ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՀ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

LV 1972 4

УДК 547.12'335

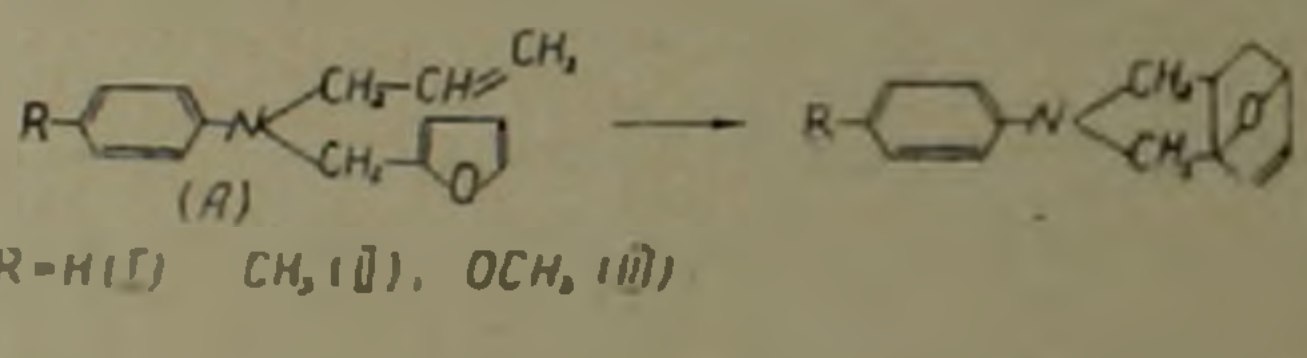
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН Армянской ССР А. Т. Бабаян, К. Ц. Гагмазян, Р. С. Мкртчян

Синтез тетра- и ди-гидро-5,7 α- эпоксиизоиндолиниевых солей

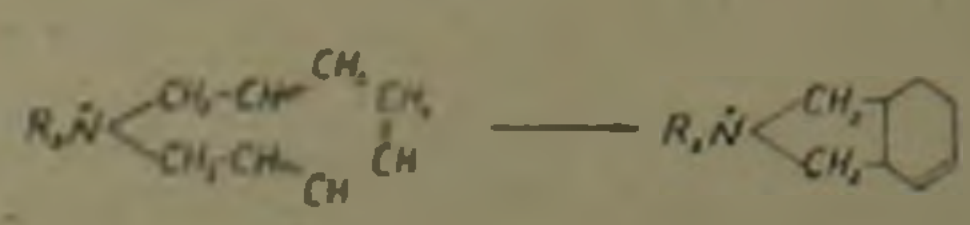
(Представлено 25 II 1972)

В отличие от тиофена и пиррола фуран сравнительно легко вступает в диеновый синтез ([1]). Ароматические амины общей формулы (А), содержащие наряду с фурильной аллильную группу, циклизуются уже при комнатной температуре с образованием кристаллического вещества — N-арил-тетрагидро 5,7α-эпоксиизоиндолина ([2]):



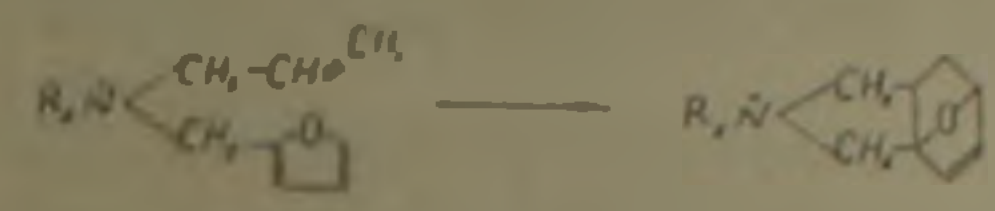
Скорость циклизации находится в зависимости от природы пара-заместителя (R). Циклизация длится несколько суток. Соединения II и III по скорости циклизации уступают соединению I. В условиях вакуумной перегонки продуктов циклизации имеет место обратный процесс, приводящий к регенерации исходного амина.

На основании этих данных и результатов циклизации бромаллилатов и пропаргилатов 1-диалкиламинопентадиенов -2,4, приводящей к образованию солей 2,2-диалкилтетрагидро- и соответственно, -дигидроизоиндолиния ([1]),



можно было ожидать легкой циклизации для четвертичных аммониевых солей, содержащих наряду с диенофильной группой фурильную. И действительно, как бром-аллилаты (IV—VI), так и пропаргилаты (VII и VIII) диалкилфуриламинов при нагревании их водных растворов образовали 2,2-диалкил-тетрагидро-5,7α-эпоксиизоиндолиниевые соли (IVa —

VIa) и соответственно 2,2-диалкилдигидро-5,7а-эпоксиизоиндолиниевые соли (VIIa—VIIIa)



$R_2=(CH_2)_5$ (Ш) $(C_2H_5)_2$ (IV) $(CH_2)_6$ (V).

$R_2=(CH_2)_5$ (VII) $(CH_2)_6$ (VIII).

Результаты приведены в табл. 1

На примере соли V установлено, что циклизация имеет место и при нагревании чистой соли. Так, при температуре 86° она плавится, а при дальнейшем осторожном подогревании при 115° затвердевает и затем вновь плавится при 155°. Как и следовало ожидать, циклизация несколько затрудняется при переходе от солей с аллильной группой (IV—VI) к солям с пропаргильной (VII и VIII).

Таблица 1.

Результаты циклизации четвертичных аммониевых солей IV—VIII в ди- и тетра-гидро-5,7 а-эпоксиизоиндолиниевые соли IVa—VIIIa

[illegible]	$\left[\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!\overset{+}{N}\!<\!\begin{matrix}R'\\CH_2\end{matrix}\!\square\!O\right]Br_2$		$T_{пл}$ °C	№ соли	$\left[\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!\overset{+}{N}\!<\!\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\square\!O\right]Br_2$	$\left[\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!\overset{+}{N}\!<\!\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\square\!O\right]Br_2$	$T_{пл}$ °C
	R_2	R'			R_2	R_2	
IV	$(CH_2)_5$	$-CH_2-CH=CH_2$	[illegible]	IVa	$(CH_2)_5$	—	154-160
V	$(C_2H_5)_2$	$-CH_2-CH=CH_2$	84-86	Va	$(C_2H_5)_2$	—	155-156
VI	$(CH_2)_6$	$-CH_2-CH=CH_2$	115-116	VIa	$(CH_2)_6$	—	[illegible]
VII	$(CH_2)_5$	$-CH_2-C\equiv CH$	127-128	VIIa	—	$(CH_2)_5$	220-221
VIII	$(CH_2)_6$	$-CH_2-C\equiv CH$	154-156	VIIIa	—	$(CH_2)_6$	260-265

Установлена внутримолекулярная циклизация бром-аллилатов и пропаргилатов диалкилфуриламинов с образованием солей 2,2-диалкилтетрагидро-5,7а-эпоксиизоиндолиния и соответственно 2,2-диалкилдигидро-5,7а-эпоксиизоиндолиния.

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

Տետրա-և դիհիդրո-5,7 α-էպօքսիիզոինդոլինիումական աղերի սինթեզը

Հաստատված է, որ ֆուրֆուրիլային խմբի հետ մեկտեղ ալլիլային կամ պրոպարգիլային խմբեր պարունակող չորրորդային ամոնիումական աղերը ջրային միջավայրում 90° տաքացնելիս ենթարկվում են ներմոլեկուլյար ցիկլացման՝, առաջացնելով համապատասխանաբար 2,2-դիալկիլամինատետրա-հիդրո-5,7 α-էպօքսիիզոինդոլինիումական և 2,2-դիալկիլամինա-5,7 α-էպօքսիիզոինդոլինիումական աղեր։

Ինչպես պետք էր սպասել, պրոպարգիլային խումբ պարունակող աղերի ցիկլացումը կատարվում է համեմատաբար դանդաղ։

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *А. С. Онищенко*, Диеновый синтез, Изд. АН СССР, 535–558, 1963. [2] *D. Bilovic, Z. Stojanec*, V. Hahn Tetrahedron, 2071 (1964). [3] *А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Г. А. Тороян*, Арм. хим. журнал, 24, 12, 1077, (1971).