

УДК 547.333.526

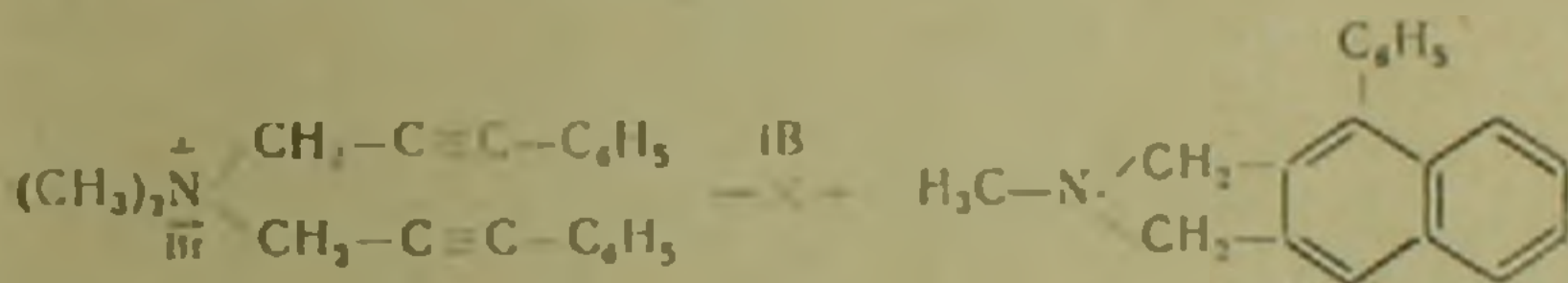
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН Армянской ССР А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Эл. О. Чухаджян

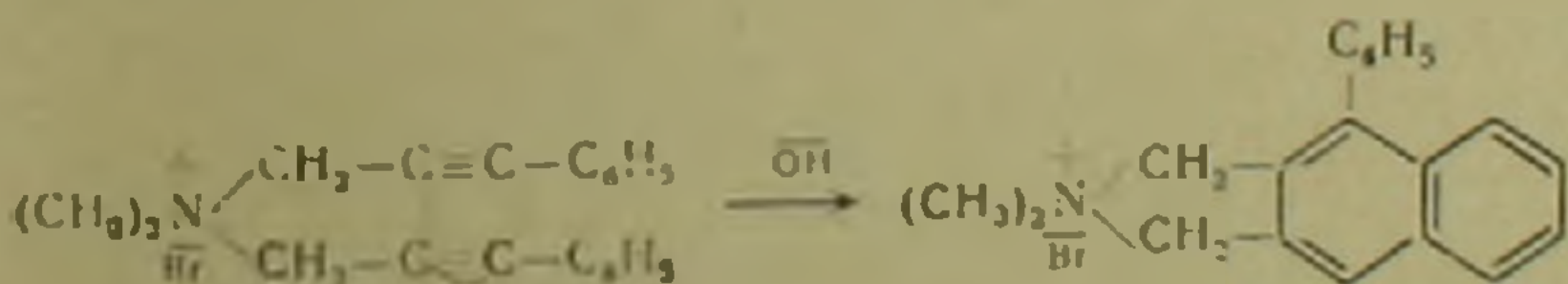
Внутримолекулярная циклизация диалкил-ди(3-фенилпропаргил) аммониевых солей

(Представлено 26/II 1971)

Из литературных данных известно, что при взаимодействии бромистого диметил-ди(3-фенилпропаргил)аммония (I) с водным раствором едкого натрия и спиртовым раствором этилата натрия 2-метил-4-фенил-5,6-бензизоиндолиний не образуется:



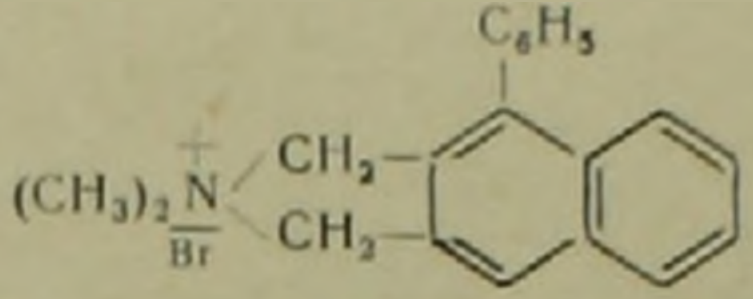
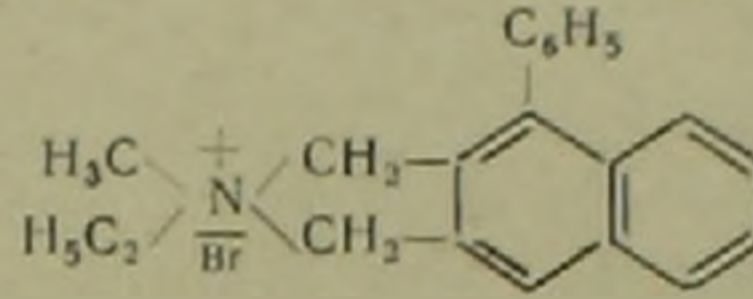
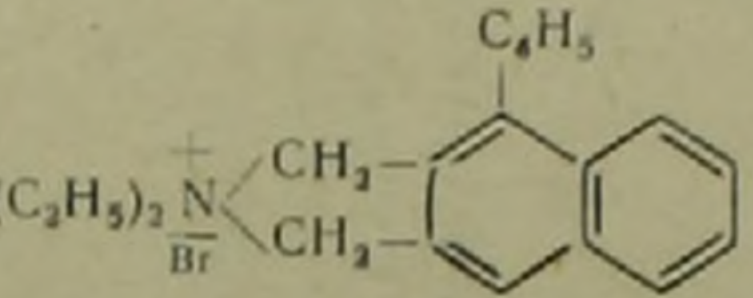
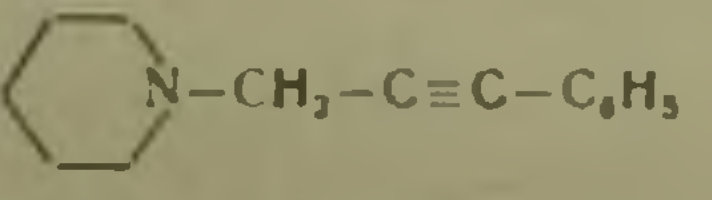
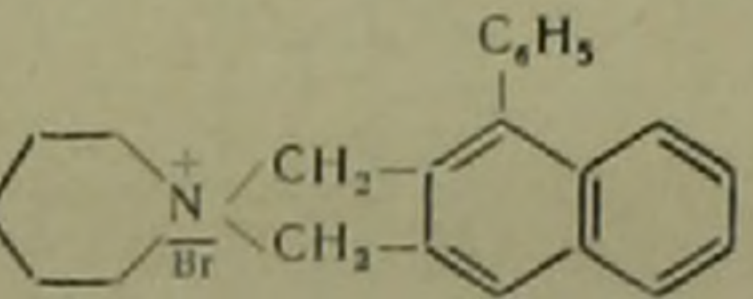
На этом основании авторами был сделан вывод, что соль I в силу неблагоприятных пространственных факторов не подвергается циклизации. Однако, согласно результатам наших исследований в области реакции циклизации (2,3), при циклизации соли I следовало ожидать образования бромистого 2,2-диметил-4-фенил-5,6-бензизоиндолиния:



а не свободного амина—бензизоиндолина. Поэтому отсутствие последнего в продуктах реакции не могло быть достаточным указанием о неспособности соли I подвергаться циклизации.

Настоящее сообщение посвящено взаимодействию бромистых солей I, метилэтил-ди-(3-фенилпропаргил)аммония(II), диэтилди(3-фенилпропаргил)аммония(III) и ди(3-фенилпропаргил)пиперидиния(IV) с водной щелочью. Результаты приведены в табл. I. Как видно из этих данных, действительно образуются ожидаемые 2,2-диалкил-4-фенил-5,6-бензизоиндолиниевые соли с количественными выходами.

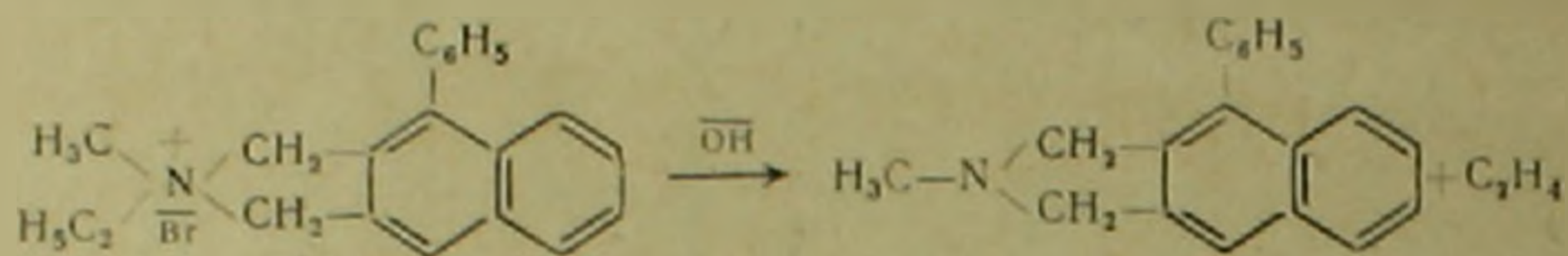
Результаты циклизации бромистых солей I—IV в соли 2,2-диалкил-1-фенил-5,6-бензизиндолина

Исходные соединения для синтеза солей	Образованная соль	Т. пл.	Максимум поглощений в УФ спектре, нм	Продукт циклизации	Выход, %	Т. пл.	Максимум поглощений в УФ спектре, нм
$\text{H}_3\text{C}-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$ CH_3Br	I	173	240		94	258—260	290
$\text{H}_3\text{C}-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	II	110—111	240		88	233—234	285
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$	III	120	240		94	214	285
 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$	IV	151—152	240		93	292—293	290

Амины, описываемые впервые

№	А м и н ы	Т. кип. °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Т. пл. пикрата	Области поглощений	
						ИКС, см^{-1}	УФ, н.м
1	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	102,2	0,9471	1,5480	115–116	730, 770, 1590, 1600, 1730, 1802, 1880, 1950, 3030, 3050, 3070	
2	$\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$	182,2	—	—	103–104	690, 710, 760, 1802, 1880, 1950, 3030, 3050, 3070	
3	 $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	155— 156,7	0,9830	1,5605	159–160	1590, 2240, 3025, 3050, 3070	
4	$\text{H}_3\text{C}-\text{N} \begin{pmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{pmatrix} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{---} \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5$	175,2	—	—	185–187	720, 770, 870, 1585, 1600, 1730, 3020, 3050	265, 285.

Таким образом установлена способность 3-фенилпропаргильной группы участвовать в реакции внутримолекулярной циклизации в роли β,γ -непредельной группы. Свободный 2-метил-4-фенил-5,6-бензизоиндолин получен нами щелочным расщеплением продукта циклизации соли II-бромистого 2-метил-2-этил-4-фенил-5,6-бензизоиндолина:



В табл. 2 приведены амины, описываемые впервые.

Впервые описываются также и исходные соли, за исключением I и продукты циклизации солей I—IV, приведенные в табл. 1.

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

Հայկական ՍՍՀ ԳԱ ակադեմիկոս Ա. Թ. ԲԱՐԱՅԱՆ, Է. Հ. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ, ԷԼ. Հ. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ

Դիալկիլ-դի (3-ֆենիլպրոպարգիլ) ամոնիումական աղերի հեռնոլեկուլյար ցիկլացումը

Նախկինում ցույց է տրվել^[1], որ դիմեթիլ-դի(3-ֆենիլպրոպարգիլ) ամոնիումբրոմիդը [1], ինչպես չրային հիմքի, այնպես էլ սպիրտային նատրիումէթիլատի ազդեցության տակ չի առաջացնում 2-մեթիլ-4-ֆենիլ-5,6-բենզիզոինդոլինը։ Այս փաստի հիման վրա հեղինակները եզրակացրել էին, որ նշված աղը ցիկլացման չի ենթարկվում և վերացրել էին այդ տարածական դժվարություններին։

Ոսկայն համաձայն մեր հետազոտությունների^(2,3), I-ի աղի ցիկլացումը պետք էր սպասել, որ կհանգեցնի ոչ թե 2-մեթիլ-4-ֆենիլ-5,6-բենզիզոինդոլինի, այլ 2,2-դիմեթիլ-4-ֆենիլ-5,6-բենզիզոինդոլինիում բրոմիդի առաջացման։ Հետևարար, ռեակցիան պրոդուկտներում պետք էր փնտրել վերջինը և ոչ թե առաջինը։

Մեր հնթադրությունը ստուգելու համար սինթեզեցինք I—IV աղերը և ուսումնասիրեցինք նրանց փոխազդեցությունը չրային հիմքի հետ։ Արդյունքները բերված են աղյուսակ I-ում։

Ինչպես երևում է աղյուսակից, սպասելիք իզոինդոլինիումալին աղերն ստացվում են քանակական ելքերով։

Այսպիսով I—IV աղերի օրինակի վրա հաստատված է, որ 3-ֆենիլպրոպարգիլ խումբը ընդունակ է ներգրավվելու ցիկլացման ռեակցիայում β,γ հանգեցած խմբի դերում։ Աղյուսակ 2-ում բերված են այն ամինները, որոնք նկարագրվում են առաջին անգամ։ Աղյուսակ 1-ում բերված միացությունները բացառությամբ I աղից, նույնպես նկարագրվում են առաջին անգամ։

Л И Т Е Р А Т У Р А — Т Р Ц Ц Ы П Р Р Э П Р Ы

1 *Ysal Ysal, Tetsuo Hirooka*, Chem. Pharm. Bull., 11, 1564 (1963). 2 А. Т. Бабалян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабалян, И. А. Абрамян, ДАН Арм. ССР, т. XLVIII, № 1 (1969). 3 А. Т. Бабалян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабалян, ЖОрХ, VI, 1161 (1970).