

УДК 542.947+547.12'526

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН Армянской ССР А. Т. Бабаин, С. Г. Кочарян, П. С. Чобанян, Т. А. Азизян

Катализируемая основаниями реакция циклизации аммониевых соединений

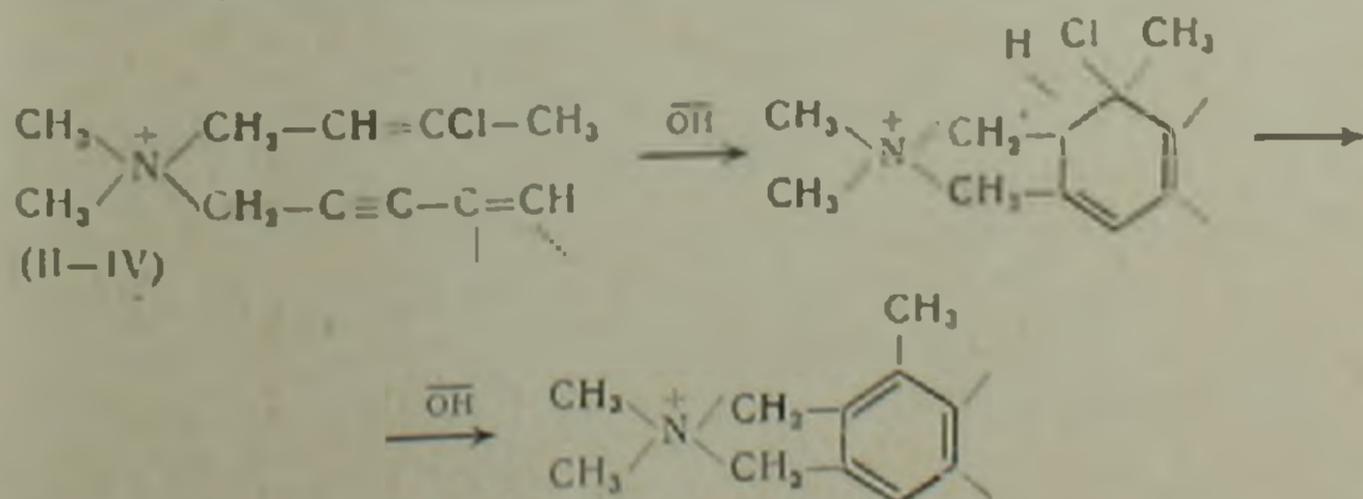
(Представлено 24/VI 1970)

Четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с 3-алкенил- (или арил) пропаргильной группой аллильную или пропаргильную группу, под действием щелочи подвергаются внутримолекулярной циклизации с образованием солей дигидроизоиндолинния и изоиндолинния соответственно (1). Настоящим установлена возможность участия в реакции циклизации в качестве β, γ-непредельной группы бутин-2-ильной и 3-хлорбутен-2-ильной групп. Получены данные свидетельствующие в пользу непосредственного вовлечения 3-хлорбутен-2-ильной группы в циклизацию с последующим дегидрохлорированием продукта циклизации.

С целью выяснения возможности участия в реакции циклизации (1) в качестве группы с β, γ-кратной связью бутин-2-ильной и 3-хлорбутен-2-ильной групп, изучено взаимодействие с водной щелочью бромистого диметил(бутин-2-ил)-(пентен-4-ин-2-ил) аммония (I), цис (II) и транс (III) хлористого диметил(3-хлорбутен-2-ил)-(пентен-4-ин-2-ил) аммония и транс изомера хлористого диметил (3-хлорбутен-2-ил) (3-фенилпропаргил) аммония (IV).

Полученные результаты приведены в табл. I. Как видно из этих данных, основным направлением является реакция циклизации в результате которой из солей I, II и III образуется соответствующая галондная соль 2,2,4-триметилизоиндолинния, из IV—хлористая соль 2,2,4-триметил-5,6-бензизоиндолинния.

Для участия 3-хлорбутен-2-ильной группы в реакции циклизации с образованием солей изоиндолинния имеются две возможности: а) непосредственное вовлечение в циклизацию в качестве группы аллильного типа, с последующим дегидрохлорированием продукта циклизации:

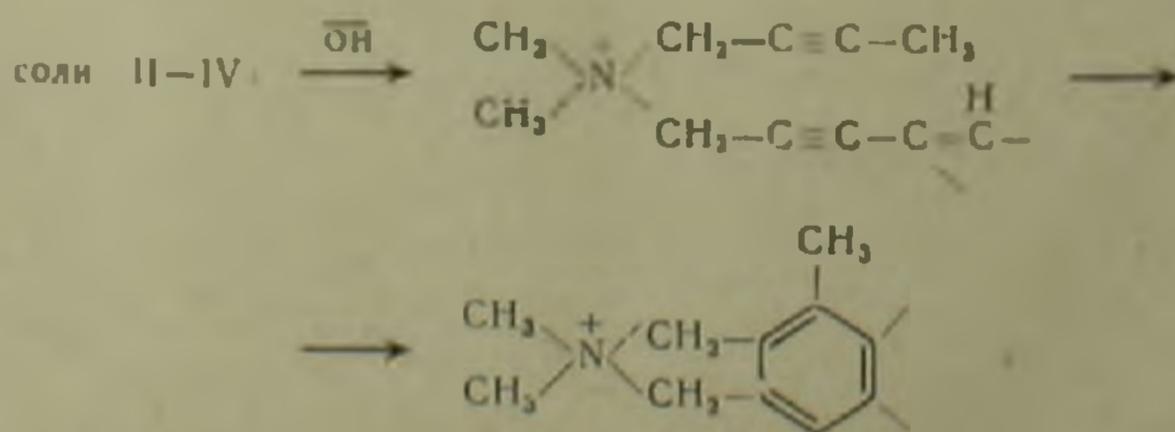


Результаты взаимодействия солей I—IV с водной щелочью

Исходная соль	Продукты реакции	(выход в %)
(I) $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \end{cases} \text{Br}^-$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \end{cases} \text{Br}^-$ (45) $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$ (40)	$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CH}$ (44)
(II) цис $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \end{cases} \text{Cl}^-$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \end{cases} \text{Cl}^-$ (51) $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$ (20)	Cl^- (72) $\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CH}$ (3) $\text{CH}_2=\text{CHCCl}=\text{CH}_2$
(III) транс $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \end{cases} \text{Cl}^-$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \end{cases} \text{Cl}^-$ (55) [41]* $(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$ (20)	Cl^- (74) $\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CH}$ (7) $\text{CH}_2=\text{CHCCl}=\text{CH}_2$
(IV) транс $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \end{cases} \text{Cl}^-$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{CH}_3) \end{cases} \text{Cl}^-$ (62) [40]* $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (32)	Cl^- (85) $\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CH}$ (12) $\text{CH}_2=\text{CHCCl}=\text{CH}_2$

* Выход при осуществлении реакции непосредственным нагреванием, без предварительного стояния при комнатной температуре.

б) Участие после предварительного дегидрохлорирования в бутин-2-ильную группу в роли пропаргильной



О реальности последнего пути свидетельствует образование 2,2,4-триметилзонидолина из соли I, содержащей бутин-2-ильную группу.

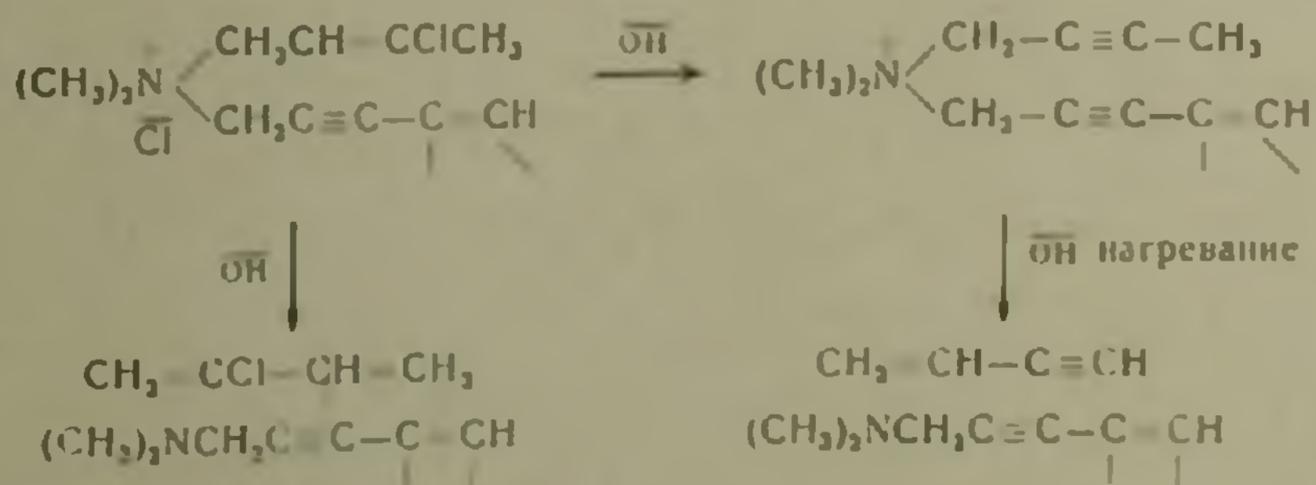
Считая маловероятным, чтоб геометрическое строение 3-хлорбутен-2-ильной группы играло заметную роль при ее непосредственном вовлечении в реакцию циклизации, мы решили для установления возможности протекания реакции по первому пути воспользоваться зависимостью скорости реакции дегидрохлорирования 3-хлор-бутен-2-ильной группы от ее геометрического строения (2).

При справедливости нашего допущения скорость образования ионов хлора в опытах с солями II и III в случае непосредственной циклизации должна была быть одинаковой, так как вторая стадия реакции, приводящая к ароматизации гексадиеновой системы дигидронзонидолина, вряд ли могла являться лимитирующей скоростью реакции стадией.

В случае протекания реакции по второму пути, т. е. через предварительное дегидрохлорирование 3-хлорбутен-2-ильной группы в бутин-2-ильную, скорость образования ионов хлора должна была зависеть от геометрического строения этой группы (табл. 2).

В табл. 3 приведены данные по скорости образования ионного хлора при взаимодействии изомерных солей II и III с водной щелочью, при 17°. Как видно из этих данных, образование ионов хлора в обоих случаях происходит с одинаковой скоростью. Это дает нам право считать установленной способность 3-хлорбутен-2-ильной группы непосредственно вовлекаться в реакцию циклизации в качестве группы аллильного типа.

При взаимодействии солей II—IV с водной щелочью наряду с реакцией циклизации имеют место реакции дегидрохлорирования исходной соли, отщепления хлоропрена (а в условиях нагревания и винилацетилен) с образованием диметил(пентен-4-ил)-2-иламина и диметил(3-фенилпропаргил) амина соответственно:



В табл. 1 для солей III и IV в квадратных скобках приведены также и выхода продукта циклизации при проведении реакции непосредственным нагреванием реакционной смеси, без предварительного стояния при комнатной температуре. Сопоставлением полученных данных ясно видно благоприятное влияние предварительного стояния реакционной смеси при комнатной температуре, при которой, по-видимому, скорости побочных реакций—дегидрохлорирования, отщепления хлоропрена, замедляются в большей степени, чем скорость реакции циклизации.

Таблица 2

Скорость реакции дегидрохлорирования цис и транс форм бромистого триметил(3-хлорбутен-2-ил)аммония водной щелочью при 20°.

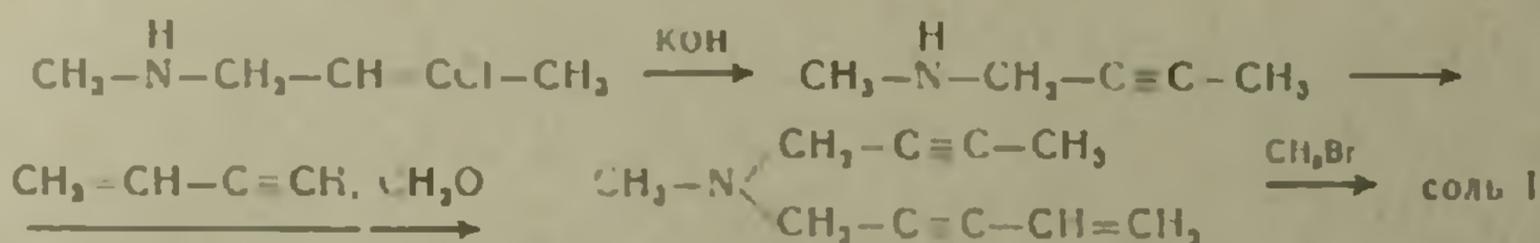
В з я т о		Продолжи- тельность, "	% дегидрохлорирования	
2 N соль, мл	4 N КОН, мл		цис	транс
1	0,6	5	3	11
"	"	24	7	19
"	"	48	12	26
"	"	96	25	33

Таблица 3

Скорость дегидрохлорирования цис и транс форм хлористого диметил(3-хлорбутен-2-ил)(пентен-4-ин-2-ил)аммония водной щелочью при 17°.

В з я т о		Продолжи- тельность, ч	% дегидрохлорирования	
2 N соли, мл	4 N КОН, мл		цис (соль II)	транс (соль III)
1	0,6	5	13	12
"	"	24	32	30
"	"	48	45	43
"	"	96	62	64
"	1,5	48	54	52
"	1,5	96	67	69

Соль I была получена из метил (3-хлорбутен-2-ил) амина по схеме:



Изомерные соли II и III получены взаимодействием цис и транс 1,3-дихлорбутенов-2 (I) с диметил-(пентен-4-ин-2-ил) амином. Соль IV— взаимодействием транс 1,3-дихлорбутена-2 с диметил-(3-фенилпропаргил)-амином.

Соединения, описываемые впервые приведены в табл. 4.

В реакционную колбу, снабженную несходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником, промывалкой (содержащими титрованный раствор соляной кислоты) газометром, помещаются водный раствор испытуемой соли и 3-х кратное молярное количество 25%-ного водного раствора едкого кали. Далее реакционная смесь оставляется двое-трое суток при комнатной температуре, затем нагревается на масляной бане. Реакционная смесь экстрагируется эфиром. К

эфирному экстракту прибавляются содержимое приемника и промывалок. Эфирный слой отделяется. Обратным титрованием солянокислого слоя определяется количество образовавшегося амина. Подщелочением извлекаются свободные амины. Не менее 80—85% от общего количества амина представляет диметил(пентен-1-ин-2-ил)амин т. пл. пикрата 75—76° и соответственно диметил(3-фенилпропаргил)амин т. пл. пикрата 117—118°. В реакционном остатке титрованием определялось количество образовавшегося ионного хлора. Реакционный остаток подкислялся, выпаривался досуха и продукт циклизации извлекался абсолютным спиртом, перекристаллизацией из спирта с ацетоном выделялся в чистом виде. Выделяющийся при нагревании реакционной смеси винилацетилен собирался в газометре. Хлоропрен нами не определялся количественно. О его количестве можно судить сопоставлением выходов третичного амина и винилацетилена. Полученные данные приведены в табл. 1. Для солей III и IV в квадратных скобках приводится также выход продукта циклизации при проведении опыта непосредственным нагреванием реакционной смеси на масляной бане.

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

Հայկական ՍՍՀ ԳԱ ակադեմիկոս Ա. Թ. ՐԱԲԱՅԱՆ, Ս. Տ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Փ. Ս. ՉՈՐԱՆՅԱՆ,
Թ. Ա. ԱԶԻՅԱՆ

Չորրորդային ամոնիումային աղերի ցիկլացման ուսուցիչ

3-այլենիլ-(կամ արիլ)-պրոպարգիլ խմբի հետ մեկտեղ ալիլային կամ պրոպարգիլային տիպի խմբեր պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերը ջրային հիմքի ազդեցությամբ ենթարկվում են ներմույեկուլային ցիկլացման՝ առաջացնելով դիհիդրոսիզոինդոլինիումային, իզոինդոլինիումային և համապատասխանաբար դիհիդրոսենզիզոինդոլինիումային ու բենզիզոինդոլինիումային աղեր:

Ներկա աշխատանքում բացահայտված է բուրբի-2-իլ և 3-քլորբուրբեն-2-իլ խմբերի ունակությամբ ներգրավվելու ցիկլացման ուսուցիչություն:

Սինթեզվել են դիմեթիլ(բուրբեն-2-իլ) (պենտեն-4-իլ-2-իլ)-ամոնիում բրոմիդը (I), ցիտ (II) և տրանս (III) դիմեթիլ-(3-քլորբուրբեն-2-իլ)(պենտեն-4-իլ-2-իլ) ամոնիում քլորիդները, սրանս դիմեթիլ-(3-քլորբուրբեն-2-իլ)-(3-ֆենիլպրոպարգիլ) ամոնիում քլորիդը (IV) և ուսումնասիրվել է նրանց ցիկլացման ուսուցիչան: Ստացված արդյունքները բերված են 1-ին աղյուսակում:

Ինչպես երևում է աղյուսակի տվյալներից հիմնական ուղղությունը հանդիսանում է ցիկլացման ուսուցիչան, որի հետևանքով I, II և III աղերից ստացվում է 2.2.4-տրիմեթիլիզոինդոլինիումի համապատասխան աղը, իսկ IV-ից՝ 2.2.4-տրիմեթիլ-5,6-բենզիզոինդոլինիումի քլորիդը:

3-քլորբուրբեն-2-իլ խմբի համար ցիկլացման ուսուցիչային մասնակցելու հրկա նախադրություն կա. առաջինը՝ որպես ալիլային տիպի խումբ և հրկա որպես՝ որպես պատենցիալ բուրբեն-2-իլ խումբ:

Նշված նախադրությունները պարզաբանելու համար ուսումնասիրվել են II և III աղերի դիհիդրոքլորացման ուսուցիչային արտադրությունների կախվածությունը 3-քլորբուրբեն-2-իլ խմբի հրկա առաջնական կառուցվածքից (աղյուսակ 2 և 3):

	Соединение	Т. пл. (т. кип. давл. в мм)	n_D^{20}	Молек. формула соединения
1	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	(115-118) (680)	1,4505	$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$
2	$\text{CH}_3-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	(72-73/3)	1,5350	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{cases} \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases} \text{Br}^-$	104-106	—	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NBr}$
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{cases} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases} \text{Cl}^-$ (цис)*	—	—	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NCl}_2$
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{cases} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases} \text{Cl}^-$ (транс)*	—	—	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NCl}_2$
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{cases} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases} \text{Cl}^-$	132-133	—	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NCl}$
7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{cases} \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \end{cases} \text{Cl}^-$	184-185	—	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NCl}$
8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{cases} \text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{CH}_3) \end{cases} \text{Cl}^-$	232-234	—	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NCl}$

* Определить т. пл. не удалось.

Համաձայն ստացված տվյալների II և III աղերը դեհիդրոթիոթրանոմ են համարյա եռյն արագությամբ, որը խոսում է ի օգուտ այն բանի, որ այդ աղերի մոտ ցիկլացումը կախորդում է դեհիդրոթիոթրանոմանը:

Առաջին անգամ նկարագրվող միացությունների ֆիզիկական հաստատունները բերված են 4 աղյուսակում:

рованные впервые

Анализ в %								ИК-спектр см ⁻¹ (УФ-спектр мμ)	Т. пл.
С		Н		Cl (Br)		N			
Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено		
—	—	—	—	—	—	17,40	16,86	2267	Пикрат 161
—	—	—	—	—	—	9,85	9,51	2200, 2230, 920, 980, 1600, 3090	Пикрат 93—91
—	—	—	—	(32,54)	(33,05)	—	—	2250, 1600, 3075, 905, 995	—
—	—	—	—	14,56	15,17	—	—	—	—
—	—	—	—	14,61	15,17	—	—	—	—
—	—	—	—	13,02	12,53	—	—	1655	—
66,95	66,93	8,20	8,10	17,51	17,97	6,79	7,08	1603, 780 1805, 1875 1943, 3025 (260, 295)	Бромистой соли 160—161
72,98	72,72	7,84	7,27	14,10	14,33	6,32	5,65	770, 1590 1620, 1735, 3030 (275, 290)	—

ЛИТЕРАТУРА—ՐԵՇԵՄՆԵՐ

1 А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабаян, И. А. Абрамян, ДАН Арм. ССР, т. 48, № 1 (1969). 2 А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, Т. А. Азизян, П. С. Чобанян, Ф. С. Киномн, ДАН Арм. ССР, т. 49, № 3 (1969). 3 L. F. Hatch, S. G. Ballin, J. Am. Chem. Soc., 71, 1039 (1949).