. кип. 126°/5 мм, n_D^{20} 1,5910. Найдено %: С 69,66; Н 6,09. $C_{13}H_{13}ClO$. Вычислено %: С 70,75; Н 5,90 По данным ИК спектра, соединение содержит *p*-замещенное бензольное кольцо (820 cm^{-1}), бензольное кольцо (1500 cm^{-1}), сопряженную двойную связь (1630 cm^{-1}) и сопряженную карбонильную группу (1700 cm^{-1}). 2,3-Динитрофенилгидразон плавится при 162—163°. Подщелочением солянокислого слоя и последующей экстракцией эфиром выделено 0,75 г (0,0027 моля, 33%) диэтил-1-металлил (3-*p*-хлорфенилпропаргил)амина с т. кип. 105°/3 мм, n_D^{20} 1,5455. Найдено %: Н 5,30. $C_{16}H_{21}ClN$. Вычислено %: Н 5,08. По данным ИК спектра, соединение содержит бензольное кольцо (1590, 3080 cm^{-1}), нес сопряженную двойную связь (1640 cm^{-1}) и двузамещенную тройную связь (2130 cm^{-1}). УФ спектр, λ_{max} , нм: 205, 250, 260. Пикрат плавится при 199—200°.

Взаимодействие бромистого диметил-2-бутенил(3-п-хлорфенилпропаргил)аммония (IV) с 0,7 г-экв водной щелочи. К раствору 2,5 г (0,008 моля) соли IV в 3 мл воды тремя порциями добавляют 2,8 мл 2 н (0,0056 моля) раствора едкого кали, реакционную смесь нагревают 6 ч при 90—92°, затем экстрагируют эфиром. В эфирном экстракте титрованием обнаружено 0,0012 моля (15%) амина. Обычной обработкой эфирного экстракта в качестве неаминного продукта выделено 0,2 г (0,0008 моля, 10%) α -(1-метил-2-пропенил)-*p*-хлоркоричного альдегида. 2,4-Динитрофенилгидразон получить не удалось. По данным ИК спектра, соединение содержит монозамещенную двойную связь (920 cm^{-1}), бензольное кольцо (1590, 3080 cm^{-1}) и сопряженную карбонильную группу (1690 cm^{-1}). Из аминных продуктов выделено 0,1 г (0,0004 моля, 5%) смеси двух изомерных аминов стивенсовской перегруппировки. По данным ИК спектра, в смеси содержится *p*-замещенное бензольное кольцо (830, 1490, 1590, 3080 cm^{-1}), монозамещенная (920, 945, 1635, 3100 cm^{-1}) и двузамещенная двойные связи (1670 cm^{-1}).

Водный раствор реакционной смеси подкисляют бромистоводородной кислотой и под низким давлением отгоняют воду досуха. Абсолютным этанолом экстрагируют органическую соль. Эфирным осаждением из спиртового раствора выделяют 1,5 г (60%) бромистого 6-хлор-2,2-диметил-3а,4-метилдигидробенз[*f*]изоиндолина (IVa), который после пе-

рекристаллизации из этанола плавится при 210—211°. Найдено %: N 4,17; $\overline{B\Gamma}$ 24,85. $C_{15}H_{19}BrClN$. Вычислено %: N 4,28; $\overline{B\Gamma}$ 24,50. По данным ИК спектра, соединение содержит 1,2,4-трехзамещенное бензольное кольцо (825, 875, 1560, 1600 cm^{-1}). УФ спектр, λ_{max} , $m\mu$: 205, 230, 235, 275.

Взаимодействие бромистого диэтилаллил(3-хлорфенилпропаргил)-аммония (V) с водной щелочью. а. С каталитическим количеством щелочи. К раствору 1,78 г (0,0052 моля) соли V в 2,3 мл воды добавляют 0,48 мл (0,001 моля) 2 н раствора едкого кали и реакционную смесь нагревают 2—3 ч при 90—92°, затем экстрагируют эфиром. Титрованием в эфирном экстракте обнаружено 0,0008 моля (15%) амина. Обычной обработкой выделяют 0,07 г (0,0003 моля, 6%) диэтил-1-аллил(3-м-хлорфенилпропаргил)амин (VI). Найдено %: N 5,19; \overline{Cl} 13,28. $C_{16}H_{20}ClN$. Вычислено %: N 5,35; \overline{Cl} 13,57. Пикрат получить не удалось. По данным ИК спектра, соединение содержит монозамещенную двойную связь (915, 960, 1635 cm^{-1}) и бензольное кольцо (1560, 1590 cm^{-1}). В качестве неаминного продукта выделено 0,1 г (0,0005 моля, 9%) α -аллил-*m*-хлоркоричного альдегида. Найдено %: C 70,08; H 5,48. $C_{12}H_{11}ClO$. Вычислено %: C 69,73; H 5,32. По данным ИК спектра, соединение содержит сопряженную (1580, 1600, 3060, 3080 cm^{-1}) и несопряженную двойные связи (1640 cm^{-1}) и карбонильную группу (1700 cm^{-1}). 2,4-Динитрофенилгидразон получить не удалось. Водный раствор реакционной смеси подкисляют бромистоводородной кислотой и под низким давлением отгоняют воду досуха. Из остатка абс. этанолом экстрагируют органическую соль. Из спиртового раствора фильтрованием выделяют 0,45 г (27%) бромистого 5-хлор-2,2-диэтил-3а,4-дигидробенз [f]-изоиндолина (Va), который после перекристаллизации из этанола плавится при 242°. R_f 0,54 (растворитель бутанол—этанол—25% водный раствор аммиака, 7:2:5). Найдено %: N 3,98; $\overline{B\Gamma}$ 23,17. $C_{16}H_{21}BrClN$. Вычислено %: N 4,09; $\overline{B\Gamma}$ 23,31. По данным ИК спектра, соединение содержит 1,2,3-трехзамещенное бензольное кольцо (720, 740, 780, 1560, 1600, 3060, 3070 cm^{-1}). УФ спектр, λ_{max} , $m\mu$: 205, 220, 265. Из маточного раствора эфирным осаждением выделяют 0,72 г (40%) бромистого диэтилаллил(3-м-хлорфенилпропаргил)аммония с т. пл. 169—170°, который не дает депрессии температуры плавления с исходной солью.

б. С эквивалентным количеством щелочи. К раствору 1 г (0,003 моля) соли V в 2 мл воды прибавляют 1,5 мл 2 н раствора едкого кали и реакционную смесь нагревают 12 ч при 90—92°, затем экстрагируют эфиром. Титрованием в эфирном экстракте обнаружено 0,0007 моля (23%) амина. Обычной обработкой эфирного экстракта в качестве неаминного продукта выделено 0,1 г (0,0005 моля, 15%) α -аллил-*m*-хлоркоричного альдегида, в качестве аминного продукта—0,007 г (0,0003 моля, 9%) диэтилаллил(3-м-хлорфенилпропаргил)амин. Водный раствор обрабатывают обычным способом и получают 0,58 г (58%) бромистого 5-хлор-2,2-диэтил-3а,4-дигидробенз [f]-изоиндолина с т. пл. 242°, который не дает депрессии температуры плавления с солью, полученной взаимодействием исходной соли V с каталитическим количеством щелочи.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՑԻՆ
ՄՐԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CLXXI. ԴԻԲԻՄԵԹԱԻԼ(3-Վ-ՔԼՈՐՖԵՆԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼ)-, ԴԻՄԵԹԻԼ-2-ԲՈՒՏԵՆԻԼ-
(3-Վ-ՔԼՈՐՖԵՆԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼ)- ԵՎ ԴԻԲԻՒԱԻԼ(3-Մ-ՔԼՈՐՖԵՆԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼ) ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՑԻՆ
ԱՂԵՐԻ ՓՈՆԵԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԶՐԱՑԻՆ ՀԻՄՔԻ ՀԵՏ

Լ. Հ. ՄԱՆԱՍՅԱՆ, Է. Շ. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ դիէթիլմեթալիլ(3-Վ-քլորֆենիլպրոպարգիլ)ամոնիումի քլորիդը հիմնային միջավայրում ենթարկվում է վերախմբավորման-ճեղքման և ստիվենայան վերախմբավորման, նման պայմաններում դիմեթիլ-2-բուտենիլ(3-Վ-քլորֆենիլպրոպարգիլ)ամոնիումի բրոմիդը հիմնականում ենթարկվում է ցիկլացման: Պարզված է, որ դիէթիլալիլ(3-Մ-քլորֆենիլպրոպարգիլ)ամոնիումի բրոմիդի ցիկլացումը կատարվում է քլորի ատոմի նկատմամբ արոմատիկ օդակի օ-դիրքում:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES
AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLXXI. INTERACTION OF DIETHYLMETHALLYL(3-*p*-CHLOROPHENYL-
PROPARGYL), DIMETHYL-2-BUTENYL(3-*p*-CHLOROPHENYLPROPARGYL)
AND DIETHYLALLYL(3-*m*-CHLOROPHENYLPROPARGYL)AMMONIUM SALTS
WITH AQUEOUS ALKALIES

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

It has been established that diethylmethallyl(3-*p*-chlorophenylpropargyl)ammonium chloride undergoes rearrangement-cleavage and Stevens rearrangement in an alkaline medium. Dimethyl-2-butenyl(3-*p*-chlorophenylpropargyl)ammonium bromide undergoes mainly cyclization under similar conditions. Cyclization of diethylallyl(3-*m*-chlorophenylpropargyl)ammonium bromide takes place at the *o*-position of the aromatic ring in relation to the chlorine atom.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. О. Чухаджян, Г. Л. Габриелян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 11, 325 (1975).
2. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Л. А. Манасян, Арм. хим. ж., 31, 489 (1978).
3. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Л. А. Манасян, ЖОрХ, 15, 942 (1979).