

УДК 547.12.333.554

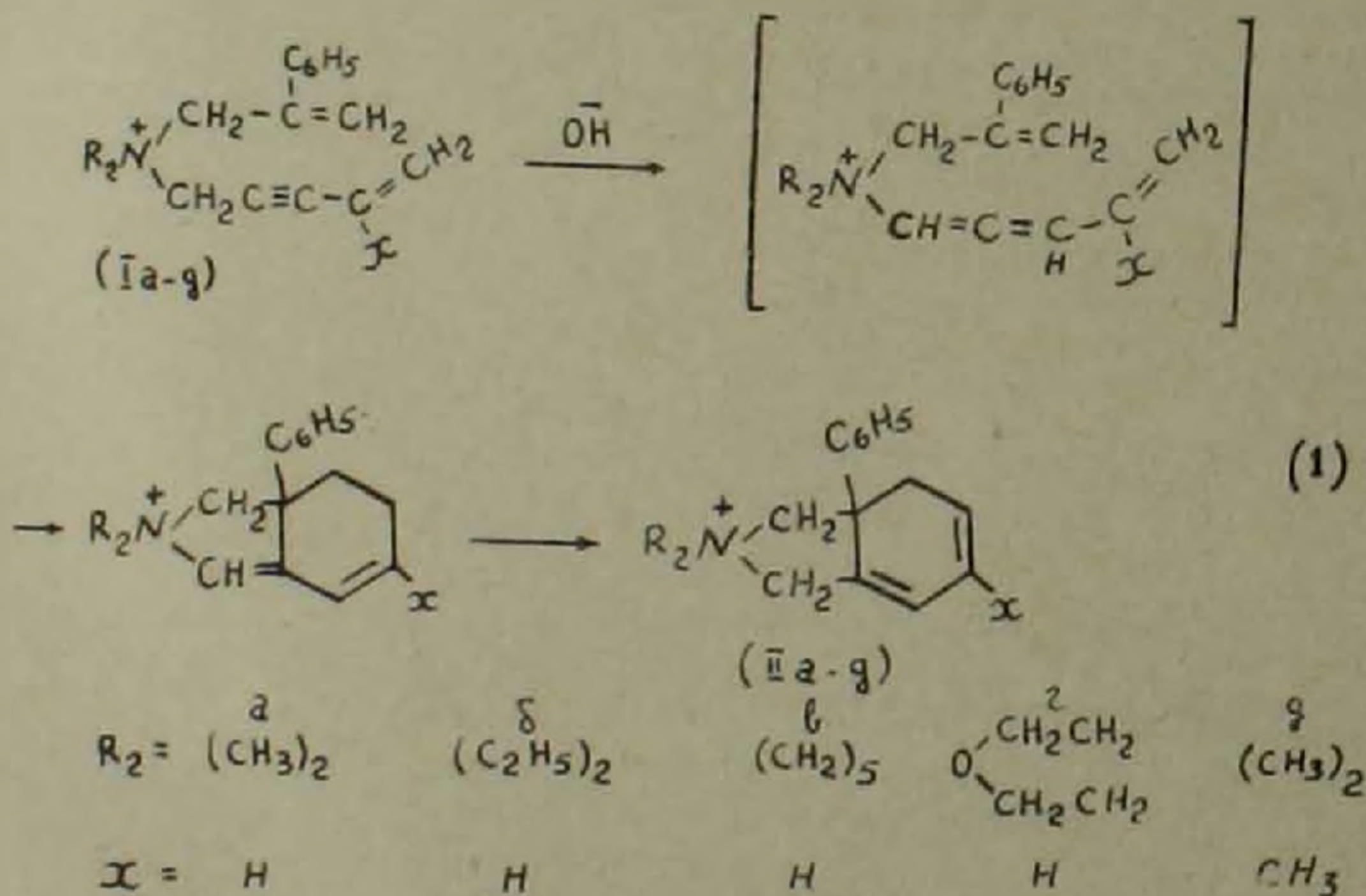
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН Армянской ССР А. Т. Бабаян,
 К. Ц. Тагмазян, Л. П. Карапетян, А. В. Арутюнян

Внутримолекулярные перегруппировки аммоний илида,
 образующегося в результате расщепления солей
 4-замещенного — 4,4-дигидроизондолина

(Представлено 4/IV 1975)

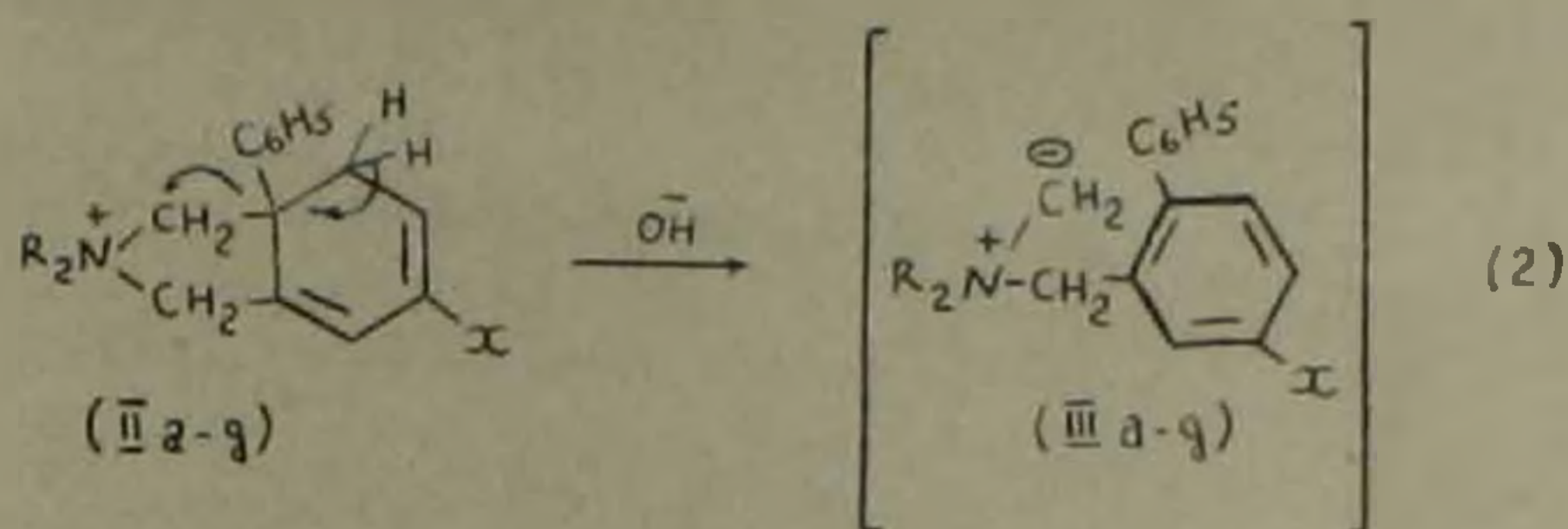
Настоящее исследование посвящено катализируемой основанием внутримолекулярной циклизации солей диалкил(2-фенилаллил)-(3-алкенилпропаргил)аммония (I а-д) в соли 2,2-диалкил-4-х-фенилдигидроизондолина (II а-д) (схема 1).



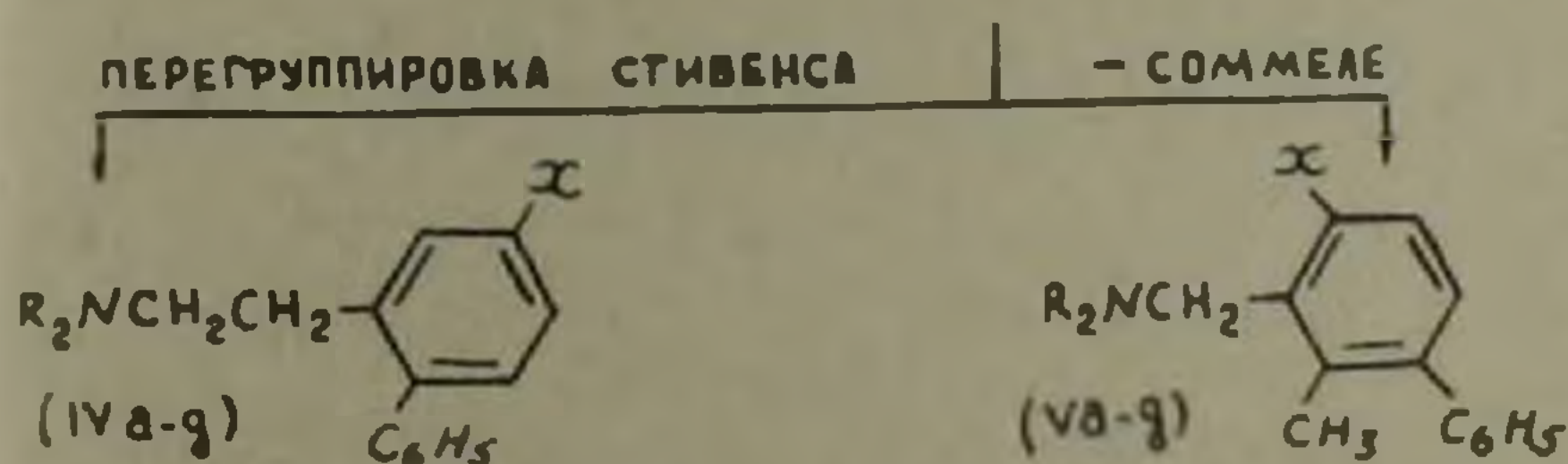
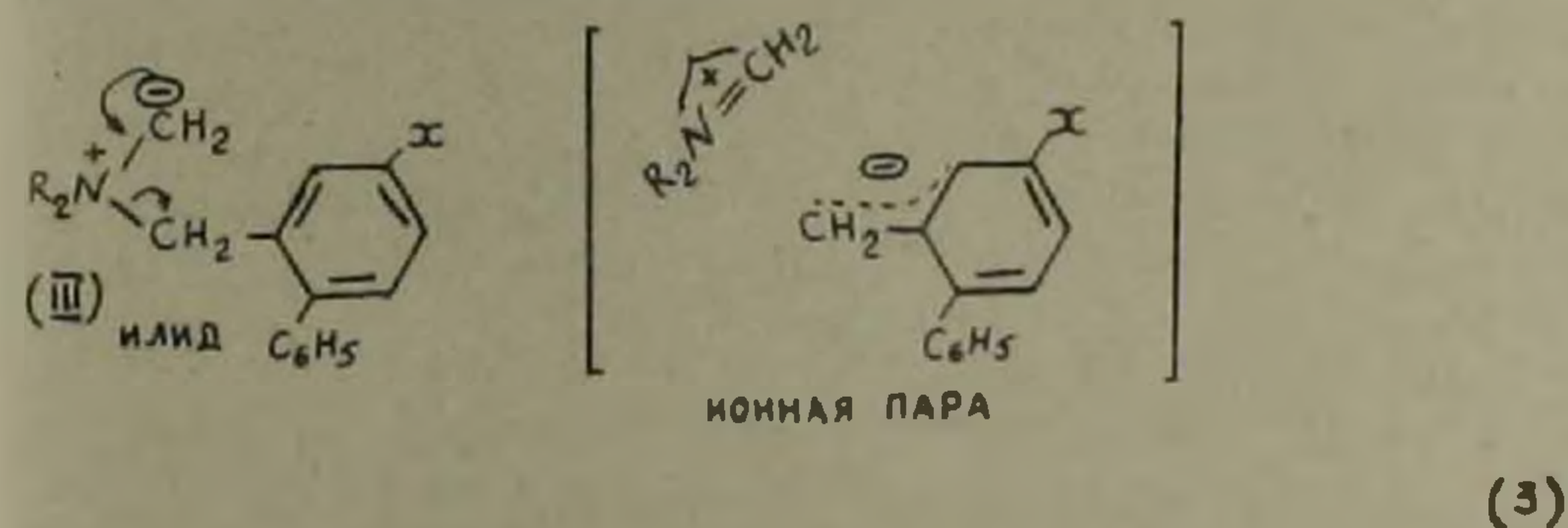
и водно-щелочному расщеплению последних.

Циклизация солей Ia-d в отличие от аналогично построенных солей, содержащих металлильную группу ^(1,2) вместо 2-фенилаллильной, происходит значительно медленнее, требуется многочасовое нагревание при 40—50° в водном растворе в присутствии каталитического количества щелочи. Реакция происходит однозначно, выходы количественны. Исходные соли и продукты их циклизации приведены в табл. 1.

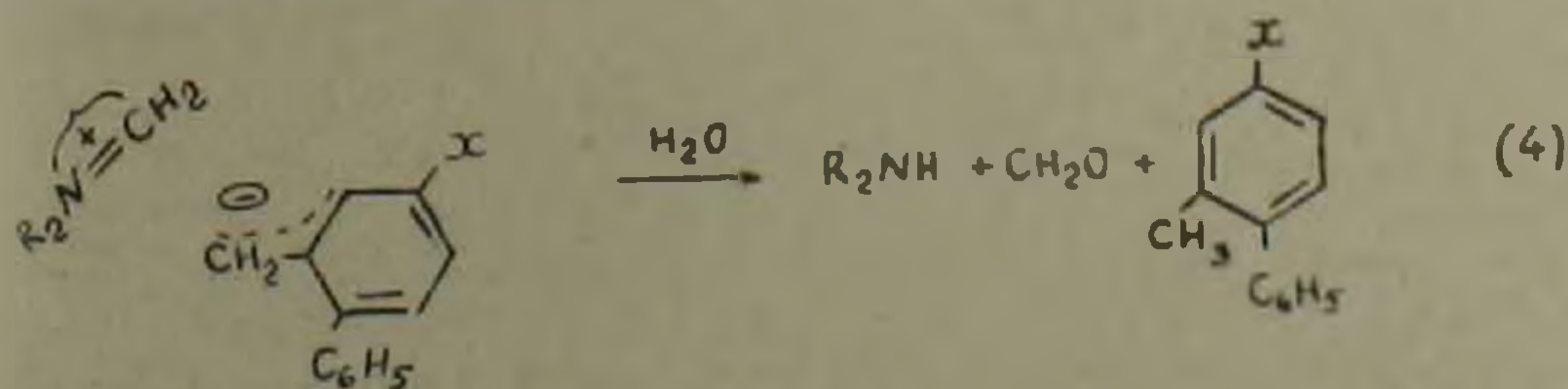
Строение продукта циклизации, аналогично ранее изученным солям диалкил 4-х-метилдигидроизоиндолиния, исключает возможность ароматизации через отщепление. Под действием водной щелочи происходит ароматизация в результате отщепления протона из 4 положения 4х-4-дигидроизоиндолиниевого кольца и разрыва С-С связи с образованием аммоний ильда III (схема 2)



В результате дальнейших перегруппировок III а-д образуются высококипящие аминные продукты водно-щелочного расщепления (IV а-д и V а-д) согласно схеме 3



Вполне естественно в водно-щелочной среде наряду с продуктами перегруппировок образуются и продукты гидролиза ионной пары — вторичный амин, формальдегид и соответствующий ароматический углеводород согласно схеме 4.



Результаты водно-щелочного расщепления продуктов циклизации (II а-д) приведены в таблице 2. Следует отметить, что расщепление II а-д также происходит труднее, чем в случае солей 2,2-диалкил-4-метилдигидроизонидолина (2). Таким образом, замена метильной группы на фенильную группу отрицательно сказывается как на процессе циклизации, так и на расщеплении продукта циклизации, однако, ход реакции существенно не изменяется.

Таблица 1
Результаты каталитической циклизации солей I а-д в соли II а-д

Исходная соль	R ₂	T, °C	Продукт циклизации	T, °C
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{R}_2\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{Br} \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ (\text{CH}_3)_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ 0 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array}$	148–150 134–137 44–45° 114–115°	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{R}_2\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{Br} \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	190–192 180–184 50–55° 68–70°
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{Br} \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{C} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \end{array}$		198–200	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{Br} \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	275–280

Таблица 2
Результаты водно-щелочного расщепления солей II а-д

Исходные соли	Продукты расщепления	Выходы, %				
		а	б	в	г	д
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{R}_2\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{Br} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{R}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{Br} \end{array}$	20	14	20	14	18
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \qquad \qquad \\ \text{R}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{Br} \end{array}$	35	32	35	22	34
	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{R}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{Br} \end{array}$	35	15	23	33	30
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \qquad \qquad \\ \text{R}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{Br} \end{array}$	30	10	20	40	26
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{R}_2\text{NH} \end{array}$	30	10	17	30	21

* Гигроскопично

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

4 2 —անդակավորած 4շ, 4 —դիֆիզրոիզոինդոլինիումային օդակի
արոմատացմամբ ստացված ամոնիումային իլիդի ներմուկեկուլային
վերախմբավորման ուսկցիաներ

Ուսումնասիրվել է դիակիլ (2—ֆենիլալիլ) (3—ալկենիլարոսյարգիլ)
ամոնիումային աղերի (1Ա—1) ներմուկեկուլային օդակավորումը: Ցույց է
տրվել, որ ի տարրերություն մեթալիլային խումբ պարունակող աղերի, այս
դեպքում օդակավորման համար պահանջվում է առավել հրկարատե տաքա-
ցում 40—50 °C-ում:

Օդակավորումից ստացված 1Ա—1 ամոնիակային աղերի կառուցվածքը
այս դեպքում էլ բացատրում է արոմատացումը պոկմամբ: Ստացված արդյունքները
(տղ. 2) համապատասխանում են նախկինում արված ենթադրությանը, որի
համաձայն արոմատացումը կատարվում է ամոնիումիլիդի առաջացումով:
Հարկ է նշել, որ 1Ա—1 աղերի ճեղքումը նույնպես կատարվում է ավելի
դժվար, քան համապատասխան 2, 2 —դիակիլ — 4շ—մեթիլդիֆիզրոիզոլին-
դոլինիումային աղերին:

Փաստորեն մեթիլ խմբի փոխարինումը ֆենիլով բացասաբար է անդրա-
դառնում ինչպես օդակավորման, այնպես և վերջինից ստացված արդասի-
րների ճեղքման փուլի վրա:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ Ա. Դ. Բաբայ, Կ. Ս. Դադմաչյան և Դ. Դ. Բաբայ, Արմ. քիմ. ժ., 19, 9, 685 (1966).
² Ա. Դ. Բաբայ, Կ. Ս. Դադմաչյան, Ն. Ս. Կորոպեչյան, ԺԱՊ Արմ. ՍՍՀ, տ. 60, № 1 (1975).