

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

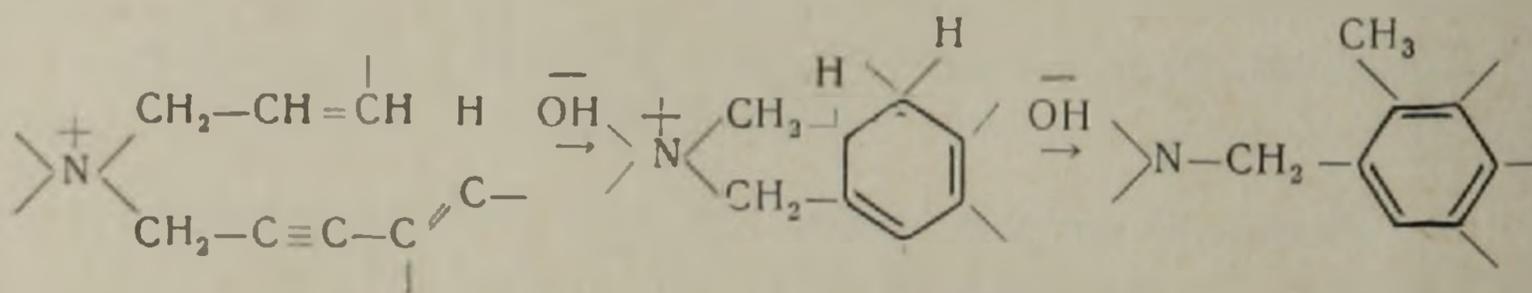
УДК 542.947+547.526

Академик АН Армянской ССР А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян,  
 Г. Т. Бабаян, И. А. Абрамян

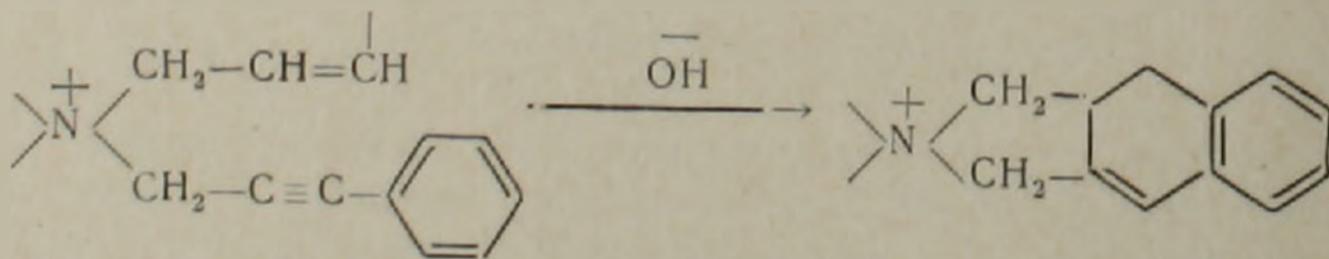
Внутримолекулярная циклизация с образованием солей  
 изоиндолиния и дигидроизоиндолиния

(Представлено 4/VI 1968)

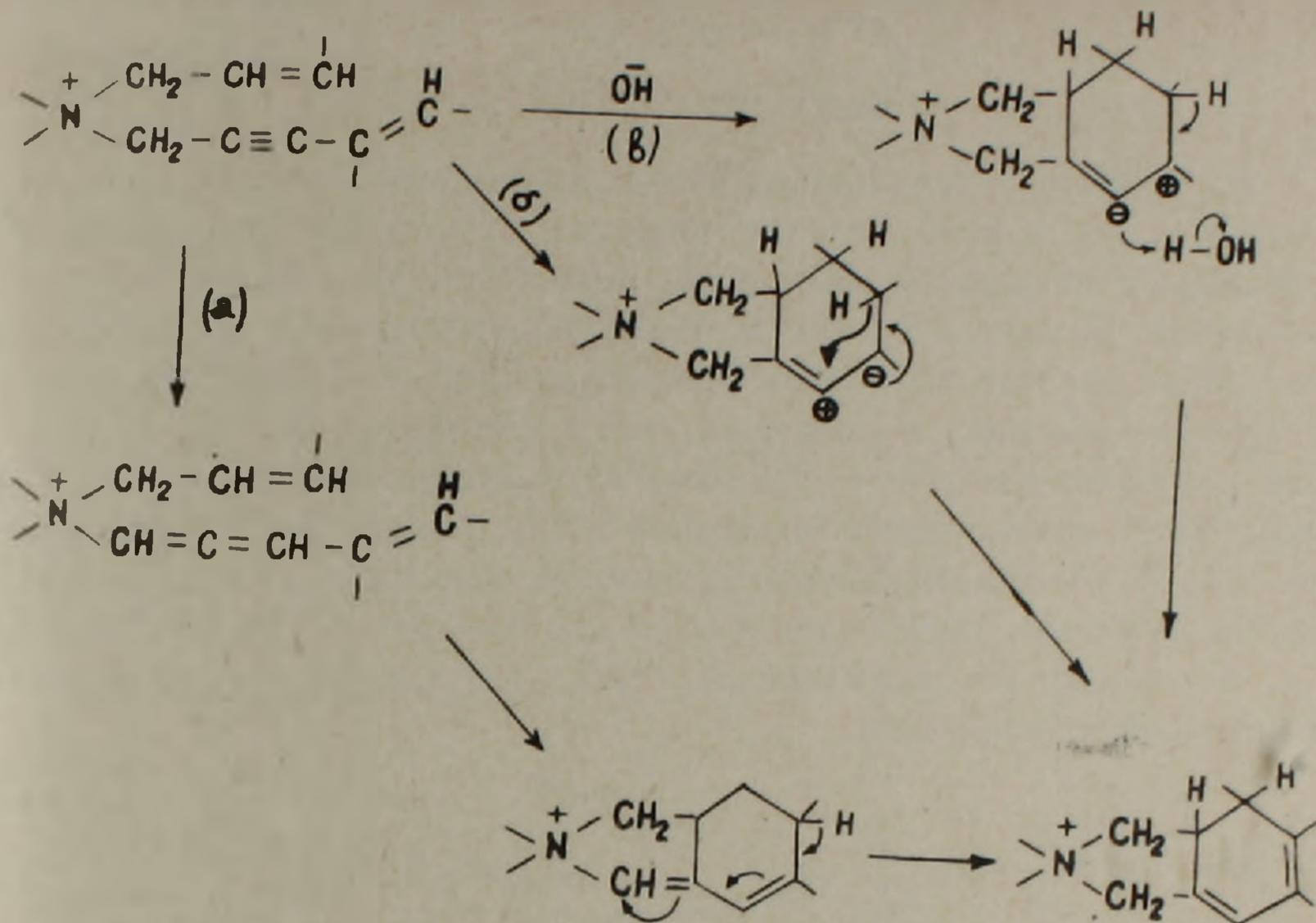
Четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с группой аллильного типа пентен-4-ин-2-ильную группу, под действием водной щелочи претерпевают внутримолекулярную циклизацию типа диенового синтеза с образованием диалкилдигидроизоиндолиниевого комплекса, воднощелочное расщепление которого приводит к ароматизации кольца и образованию диалкилбензиламинов (<sup>1</sup>):



Настоящая статья посвящена дальнейшим исследованиям, в ходе которых установлена возможность осуществления циклизации в присутствии каталитических количеств основания с образованием солей дигидроизоиндолиния с выходами близкими к теоретическим. Установлено также, что в качестве ен-4-ин-2-ильной группы может быть использована 3-фенилпропаргильная, что приводит к образованию солей 1,1-диалкил-3,4-дигидро-5,6-бензизоиндолиния:

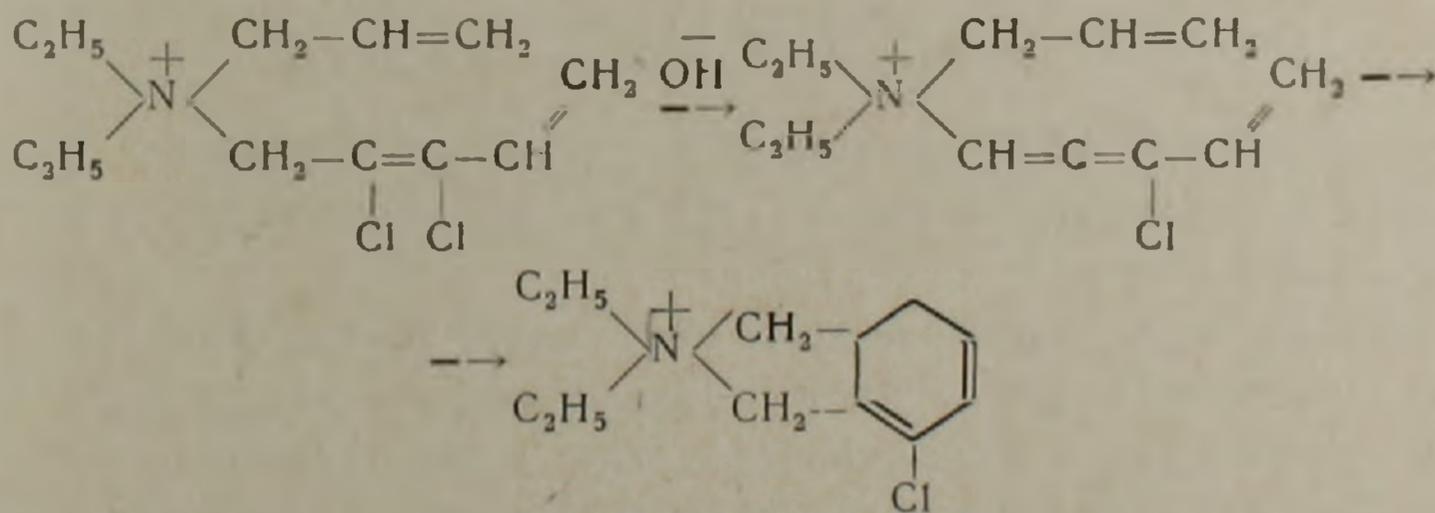


Образование цикла можно представить по схемам:



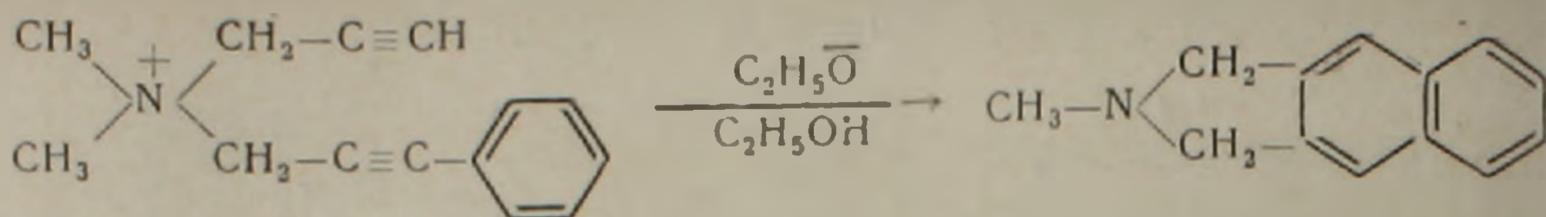
Согласно одной из них (а) циклизации предшествует прототропная изомеризация с образованием  $\alpha$ -алленовой группировки. По другим — циклизация протекает без предварительной изомеризации и включает в себя гидридное (б) или протонное (в) перемещение в зависимости от направления электронного переноса в цикле.

В пользу схемы (а) говорит результат воднощелочного расщепления бромистого диэтилаллил-(2,3-дихлорпентадиен-2,4-ил) аммония — соединения с потенциальной  $\alpha$ -аллен- $\delta$ -винильной группой:



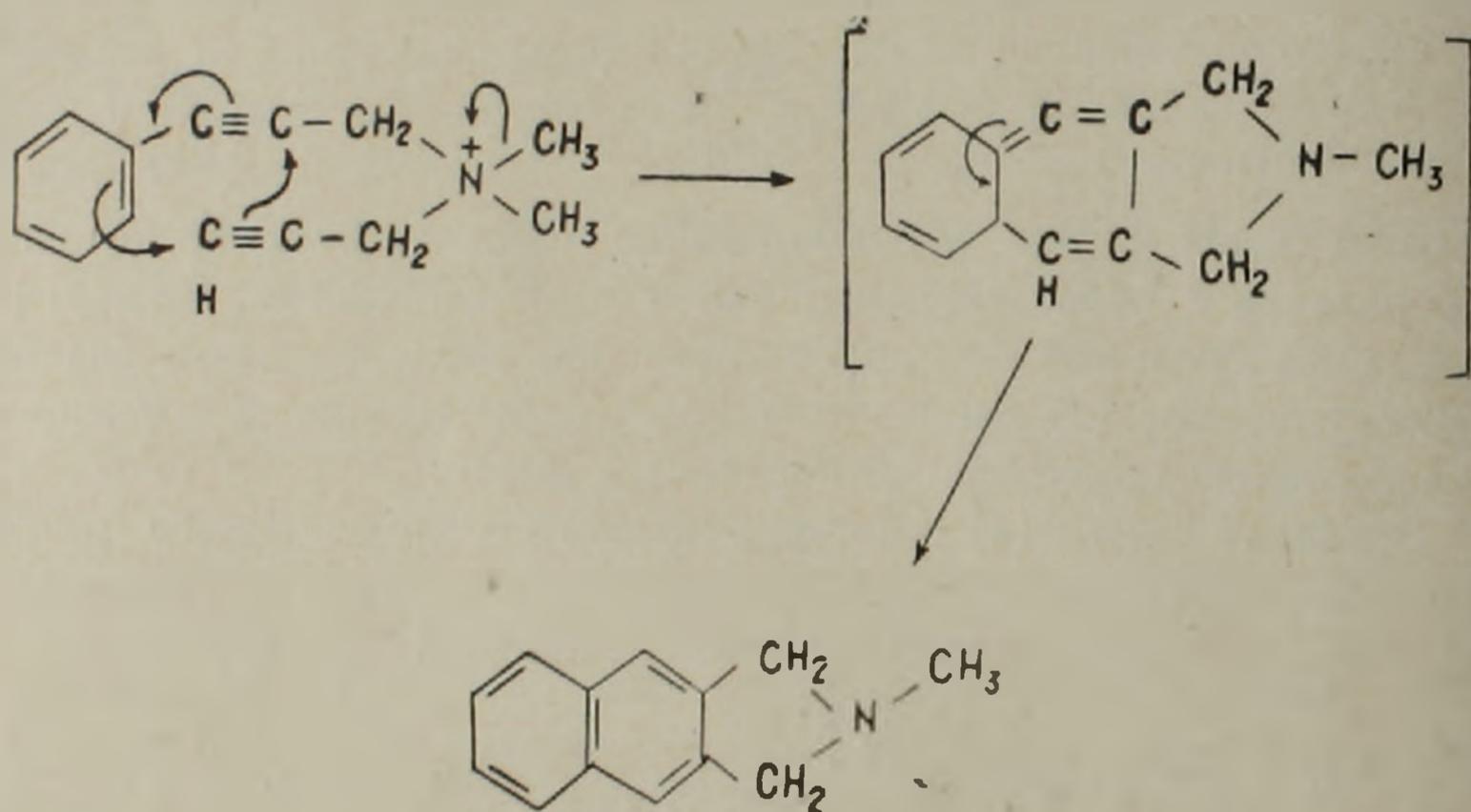
Результаты каталитической циклизации аммониевых солей, содержащих наряду с группой аллильного типа 3-алкенил- или 3-арилпропаргильную группу приведены в табл. 1.

Внутримолекулярную циклизацию с образованием N-метилбензиндолина наблюдали японские исследователи при взаимодействии бромистого диметилпропаргил-3(-фенилпропаргил)аммония с этилатом натрия в этиловом спирте (2):



На основании результатов наших исследований можно было предположить, что в этой реакции наряду с *N*-метилизоиндолином, выделенным с невысоким выходом, образуется *N,N*-диметилбензизоиндолин. С целью проверки этого предположения мы повторили опыт японских авторов, внося изменения лишь в процесс извлечения продуктов реакции, и показали, что, действительно, из бромистой соли диметилпропаргил-(3-фенилпропаргил)аммония в условиях (2) наряду с *N*-метилбензизоиндолином (22%) образуется также бромистая соль *N,N*-диметилбензизоиндолина, выпадающая в виде блестящих чешуйчатых кристаллов с выходом 45–50% теоретического.

Японскими авторами предлагается следующая схема образования *N*-метилбензизоиндолина:



В этой схеме нам кажутся маловероятными как стадия с алленовой системой в циклогексатриене, так и нуклеофильное отщепление *N*-метильной группы.

Рассмотрение предложенных нами схем циклизации на примере соли с пропаргильной группой показывают, что схемы (б) и (в) могут объяснить лишь образование солей изоиндолина, но не склонность *N*-метильной группы к нуклеофильному отщеплению, приводящему к образованию *N*-метилбензизоиндолина.

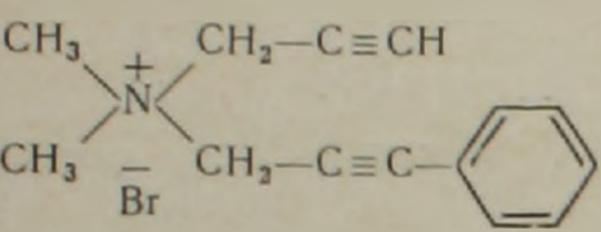
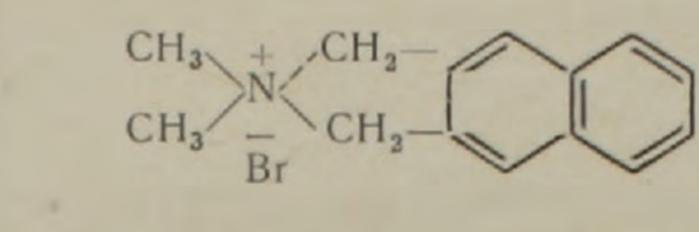
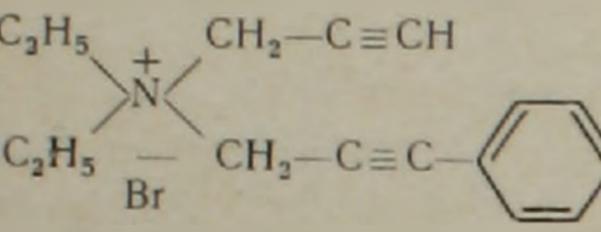
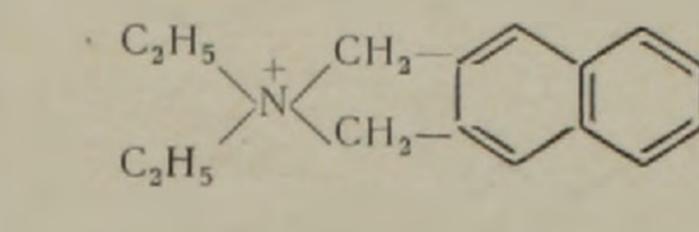
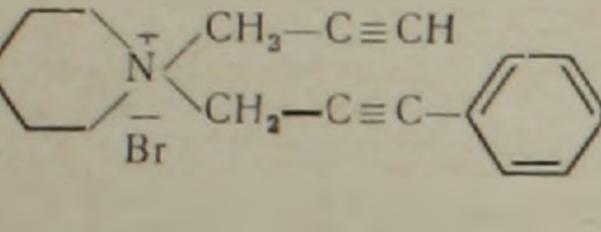
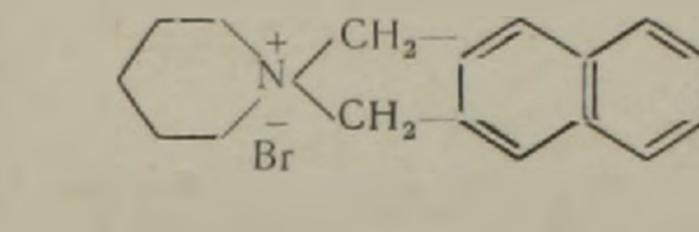
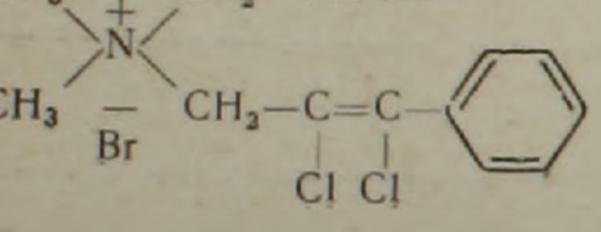
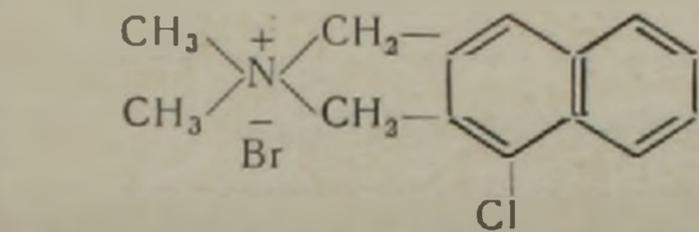
В отличие от этих схем, схема (а), включающая в себя стадии с кратной связью в  $\alpha$ -положении к азоту, делает вполне возможной реакцию нуклеофильного отщепления *N*-метильной группы, а, следовательно, и образование *N*-метилбензизоиндолина. В условиях менее благоприятных для нуклеофильного отщепления *N*-метильной группы следовало ожидать повышения выхода изоиндолиновой соли. И действительно, в наших условиях реакции циклизации (в воднощелоч-

## Результаты каталитической циклизации аммониевых солей с аллильной группой

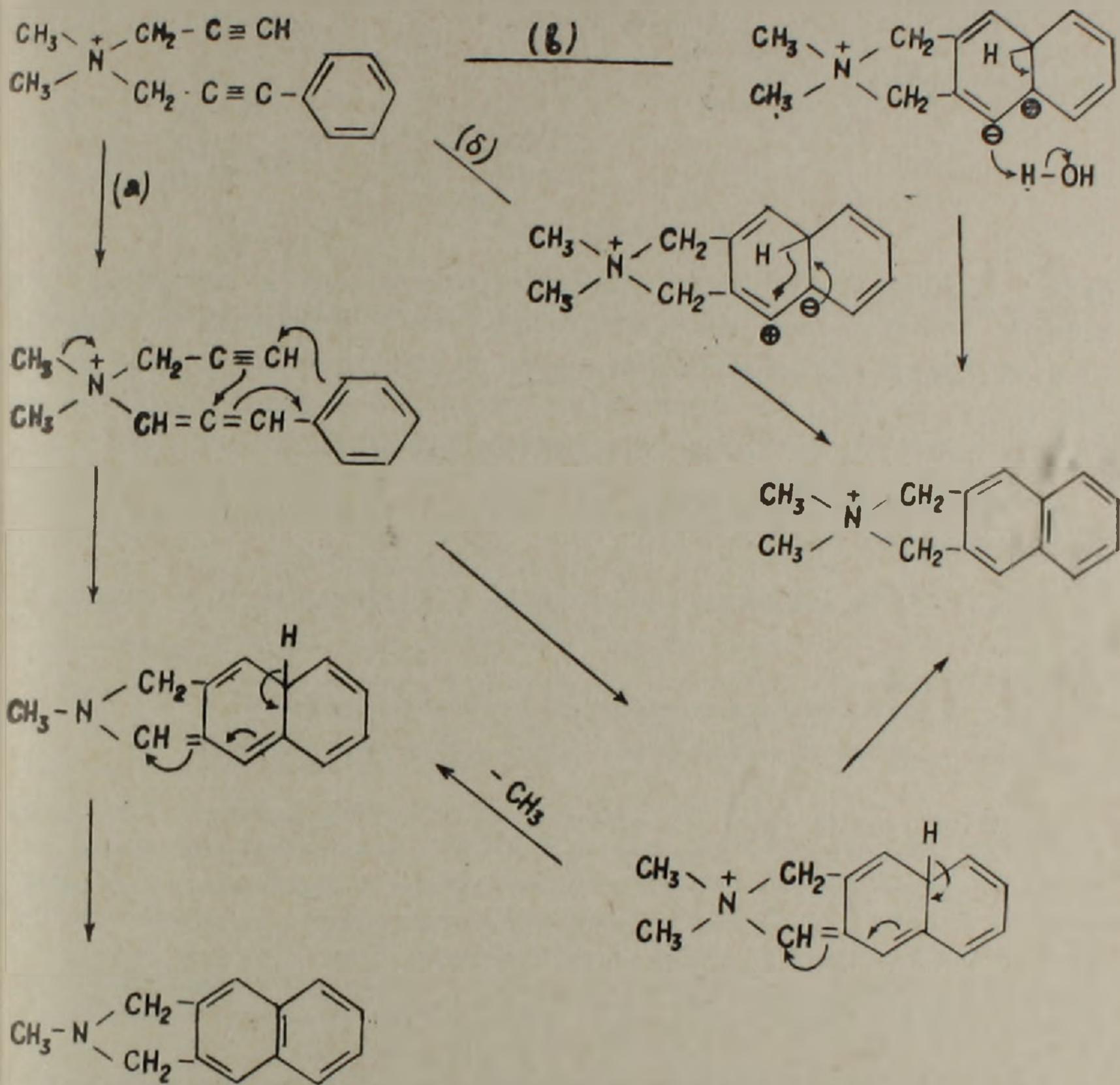
Исходная соль	Температура плавления °C	Продукт циклизации	Температура плавления °C	Выход, %
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{Br}^- \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	59—60°	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{Br}^- \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	160—162	85
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{Br}^- \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{10} \end{array}$	—	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{Br}^- \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_{14} \\ \text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_{14} \end{array}$	195	80
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{11} \\ \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_{11} \\   \\ \text{Br}^- \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{10} \end{array}$	211—212	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{11} \\ \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_{11} \\   \\ \text{Br}^- \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_{14} \\ \text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_{14} \end{array}$	234—235	96
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{Br}^- \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	146	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{Br}^- \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_{14} \\ \text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_{14} \end{array}$	189	84

Таблица 2

Результаты каталитической циклизации аммониевых солей с пропаргильной группой

Исходная соль	Температура плавления °C	Продукт циклизации	Температура плавления °C	Выход, %
	172		265	95
	102—103		220—222	86
	106—107		273—275	95
	170		226—228	88

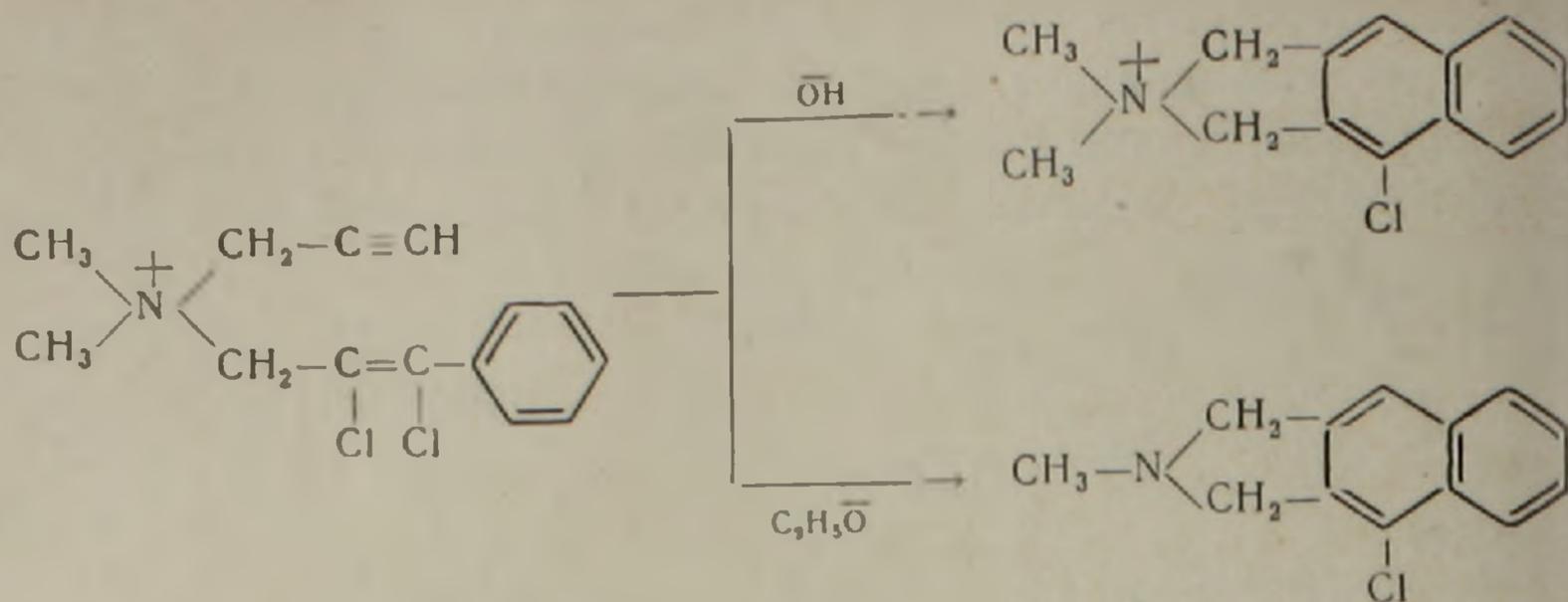
ной среде) образуются почти с количественным выходом (85—90%) только соли изоиндолинния. Соли с пропаргильной группой при наличии в молекуле группы с потенциальной возможностью образовать в щелочной среде  $\alpha$ -аллен- $\delta$ -алкенильную или  $\alpha$ -аллен- $\delta$ -арильную



группу также подвергаются циклизации, приводящей в данном случае, в зависимости от условий реакции, к производным  $N$ -алкилизиндолина или солям  $N,N$ -диалкилизиндолинния. Так, например, бромистый диметилпропаргил-(3-фенил-2,3-дихлорпропен-2-ил)аммоний в условиях воднощелочного расщепления образует исключительно комплекс 1,1-диметил-3-хлор-4,5-бензизиндолинния, а под действием этилата натрия в этиловом спирте исключительно 1-метил-3-хлор-4,5-бензизиндолин:

Результаты каталитической циклизации аммониевых солей с пропаргильной группой приведены в табл. 2.

К 0,025 г-мол. испытуемой соли в 7—8 мл воды прибавляется 2—3 мл 2 нормального раствора едкого кали. Реакция протекает в большинстве случаев, с саморазогреванием. Если по прошествии 20—30 минут реакция не начинается, смесь подогревается на водяной



бане в течение 1—2 часов. Затем остывшая смесь экстрагируется эфиром, для удаления возможных продуктов расщепления. Водный слой нейтрализуется бромистоводородной кислотой, в случае необходимости (если продукт циклизации растворим в воде) выпаривается досуха, продукт реакции экстрагируется абсолютным спиртом.

Институт органической химии  
Академии наук Армянской ССР

Հայկական ՍՍՀ ԳԱ ակադեմիկոս Ա. Թ. ԲԱՐԱՅԱՆ, է. Հ. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ, Գ. Թ. ԲԱՐԱՅԱՆ  
Ի. Հ. ԱՐՐԱՀԱՄՅԱՆ

### Ներմուելույար ցիկլացում իզոինդոլինիումական և դիհիդրոինդոլինիումական աղերի առաջացմամբ

Նախկինում ցույց էր տրված, որ ալիլային խմբի հետ մեկտեղ պենտեն-4-ին-2-իլ-խումբ պարունակող ամոնիումական աղերը ենթարկվում են ներմուելույար ցիկլացման միջանկյալորեն դիալկիլդիհիդրոինդոլինիումական կոմպլեքս առաջացնելով և հանդեցնելով դիալկիլրենդիլամինների ստացման (1): Հետագա աշխատանքներով ցույց է տրվել, որ պենտեն-4-ին-2-իլ-խմբի փոխարեն կարելի է ունենալ 3-արիլպրոպարգիլ խումբ, կամ  $\alpha$ -ալլեն- $\delta$ -ալկենիլ առաջացնելու պոտենցիալ հնարավորություն ունեցող խումբ, և մշակվել է դիալկիլդիհիդրո-իզոինդոլինիումական և -բենզիլդիհիդրոինդոլինիումական աղերի ստացման կատալիտիկ եղանակ (աղյուսակ 1):

Այս արդյունքները հիմք տվեցին ենթադրելու, որ ճապոնական հեղինակների կողմից ուսումնասիրվող դիմեթիլպրոպարգիլ-(3-ֆենիլպրոպարգիլ) ամոնիումական բրոմիդից պետք է ստացվի բացի N-մեթիլրենդիլդիհիդրոինդոլինից, որ նշված է հեղինակների կողմից (2), նաև N<sub>1</sub>N-դիմեթիլրենդիլդիհիդրոինդոլինիումական աղ, որը վրիպել է նրանց ուշադրությունից: Ենթադրությունը հաստատվել է մշակվել է N<sub>1</sub>N-դիմեթիլ-իզոինդոլինիումական և -բենզիլդիհիդրոինդոլինիումական աղերի ստացման կատալիտիկ եղանակ (աղյուսակ 2):

Առաջարկված են ոնակցիանների մեխանիզմը պատկերող սխեմաներ (a), (b), (c): Նախընտրությունը տրվում է (a) սխեմային, որը կանխատեսում է ճապոնական հեղինակների կողմից դիտված N-մեթիլրենդիլդիհիդրոինդոլինի առաջացումը:

### ЛИТЕРАТУРА — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

<sup>1</sup> А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Г. Т. Бабаян, Армянский химический журнал, 19, 677 (1966). <sup>2</sup> Jssel Jwai, Tetsuo Hiraoka, Chem. Pharm. Bull., 11 (12), 1564 (1963).