

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՇԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №1, 2007 Химический журнал Армении

УДК 547.333.526.

**О МЕХАНИЗМЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ СОЛЕЙ
ДИАЛКИЛАЛЛИЛ(КРОТИЛ)-3-АЛКЕНИЛПРОПИН-2-ИЛ-АММОНИЯ**

Э. О. ЧУХАДЖЯН, М. К. НАЛБАНДЯН, А. Р. ГЕВОРКЯН и Ф. С. КИНОЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

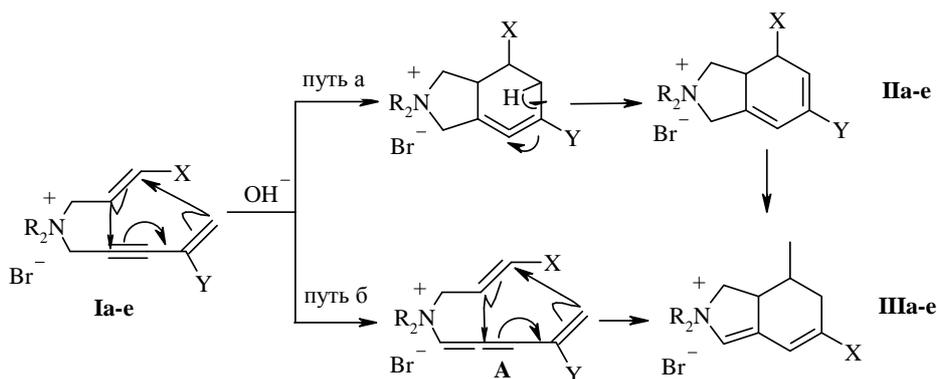
Поступило 22 I 2007

Установлено, что при катализируемой основанием внутримолекулярной циклизации солей аммония, содержащих наряду с 3-алкенилпропин-2-ильной группы аллильного типа, аналогично пропаргильным солям, ениновый фрагмент непосредственно участвует в циклизации без предварительного алленообразования.

Библ. ссылок 2.

Ранее нами было получены экспериментальные данные в пользу того, что внутримолекулярное циклоприсоединение типа диенового синтеза пропаргиламмониевых солей, содержащих ениновые группы, происходит с непосредственным участием последних в качестве π^4 -фрагментов, т.е. без предварительного алленообразования [1]. Было установлено также, что при циклизации бромидов диалкилаллил(кротил)-3-винил- или 3-изопропенилпропин-2-ил-аммония Ia-e вместо 2,2-диалкил-3a,4-дигидроизоиндолиниевых солей IIa-e получают продукты их изомеризации – бромиды 2,2-диалкил-2,6,7,7a-тетрагидро-1H-изоиндолия IIIa-e. Большая устойчивость соединений III, по сравнению с II, подтверждена данными ab initio квантово-химических расчетов [2].

Как и в случае пропаргильных аналогов, можно было предположить, что образование солей IIIa-e либо включает стадию прототропной изомеризации 3-алкен-2-ильной группы с промежуточным образованием солей общей формулы A, либо, как и в случае пропаргильных аналогов, происходит без предварительного алленообразования.



- Ia-IIIa, $R_2 = (-CH_2)_2O(-CH_2)_2$, $X=Y=H$,
 Ib-IIIb, $R_2 = (-CH_2)_2O(-CH_2)_2$, $X=H$, $Y=CH_3$,
 Ic-IIIc, $R_2 = (-CH_2)_2O(-CH_2)_2$, $X=CH_3$, $Y=CH_3$,
 Id-IIId, $R_2 = (-CH_2)_5$, $X=CH_3$, $Y=H$,
 Ie-IIIe, $R_2 = (-CH_2)_5$, $X=H$, $Y=CH_3$

Для проверки вышеизложенного нами на примерах солей аллил(3-винилпропин-2-ил)-(Ia), аллил(3-изопропенилпропин-2-ил)-(Ib), кротил(3-изопропенилпропин-2-ил)морфолина (Ic), кротил(3-винилпропин-2-ил)-(Id) и аллил(3-изопропенилпропин-2-ил)пиперидиния (Ie) проведены ИК спектральные исследования. Найдены оптимальные условия для проведения циклизации солей Ia-e в водоустойчивых кюветах (CaF₂).

Во всех случаях сначала регистрировали ИК спектры водных растворов испытуемых солей, а затем к растворам прибавляли 2 н раствор едкого кали. Полученные растворы быстро перемешивали и помещали в кювету. За ходом реакции следили по ИК спектрам.

Если бы циклизации предшествовало алленообразование, то в ходе реакции в ИК спектрах появлялось бы поглощение в области 1940-1960 $см^{-1}$, характерное для алленовой группировки. Однако в спектрах до окончания реакции присутствовали лишь полосы поглощения дизамещенной ацетиленовой связи в области 2230-2240 $см^{-1}$ с постепенным уменьшением интенсивности. Периодический контроль реакционной смеси не позволил ни в одном случае зафиксировать полосы поглощения алленовой группировки.

На основании проведенных ИК спектральных исследований можно с большой вероятностью заключить, что и в случае аллильных солей 3-алкенилпропин-2-ильная группа непосредственно вступает в циклизацию с образованием солей IIa-e, которые в щелочной среде трансформируются в более устойчивые соли IIIa-e [2].

Экспериментальная часть

ИК спектры водных растворов солей Ia-e зарегистрированы в водоустойчивых кюветах (CaF₂) на приборе “Specord UR-75”.

Соли Ia-e получены взаимодействием 3-винилпропин-2-ил-, 3-изопропенилпропин-2-илморфолина и -пиперидиния с бромистым аллилом или бромистым кротилом в среде эфир-ацетонитрил. В работе использовано едкое кали марки «х.ч.». Во всех случаях к 0,2 мл 40-45% раствора исходной соли добавляли 0,04-0,08 мл 2 н раствора едкого кали. Полученный раствор после быстрого перемешивания помещали в кювету ИК спектрометра и по изменению спектра следили за ходом реакции.

ԴԻԱԼԿԻԼԱԼԻԼ(ԿՐՈՏԻԼ)-3-ԱԼԿԵՆԻԼՊՐՈՊԻՆ-2-ԻԼ-ԱՄՈՆԻՈՒՄՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՆԵՐՄՈԼԵԿՈԼԱՅԻՆ ՑԻԿԼԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄ

Է. Չ. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ, Մ. Կ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ, Հ. Ռ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ և Ֆ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ

ԻԿ սպեկտրալ ուսումնասիրությունների հիման վրա հաստատվել է, որ ալիլային խմբի հետ մեկտեղ 3-ալկենիլպրոպին-2-իլ բաղադրիչ պարունակող ամոնիումային աղերի հիմքով կատալիզվող ներմոլեկուլային ցիկլացման ժամանակ, պրոպարգիլային աղերի նման, 3-ալկենիլպրոպին-2-իլ խումբն անմիջապես է մասնակցում ցիկլացմանը որպես π^4 -բաղադրիչ: Այս տվյալները հաստատում են, որ 3a,4-դիհիդրոիզոինդոլինիումային աղերը, որոնց առաջացումը ցիկլոմիացման ժամանակ իրականանում է ենինային բաղադրիչի անմիջական մասնակցությամբ, հիմնային միջավայրում իսկապես իզոմերվում են տետրահիդրոիզոինդոլային աղերի:

ON MECHANISM OF INTRAMOLECULAR CYCLIZATION OF DIALKYLALLYL(CROTYL)-3-ALKENYLPROPYN-2-YL-AMMONIUM SALTS

E. O. CHUKHAJIAN, M. K. NALBANDYAN, H. R. GEVORGYAN and F. S. KINOYAN

During base-catalyzed intramolecular cyclization of ammonium salts containing groups of allylic type with 3-alkenylpropyn-2-yl group analogous to propargylic salts 3-alkenylpropyn-2-yl group immediately participates in cyclization as π^4 -fragments. Findings affirm, that 3a,4-dihydroisoindolinium salts, obtaining of which is realized in immediate participation of enyne fragment in cyclization really transform into the tetrahydroisoindolinium salts in water-base condition.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Чухаджян Э.О., Геворкян А.Р., Чухаджян Э.Л., Киноян Ф.С. // ЖОрХ, 2005, т. 41, с. 369.
- [2] Чухаджян Э.О., Налбандян М.К. // Тезисы докладов Межд. конф. “Ениколоповские чтения. Спасибо тебе учитель”. г. Ереван, 2006, 4-7 октября, с.88.