

butenyl group under similar conditions form the mixture of the above mentioned Stevens' rearrangement products.

According to data obtained 3,4,5-trichlorothenyl group in all cases acts as acceptor.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бабалян А. Т., Кочарян С. Т., Оганджян С. М. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 5, с. 403.
2. Paul S., Tchelitcheff S. — Bull. Soc. Chim. Fr., 1968, № 5, p. 2134.
3. Glumant A. G., Lombini C., Lercher G., Lepley A. R. — J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 2177.
4. Кочарян С. Т., Григорян В. В., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 11, с. 833.
5. Григорян В. В., Кочарян С. Т., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 6, с. 451.
6. Кочарян С. Т., Григорян В. В., Восканян В. С., Паносян Г. А., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 9, с. 562.
7. Thomson T., Stevens J. S. — J. Chem. Soc., 1932, № 1, p. 69.
8. Саякян А. М., Сафарян А. А., Аюбян А. Н. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 10, с. 826.

Армянский химический журнал, т. 44, № 4, стр. 241—245 (1991 г.)

УДК 547.759.4'677+541.128

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ССХІV. ПОВЕДЕНИЕ ХЛОРИСТЫХ ДИАЛКИЛМЕТАЛЛИЛ(3- α -НАФТИЛ-ПРОПАРГИЛ)АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Э. О. ЧУХАДЖЯН, К. Г. ШАХАТУНИ, Э. О. ЧУХАДЖЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 23 V 1991

Хлористые диалкилметаллил(3- α -нафтилпропаргил)аммониевые соли в условиях основного катализа в основном подвергаются внутримолекулярной диеновой конденсации, образуя 2,2-диалкил-3 α -метил-3 α ,4-дигидронафт[*f*]изоиндолиновые соли.

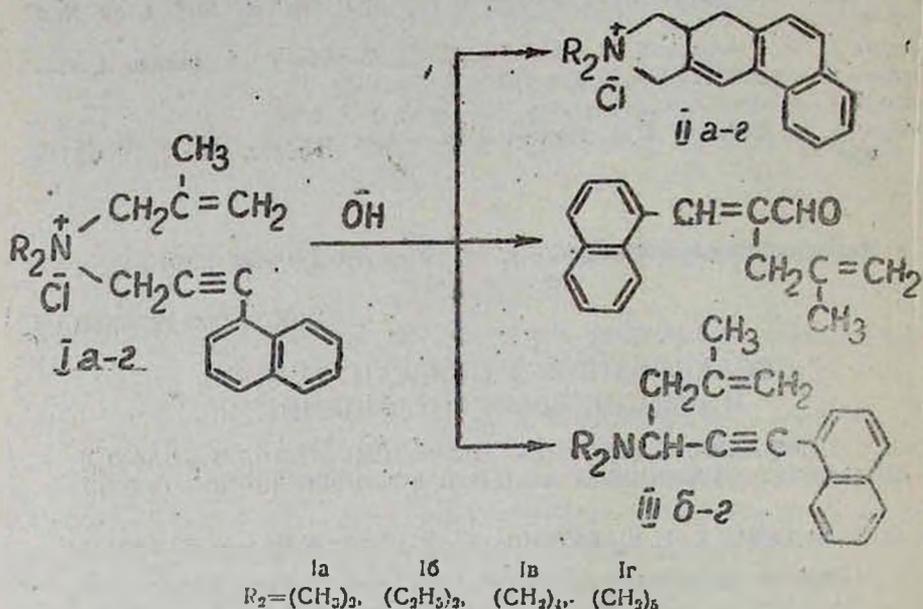
Табл. 1, библиограф. ссылки 5.

Известно, что диалкилметаллил(3-фенилпропаргил)аммониевые соли в отличие от 3-алкенилпропаргильных аналогов [1, 2] в условиях основного катализа не циклизуются, подвергаются исключительно перегруппировке-расщеплению. Наблюдаемое явление можно объяснить большей склонностью металлильной группы вовлекаться в перегруппировку-расщепление в качестве β , γ -непредельной группы [3] и меньшей нуклеофильностью орто-положения ароматического кольца 3-фенилпропаргильной группы по сравнению с ω -углеродным атомом 3-алкенилпропаргильной группы.

В продолжение исследований в этой области изучено взаимодействие хлористых диалкилметаллил(3- α -нафтилпропаргил)аммониевых

солей Ia-г с водной щелочью. Следовало ожидать, что 3- α -нафтилпропаргильная группа по сравнению с 3-фенилпропаргильной должна обладать большей склонностью вступать в циклизацию в качестве потенциального диенового фрагмента, т. к. энергия, необходимая для нарушения ароматичности одного из колец нафталина, меньше таковой бензольного кольца.

Действительно, соли Ia-г в отличие от 3-фенилпропаргильных аналогов в присутствии 0,2 г-экв водной щелочи на 1 г-моль исходной соли при нагревании (90—92°) в течение 2—3 ч в основном подвергаются внутримолекулярной диеновой конденсации с образованием хлористых 2,2-диалкил-3 α -метил-3 α ,4-дигидронафт[1]изоиндолиниевых солей IIa-г с 54—62% выходами.



Имеет место также перегруппировка-расщепление (8—10%). В случае солей Ib и Ig были выделены продукты стивенсовской перегруппировки (6 и 10%, соответственно).

Таким образом, разработан доступный способ получения конденсированных аналогов дигидроизоиндолиниевых солей с метильным заместителем в положении 3 α изоиндолиниевского цикла, синтез которых иными путями трудно доступен.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20». Образцы готовили в виде таблеток с KBr или в вазелиновом масле. УФ спектры получены в этаноле на приборе «Specord UV-vis». ТСХ выполнена на пластинках «Silufol UV-254» в системе *n*-бутанол—этанол—вода—уксусная кислота (8:2:3:1).

Исходные соли Ia-г количественно получены взаимодействием диалкил-3- α -нафтилпропаргиламинов с хлористым металллом в ацето-

Характеристики исходных (Ia-г) и циклических (I'a-г) солей

Соединение (т. пл., °С, из этанола)	ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$ (УФ спектр, $\lambda_{\text{max}}, \text{н.м.}$)	Найдено, %		Вычислено, %		Брутто- формула	Соединение (т. пл., °С, из этанола)	Найдено, %		R_f	ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$ (УФ спектр $\lambda_{\text{max}}, \text{н.м.}$)	Выход, %
		N	Cl	N	Cl			N	Cl			
Ia (139)	780, 1500, 1640, 1590, 1640, 2240 (222, 205, 287, 310)	4,65	11,55	4,67	11,85	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{ClN}$	IIa (236)	4,95	12,07	0,34	730, 755, 770, 810, 1520, 1590, 1650 (238, 320, 335)	54
Iб (141)	730, 780, 940, 1590, 1640, 2230 (230, 29), 305, 318)	4,30	11,07	4,27	10,84	$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{ClN}$	I'б (242)	4,45	10,92	0,32	730, 780, 820, 1510, 1585, 1610, 3040, 3060, 3080 (240, 305, 320, 335)	62
Iв (149)	730, 780, 1600, 1640, 2230, 360 (225, 285, 295, 315)	4,17	11,12	4,30	10,91	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{ClN}$	IIв (300)	4,30	10,91	0,35	730, 780, 820, 1510, 1585, 3040 (235, 320, 335)	62
Iг (153)	750, 780, 785, 1510, 1585, 2240 (228, 290, 305, 312)	4,39	10,19	4,12	10,46	$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{ClN}$	IIг	4,00	10,39	0,30	745, 770, 810, 1515, 1590, 1620 (235, 305, 320, 335)	60

* В ИК спектрах циклических солей IIа-г отсутствуют полосы поглощения двузамещенной $\text{C}\equiv\text{C}$ при $2230-2240 \text{ см}^{-1}$, $>\text{C}-\text{CH}_2$ при 1640 см^{-1} , характерные для солей Ia-г; обнаружены характерные полосы поглощения 1,2,2,4-тетразамещенного бензольного кольца при 810 см^{-1} .

В УФ спектрах циклических солей наблюдается смещение характерных для нафталинового кольца максимумов поглощения в более длинноволновую область.

нитриле. Синтез исходных аминов приведен в работах [4, 5]. Физико-химические характеристики, относящиеся к исходным и циклическим солям, приведены в таблице.

Общая методика циклизации хлористых солей диалкилметаллил(3- α -нафтилпропаргил)аммония (Ia-г). К раствору, содержащему 0,008—0,009 моля исходной соли в 5—6 мл воды, через капельную воронку прибавляют 0,8—0,9 мл 2 н раствора едкого кали (молярное соотношение соль:основание, 5:1). Саморазогревания не наблюдается. Реакционную смесь нагревают при 90—92° в течение 3 ч, затем экстрагируют эфиром для удаления побочных продуктов. Из водного раствора фильтрованием выделяют продукт циклизации (табл.). Эфирный экстракт подкисляют соляной кислотой и солянокислый слой отделяют от эфирного. Из эфирного слоя в качестве неаминного продукта во всех случаях получают α -металлил- β -(α -нафтил)пропеналь с 16, 8, 15 и 17% выходами, соответственно; т. пл. 73°. ИК спектр, ν , см^{-1} : 930, 950, 1640 (несопр. двойная связь), 1510, 1590 (сопр. двойная связь), 1680 (α, β -непредельная $\text{C}=\text{C}-\text{CHO}$ -группа), 2720 (альдегидный CH), 3040 (аром. CH). Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 181°. Найдено, %: С 66,99; Н 5,00; N 13,31. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: С 66,35; Н 4,81; N 13,46.

Подщелочением солянокислого слоя лишь в случае солей Iб, г получают диэтил-1-металлил(3- α -нафталпропаргил)амин (IIIб) и 1-металлил(3- α -нафталпропаргил)пиперидин с 6 и 7,5% выходами, соответственно. Соединение IIIб. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1510, 1550, 1590, 3060 (аром. кольцо), 2230 (двузамещ. тройная связь), 1650 (незамещ. двойная связь). Пикрат плавится при 125—126°. Найдено, %: N 10,82. $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_7$. Вычислено, %: N 10,77. Соединение IIIг. ИК спектр аналогичен ИК спектру соединения IIIб. Т. пл. пикрата 144°. Найдено, %: N 10,31. $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_7$. Вычислено, %: N 10,52.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

ССХІV. ԳԻԱԿԻԼՄԵԹԱԼԻ(3- α -ՆԱՓԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼ)ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՐԵՐԻ ՎԱՐՔԸ ԶՐԱ-ԶԻՄՆԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Է. Հ. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ, Բ. Գ. ՇԱՀԵԱԹՈՒՆԻ, ԷԼ. Հ. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ Լ Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Հաստատվել է, որ դիալկիլմեթալիլ (3- α -նաֆթիլպրոպարգիլ)ամոնիում քլորիդները հիմնային կատալիզի պայմաններում հիմնականում ենթարկվում են ներմոլեկուլային դիենային կոնդենսման՝ առաջացնելով 2,2-դիալկիլ-3- α -նաֆթիլ-3 α ,4-դիհիդրոնաֆթիլ-ի-դոտին դոլիներումային աղեր:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES
AND AMMONIUM COMPOUNDS

CCXIV. THE BEHAVIOUR OF DIALKYLMETHALLYL(3- α -NAPHTHYLPROPARGYL)-AMMONIUM SALTS IN AQUEOUS ALKALINE MEDIUM

E. H. CHUKHAJIAN, K. G. SHAKHATUNI, EL. H. CHUKHAJIAN
and A. T. BABAYAN

It has been found that dialkylmethallyl(3- α -naphthylpropargyl)ammonium chlorides undergo mainly intramolecular dienic condensation

under basic catalysis conditions forming 2,2-dialkyl-3a-methyl-3a,4-dihydroisoindolinium salts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Чухаджян Э. О., Габриелян Г. Л., Бабаян А. Т. — ЖОрХ, 1975, т. 2, вып. 2, с. 325.
2. Бабаян А. Т., Чухаджян Э. О., Бабаян Г. Т., Чухаджян Эл. О., Киноян Ф. С. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 2, с. 149.
3. Инджикян М. Г., Авазова Р. А., Бабаян А. Т. — Изв. АН АрмССР, ХН, 1965, т. 18, № 5, с. 500.
4. Бабаян А. Т., Чухаджян Э. О., Шахатуни К. Г., Линделан С. В., Стручков Ю. Т. — Арм. хим. ж., 1985, т. 37, № 1, с. 44.
5. Чухаджян Э. О., Чухаджян Эл. О., Шахатуни К. Г., Бабаян А. Т. — ХГС, 1989, № 5, с. 615.

Армянский химический журнал, т. 44, № 4, стр. 245—249 (1991 г.)

УДК 542.947+547.333/656/657

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ССХV. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АЛКИЛЬНЫХ ГРУПП У АЗОТА НА РЕАКЦИЮ ПЕРЕГРУППИРОВКИ-РАСЩЕПЛЕНИЯ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ α -НАФТИЛМЕТИЛЬНУЮ ГРУППУ

Дж. В. ГРИГОРЯН, Н. Р. ОГАНЕСЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 23 V 1991

Изучено влияние алкильных групп у азота на реакцию ароматического нуклеофильного замещения в четвертичных аммониевых солях (ЧАС), содержащих α -нафтилметильную группу наряду с 2-бромэтильной или 1-этоксид-2-бромэтильной группой. Показано, что региоселективность реакции сильно зависит от характера заместителей у четвертичного азота.

Табл. 2, библиограф. ссылки 5.

Ранее нами было показано [1], что потенциальные енаммониевые соли, содержащие α -нафтилметильную группу, под действием водной щелочи подвергаются ароматическому нуклеофильному замещению, и что в случае аммониевой соли, содержащей в качестве потенциальной винильной группы 2-бромэтильную, реакция сопровождается β -отщеплением винильной группы.

