

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СЛХХХІІІ. КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ОСНОВАНИЕМ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ СОЛЕЙ ДИАЛКИЛ(3-ФЕНИЛПРОПАРГИЛ) (3- α - НАФТИЛПРОПАРГИЛ)АММОНИЯ

А. Т. БАБАЯН, Э. О. ЧУХАДЖЯН, К. Г. ШАХАТУНИ,
С. В. ЛИНДЕМАН и Ю. Т. СТРУЧКОВ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР, Москва

Поступило 3 I 1984

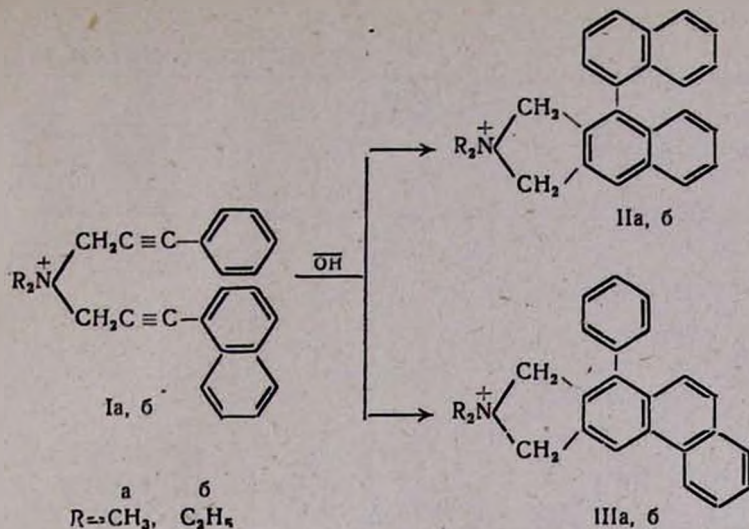
Установлено, что при катализируемой основанием диеновой конденсации солей диалкил(3-фенилпропаргил) (3- α -нафтилпропаргил)аммония в роли потенциального диенового фрагмента выступает в основном 3-фенилпропаргильная группа, приводя к образованию солей 2,2-диалкил-4- α -нафтилбенз[1]изоиндолиния. Выход второго возможного продукта циклизации с участием в роли диенового фрагмента 3- α -нафтилпропаргильной группы незначителен. Структура основного продукта циклизации IIa расшифрована методом тяжелого атома и уточнена методом наименьших квадратов последовательно в изотропном и анизотропном приближении для неводородных атомов и с учетом вклада в $F_{\text{вмч}}$ атомов H органического катиона. Окончательное значение $R=0,062$ ($R_w=0,071$) по 1574 отражения с $1 > 2\sigma$. Кристаллы IIa моноклинные, $a=10,253$ (2), $b=33,861$ (6), $c=6,6222$ (7) Å; $\beta=92,51$ (1)°, $V=2297$ (1) Å³, пространственная группа C_2 , $Z=4$ $[C_{24}H_{22}N]^+Br^-$, C_2H_5OH , $d_{\text{вмч}}=1,307$ г/см³.

Рис. 2, табл. 4, библи. ссылок 2.

Ранее было показано, что при одновременном присутствии 3-алкилпропаргильной и 3-фенилпропаргильной групп в молекулах аммониевых солей в качестве диенового фрагмента в реакцию циклизации в основном вступает последняя [1].

В настоящей работе показано, что при циклизации солей Ia, б в качестве диенового компонента в основном выступает 3-фенилпропаргильная группа, при этом образуются циклические продукты IIa, б с выходами 64 и 73%, соответственно. Выходы продуктов циклизации III a, б, полученных с участием 3- α -нафтилпропаргильной группы в роли диенового компонента, составляют лишь 5—7%.

Структура основных продуктов на примере диметильного аналога IIa доказана методом рентгеноструктурного анализа, а III a, б—ИК и УФ спектральными методами. Данные, относящиеся к исходным солям и продуктам их циклизации, приведены в табл. 1. Следует отметить, что исходные соли Ia, б плохо растворяются в воде, поэтому циклизацию осуществляли в водно-спиртовом растворе в присутствии 0,4 г-эква щелочи на моль взятой соли. Соль Ia циклизуется при нагревании (90—92°) в течение 2—3 ч. Циклизация соли Ib протекает с саморазогреванием, однако для полного осуществления реакции требуется нагревание в течение 1—1,5 ч.



Исходные соли получены взаимодействием диалкил(3- α -нафтилпропаргил)аминов с бромистым 3-фенилпропаргиллом в среде ацетонитрила. Амины получены по реакции Манниха. Амины, соли Ia, б и продукты их циклизации описываются впервые. Данные, относящиеся к аминам, приведены в табл. 2.

Экспериментальная часть и расшифровка структуры

Кристаллы IIa моноклинные, $a = 10,253$ (2), $b = 33,861$ (6), $c = 6,6222$ (7) Å, $\beta = 92,51$ (1)°, $V = 2297$ (1) Å³; пространственная группа C_2 , $Z = 4$ [$C_{20}H_{22}N$]⁺Br⁻. C_2H_5OH , $d_{\text{вмч}} = 1,307$ г/см³,

Параметры элементарной ячейки и интенсивности 1738 независимых отражений измерены при 20° на автоматическом четырехкружном дифрактометре „Хилгер-Уоттс“ ($\lambda_{Cu K\alpha}$, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ — сканирование, $\theta_{\text{max}} = 65^\circ$), Структура расшифрована методом тяжелого атома и уточнена методом наименьших квадратов последовательно в изотропном и анизотропном приближении для неводородных атомов и с учетом вклада в $F_{\text{вмч}}$ атомов H органического катиона. Все расчеты выполнены на ЭВМ «Эклипс S/200» по программам EXTL, модифицированным Яновским и Герром (ИНЭОС АН СССР). Координаты неводородных атомов и их эквивалентные изотропные температурные параметры приведены в табл. 3, геометрия катиона IIa с нумерацией атомов показана на рис. 1. Длины связей и валентные углы органического катиона IIa и сольватной молекулы этанола приведены в табл. 4.

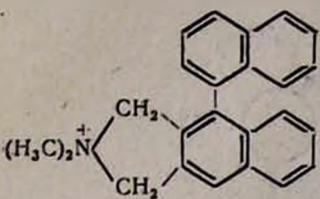
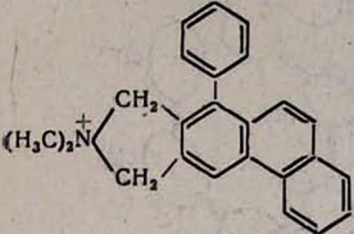
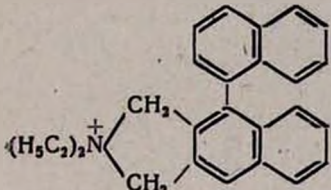
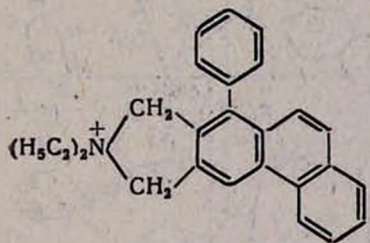
Обсуждение результатов

Конформация органического катиона не является неожиданной. Взаимный поворот его бинафтильных частей составляет 99,6° от плоской *цис*-конформации. Атом N выходит из плоскости остальных атомов пятичленного цикла на 0,46(1) Å. Таким образом, этот цикл принимает конформацию конверта с углом перегиба 31,1°. В кристалле можно выде-

Исходная соль	найдено вычислено, %		ИКС, см^{-1} (УФС, $\mu\text{м}$)
	$\overline{\text{Br}}$	N	
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \\ \text{(H}_3\text{C)}_2\text{N}^+ \diagup \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $ 1a гигроскоп.	$\frac{19,52}{19,80}$	$\frac{3,54}{3,47}$	760, 780, 880, 1510, 1570, 1590, 1820, 1890, 2240, 3020 (205, 225, 300)
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \\ \text{(H}_3\text{C)}_2\text{N}^+ \diagup \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $ 1б гигроскоп.	$\frac{18,81}{18,52}$	$\frac{3,46}{3,24}$	730, 750, 770, 1590, 1720, 2235 (210, 230, 290, 300, 310)

лить области, где превалирует ионное взаимодействие молекул (в данном случае ионов), сопровождающееся образованием Н-связей, и области, где взаимодействие имеет преимущественно гидрофобный характер. На рис. 2 показано, что аммонийные атомы N, анионы Br^- и молекулы этанола локализованы в слоях, прилегающих к плоскостям π , а углеводородные части молекул—в слоях, прилегающих к плоскостям σ . Окружение атомов N в гидрофильных слоях, помимо четырех ковалентно свя-

циклизации солей Ia, б в соли IIa, б, IIIa, б

Продукт циклизации (т, пл., °C)	Выход, %	Найдено, %		ИКС, см ⁻¹ (УФС, н.м, с)
		Br	N	
 IIa (182—183)	64	19,60	3,78	740, 785, 850, 890, 1510, 1590, 3020, 3050 (220, 290)
 IIIa (259—261)	5	19,54	3,67	720, 760, 870, 1500, 1570, 1590 255 (75000), 300 (18000), 332 (590), 345 (490).
 IIб (157—159)	73	18,19	3,15	730, 770, 850, 1500, 1580 (220, 262, 275, 280)
 IIIб (238—239)	7	18,68	3,42	750, 800, 870, 1510, 1570, 3030, 3050 218 (85000), 260 (96000), 300 (28000), 340 (500), 350 (370)

занных атомов углерода, дополняется тремя анионами Br^- , центрирующими три грани координационного тетраэдра N (углы BrNBr 109,0 117,9 (2)°), При этом из-за экранирования атома азота атомами C расстояния $\text{N}^+ \dots \text{Br}^-$ превышают сумму соответствующих вандерваальсовых радиусов (3,45 Å [2]) и составляют 4,049—4,171 (9) Å. Четвертая грань координационного тетраэдра N экранирована от ионов Br^- нафтильным ядром той же молекулы. Окружение анионов

Br^- тремя атомами N также близко к тетраэдрическому (углы NBrN 107,5—112,1 (2)°). Четвертое положение в координационном тетраэдре занято сольватной молекулой этанола, вероятно, образующей с ним H -связь $\text{Br}^- \dots \text{H}-\text{O}$ (расстояние $\text{Br}^- \dots \text{O}(\text{S})$ 3,26 (1) Å).

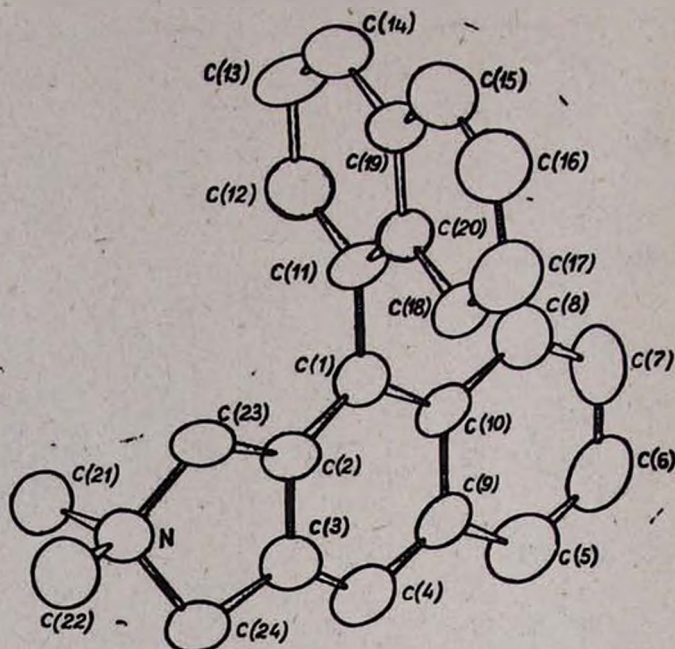


Рис. 1.

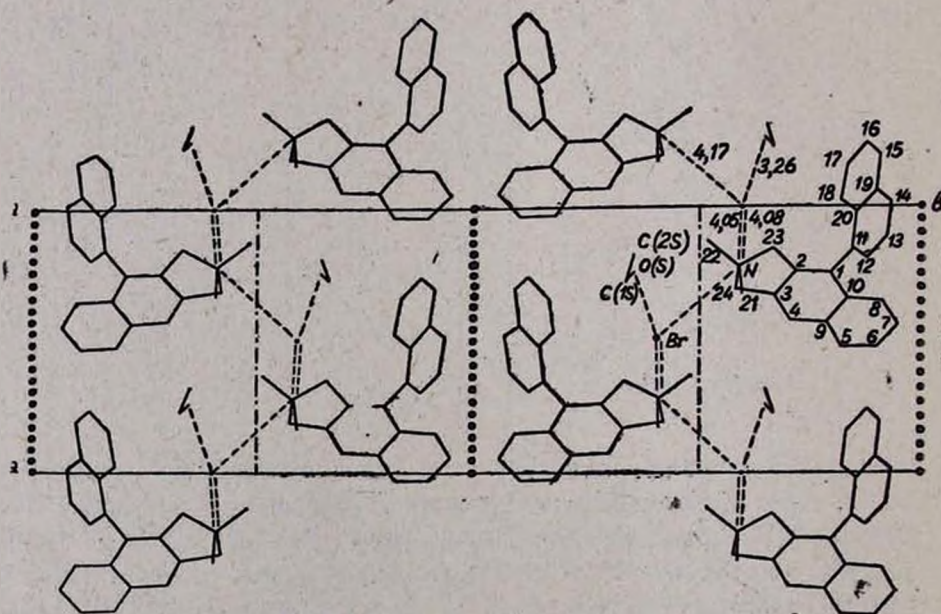


Рис. 2.

Исходные амины	Выход, %	Т. кип., °C/3 мм	n_D^{20}
$(H_3C)_2NCH_2C \equiv C-$ 	78	145—146	1,6139
$(H_3C_2)_2NCH_2C \equiv C-$ 	65	150—153	1,6032

Таблица 2

найдено вычислено %			ИК спектр, см^{-1}	Т. пл. пикрата, $^{\circ}\text{C}$
C	H	N		
84,91 86,12	7,88 7,17	6,75 6,51	720, 780, 1500, 1510, 1600, 2225, 3070, 3080	178—179
82,39 81,85	7,78 8,01	5,65 5,91	750, 780, 1500, 1580, 3030, 3090	145—146

Координаты ($\times 10^4$) неводородных атомов и их эквивалентные
изотропные температурные параметры

$$B_{\text{изо}} = \frac{1}{3} \sum_{i,j} B_{ij} (\vec{a}_i \vec{a}_j) a_i^* a_j^* (\text{\AA}^2)$$

Атом	x	y	z	B
Br	1/2	7004,3 (3)	0	5,79 (3)
N	2292 (9)	7922 (2)	123 (14)	4,5 (2)
C (1)	2507 (9)	8951 (3)	1603 (15)	3,8 (3)
C (2)	2478 (10)	8563 (3)	1511 (16)	3,8 (3)
C (3)	3349 (11)	8325 (3)	2647 (19)	4,2 (3)
C (4)	4302 (10)	8484 (4)	3910 (16)	4,9 (3)
C (5)	5270 (10)	9080 (4)	5488 (20)	5,4 (4)
C (6)	5321 (11)	9481 (4)	5709 (18)	5,6 (4)
C (7)	4468 (11)	9722 (4)	4533 (20)	5,4 (3)
C (8)	3543 (10)	9551 (3)	3256 (17)	4,4 (3)
C (9)	4358 (10)	8896 (3)	4165 (15)	3,8 (3)
C (10)	3472 (9)	9144 (3)	2977 (14)	3,6 (2)
C (11)	1598 (9)	9210 (3)	340 (14)	3,4 (2)
C (12)	1993 (11)	9369 (4)	—1479 (21)	4,8 (3)
C (13)	1168 (12)	9594 (3)	—2736 (18)	5,1 (3)
C (14)	—97 (11)	9647 (3)	—2221 (18)	4,8 (3)
C (15)	—1887 (10)	9542 (3)	88 (22)	5,4 (4)
C (16)	—2356 (12)	9382 (4)	1741 (25)	5,8 (4)
C (17)	—1492 (12)	9157 (4)	3107 (21)	5,8 (4)
C (18)	—210 (10)	9097 (3)	2642 (16)	4,2 (3)
C (19)	—577 (10)	9489 (3)	—430 (17)	3,8 (3)
C (20)	272 (8)	9261 (3)	856 (15)	3,5 (2)
C (21)	3196 (13)	7942 (4)	—1573 (20)	5,6 (4)
C (22)	1370 (13)	7575 (4)	—109 (22)	6,4 (4)
C (23)	1557 (11)	8309 (3)	262 (18)	4,4 (3)
C (24)	3122 (12)	7895 (3)	2119 (19)	5,2 (3)
O (S)*	2325 (13)	6697 (4)	1976 (21)	9,8 (4)
C (1S)*	2800 (24)	6656 (8)	4057 (34)	11,6 (9)
C (2S)*	1851 (27)	6743 (9)	5447 (47)	14 (1)

* Атомы сольватной молекулы этанола.

Циклизация бромистого диметил(3-фенилпропаргил)(3- α -нафтилпропаргил)аммония (Ia). К раствору 4 г (0,01 моля) соли Ia в 6 мл воды и 3,5 мл этанола прибавляют 2 мл 2,1 н раствора едкого кали. Реакционную смесь нагревают при 90—92° 2—3 ч, затем подкисляют бромистоводородной кислотой и под низким давлением отгоняют растворитель досуха. При нагревании абс. этанолом экстрагируют органическую соль. Затем из охлажденного спиртового раствора фильтрованием выделяют 2,6 г (64%) бромистого 2,2-диметил-4- α -нафтилбенз[f]изоиндолиния

(IIa). Из маточного раствора эфирным осаждением выделяют 0,2 г (5%) бромистого 2,2-диметил-4-фенилнафт[1]изоиндолиния (IIIa).

Таблица 4
Длины связей d (Å) и валентные углы ω (град.)

Связь	d	Угол	ω
N—C (21)	1,49 (2)	C (21) NC (22)	111,5 (9)
N—C (22)	1,51 (2)	C (21) NC (23)	109,5 (9)
N—C (23)	1,52 (1)	C (21) NC (24)	108,1 (9)
N—C (24)	1,54 (2)	C (22) NC (23)	111,6 (9)
C (1)—C (2)	1,35 (1)	C (22) NC (24)	111,0 (9)
C (1)—C (10)	1,45 (1)	C (23) NC (24)	104,9 (8)
C (1)—C (11)	1,49 (1)	C (2) C (1) C (10)	117,8 (9)
C (2)—C (3)	1,40 (2)	C (2) C (1) C (11)	122,0 (9)
C (2)—C (23)	1,50 (2)	C (10) C (1) C (11)	120,3 (8)
C (3)—C (4)	1,37 (2)	C (1) C (2) C (3)	122,6 (10)
C (3)—C (24)	1,52 (2)	C (1) C (2) C (23)	127,6 (9)
C (4)—C (9)	1,41 (2)	C (3) C (2) C (23)	109,8 (9)
C (5)—C (9)	1,40 (2)	C (2) C (3) C (4)	121,7 (10)
C (5)—C (6)	1,37 (2)	C (2) C (3) C (24)	110,1 (10)
C (6)—C (7)	1,41 (2)	C (4) C (3) C (24)	128,1 (11)
C (7)—C (8)	1,37 (2)	C (3) C (4) C (9)	119,1 (10)
C (8)—C (10)	1,39 (2)	C (6) C (5) C (9)	122,0 (11)
C (9)—C (10)	1,44 (1)	C (5) C (6) C (7)	119,9 (11)
C (11)—C (12)	1,40 (2)	C (6) C (7) C (8)	119,1 (11)
C (11)—C (20)	1,43 (1)	C (7) C (8) C (10)	122,0 (10)
C (12)—C (13)	1,39 (2)	C (4) C (9) C (5)	122,6 (10)
C (13)—C (14)	1,37 (2)	C (4) C (9) C (10)	119,3 (9)
C (14)—C (19)	1,41 (2)	C (5) C (9) C (10)	118,1 (10)
C (15)—C (16)	1,33 (2)	C (1) C (10) C (8)	122,3 (9)
C (15)—C (19)	1,41 (2)	C (1) C (10) C (9)	119,3 (9)
C (16)—C (17)	1,45 (2)	C (8) C (10) C (9)	118,3 (9)
C (17)—C (18)	1,38 (2)	C (1) C (11) C (12)	120,4 (9)
C (18)—C (20)	1,42 (1)	C (1) C (11) C (20)	120,9 (8)
C (19)—C (20)	1,42 (1)	C (12) C (11) C (20)	118,5 (9)
O (S)—C (1S)	1,45 (3)	C (11) C (12) C (13)	122,5 (11)
C (1S)—C (2S)	1,40 (4)	C (12) C (13) C (14)	118,9 (11)
		C (13) C (14) C (19)	121,9 (10)
		C (16) C (15) C (19)	121,9 (12)
		C (15) C (16) C (17)	119,6 (13)
		C (16) C (17) C (18)	120,0 (12)
		C (17) C (18) C (20)	120,0 (10)
		C (14) C (19) C (15)	121,7 (10)
		C (14) C (19) C (20)	119,0 (9)
		C (15) C (19) C (20)	119,3 (10)
		C (11) C (20) C (18)	121,7 (9)
		C (11) C (20) C (19)	119,1 (9)
		C (18) C (20) C (19)	119,2 (9)
		NC (23) C (2)	103,1 (8)
		NC (24) C (3)	102,3 (9)
		O (S) C (1S) C (2S)	113,0 (21)

Циклизация бромистого диэтил(3-фенилпропаргил)(3-α-нафтилпропаргил)аммония (I6). К раствору 1,8 г (0,0041 моля) соли I6 в 2 мл воды и 1 мл этанола прибавляют 1 мл 2,1 н раствора едкого кали. Температура реакционной смеси поднимается до 65°. Затем реакционную смесь нагревают при 90—92° 1—1,5 ч для обеспечения полноты реакции. Фильтрованием выделяют 1,3 г (73%) бромистого 2,2-диэтил-4-α-нафтилбенз[і]изоиндолинния (II6). После стояния маточного раствора выделяют 0,13 г (7%) бромистого 2,2-диэтил-4-фенилнафт[і]изоиндолинния (III6).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CLXXXIII. ԴԻԱԿԻԼ(3-ՖԵՆԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼ)(3-α-ՆԱՖԹԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼ) ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՀԻՄԲՈՎ ԿԱՏԱԻԶՎՈՂ ՆԵՐՄՈԼԵԿՈՒԱՅԻՆ ՑԻԿԼԱՑՈՒՄ

Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Է. Շ. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ, Զ. Գ. ՇԱԽԱՏՈՒՆԻ, Ս. Վ. ԼԻՆԵՄԱՆ
և ՅԱ. Տ. ՍՏՐՈՒԶԻՈՎ

Հաստատված է, որ դիալկիլ(3-ֆենիլպրոպարգիլ)(3-α-նաֆթիլպրոպարգիլ)ամոնիումային աղերի հիմքով կատալիզվող դիենային կոնդենսացման ռեակցիայում որպես պոտենցիալ դիենային ֆրագմենտ հիմնականում մասնակցում է 3-ֆենիլպրոպարգիլ խումբը, առաջացնելով 2,2-դիալկիլ-4-α-նաֆթիլբենզ[і]իզոինդոլինիումային աղեր, որոնցից հնարավոր արգասիքի ելքն աննշան է: Հիմնական միացության կառուցվածքն ապացուցվել է ռենտգենա-կառուցվածքային անալիզի եղանակով:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES
AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLXXXIII. BASE-CATALYZED INTRAMOLECULAR CYCLIZATION OF DIALKYL-(3-PHENYLPROPARGYL)(3-α-NAPHTHYLPROPARGYL)AMMONIUM SALTS

A. T. BABAYAN, E. O. CHUKHAJIAN, C. G. SHAKHATUNY
S. V. LINDEMAN and Yu. T. STRUCHKOV

It has been shown that in the case of base-catalyzed dienic condensation reactions of dialkyl(3-phenylpropargyl)(3-α-naphthylpropargyl)-ammonium salts mainly the 3-phenylpropargylic group participates in the role of the dienic fragment forming 2,2-dialkyl-4-α-naphthylbenz[і]isoindolinium salts. The yield of the second possible product is insignificant.

The structure of the main product has been confirmed by a method of X-ray structural analysis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, Э. О. Чухаджян, Э. О. Чухаджян, Г. Л. Габриелян, Арм. хим. ж., 29, 173' (1976).
2. Л. Полинг, Природа химической связи, М.—Л., 1947.