

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
 И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ХСII. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АЛКИЛЬНЫХ ГРУПП У АЗОТА И
 δ-ЗАМЕСТИТЕЛЯ В β,γ-НЕПРЕДЕЛЬНОЙ ГРУППЕ
 НА ЦИКЛИЗАЦИЮ

А. Т. БАБАЯН, С. Т. КОЧАРЯН, Д. В. ГРИГОРЯН,
 Т. Л. РАЗИНА и В. С. ВОСКАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 IV 1973

Изучено влияние алкильных групп у азота и δ-заместителя β,γ-непредельной группы в реакции циклизации четвертичных аммониевых солей, содержащих наряду с ениновой также 2-бутильную или 3-хлор-2-бутенильную группу.

Установлено, что в солях, сочетающих в себе 3-хлор-2-бутенильную группу с 4-пентен-2-инильной, при переходе от метильных солей к этильным аналогам выходы циклических продуктов резко снижаются. Показано, что заместители в δ-положении 3-хлор-2-бутенильной группы также приводят к снижению выхода циклических продуктов.

Табл. 4, библиограф. ссылки 3.

Ранее была установлена способность 3-хлор-2-бутенильной и 2-бутенильной групп вовлекаться в циклизацию в качестве β,γ-непредельной группы с образованием солей 2,2,4-триалкилизоиндолина и 5,6-бензоиндолина [1].

Настоящее сообщение посвящено влиянию природы алкильных групп у азота, δ-заместителя в β,γ-непредельной группе, а также применяемого основания на циклизацию.

Влияние природы алкильных групп у азота изучалось на примере солей диметил-(I), диэтил-(II)-(2-бутинил) (3-винилпропаргил) аммония, диметил-(III), диэтил-(IV)-(3-хлор-2-бутенил) (3-винилпропаргил) аммония, (3-хлор-2-бутенил) (3-винилпропаргил) пиперидиния (V), диметил-(VI), диэтил-(VII)-(2-бутинил) (3-фенилпропаргил) аммония, диметил-(VIII) и диэтил-(IX)-(3-хлор-2-бутенил) (3-фенилпропаргил) аммония. Результаты приведены в табл. 1.

Влияние δ-заместителя изучалось на солях диметил(3-хлор-5-метокси-2-пентенил) (3-фенилпропаргил) аммония (X), диметил(3-хлор-5,5-диметил-2-гексенил) (3-фенилпропаргил) аммония (XI) и диметил(3-хлор-4-диметиламино-2-бутенил) (3-фенилпропаргил) аммония (XII). Последнюю соль мы имели не в чистом виде, а в смеси с дичетвертичной солью,

примерно в эквимольных количествах. В таком виде она и вводилась во взаимодействие с водной щелочью. Результаты приведены в табл. 2. Для сравнения в таблицу включены и данные соли VIII из табл. 1.

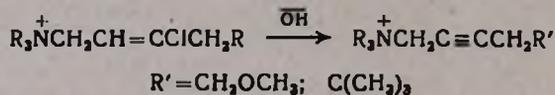
Сопоставление результатов циклизации солей I, II, VI и VII (табл. 1) показывает, что 2-бутильная группа как в сочетании с 3-винилпропаргильной, так и с 3-фенилпропаргильной группой образует продукты циклизации с довольно высокими выходами.

Замена метильных групп у азота на этильные в солях с 3-винилпропаргильной группой приводит к некоторому понижению выхода продукта циклизации (соли I и II). В отличие от этого, в солях с 3-фенилпропаргильной группой (соли VI и VII) заметно небольшое повышение выхода.

Аналогичная, но более ярко выраженная зависимость наблюдается в солях с 3-хлор-2-бутильной группой.

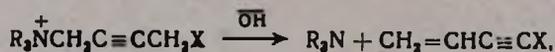
Замена метильных групп на этильные в солях с 3-винилпропаргильной группой (III и IV) приводит к резкому понижению выхода (с 72 до 25%). Пиперидиниевая соль V занимает среднее положение (50%). В солях с 3-фенилпропаргильной группой (VIII и IX) замена метильных групп на этильные приводит к повышению выхода продукта циклизации (74 и 87%, соответственно).

Было показано [2,3], что как метоксиметильный, так и *трет*-бутильный заместители в δ -положении 3-хлор-2-бутильной группы не оказывают заметного влияния на реакцию дегидрохлорирования:



Оно и понятно, принимая во внимание удаленность этих групп от β H, от степени протонной подвижности которого зависит легкость дегидрохлорирования.

В отличие от этого, названные заместители оказывают сильное и диаметрально противоположное влияние на отщепление дегидрохлорированной группы: метоксиметильная облегчает, *трет*-бутильная затрудняет отщепление:



что находится в согласии с представлением о зависимости отщепления от протонной подвижности δ H.

Как и следовало ожидать, аналогичная закономерность наблюдается и в случае солей X и XI. В результате легкости как дегидрохлорирования, так и дальнейшего расщепления дегидрохлорированной соли выход продукта циклизации в случае соли X невысок. В случае соли XI, конкурирующая реакция отщепления подавлена (выход амина всего 19,6%). Однако несмотря на это, выход продукта циклизации опять невысок (25%). Это, по-видимому, обусловлено стерическими препятствиями.

Как видно из табл. 2 (соль XII), диметиламиногруппа в δ -положении не способствует отщеплению, и, по-видимому, стерические факторы в этой соли менее неблагоприятны (выход 61,2%), чем в соли XI. Свободный амин (47,3%) является продуктом расщепления имеющейся в смеси с солью XII соответствующей дичетвертичной соли.

Результаты, приведенные в табл. 3, свидетельствуют о возможности замены едкого кали триэтиламиноом в случае солей I, VII, IX. Однако попытка циклизации солей III—V в присутствии триэтиламина не увенчалась успехом.

В табл. 4 приведены результаты изучения влияния температуры и продолжительности нагревания на циклизацию солей I и II. Наилучшие выходы для обеих солей получены при 30-часовом нагревании при 40° и 10-часовом при 60 и 50°, соответственно.

Экспериментальная часть

Реакция циклизации. а) В колбу, снабженную нисходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником, промывалкой (содержащей титрованный раствор кислоты) и газометром, помещают водный раствор испытуемой соли и основания. Реакционную смесь оставляют 3—4 суток при комнатной температуре или нагревают на водяной бане, а затем обрабатывают. Побочные продукты реакции экстрагируют эфиром из смеси после определения в нем количества образовавшегося ионного галоида. Водный слой нейтрализуют, выпаривают досуха. Продукт циклизации извлекают абс. спиртом и перекристаллизовывают из смеси спирта с ацетоном. Эфирный экстракт реакционной смеси добавляют к содержимому приемника и промывалок. Обратным титрованием кислоты определяют количество амина, образовавшегося в результате расщепления соли (табл. 1,2).

б) В колбу, снабженную нисходящим холодильником, помещают испытуемую соль, воду и триэтиламин в 3-кратном мольном избытке. Затем добавляют этиловый спирт до полного растворения реакционной смеси и кипятят в течение 2—4 суток, после чего отгоняют растворитель. Полученный циклический продукт перекристаллизовывают из спирта (табл. 3).

Циклизация бромистого диэтил(2-бутил)(3-винилпропаргил)аммония (II). а) Смесь 1,4 г соли II в 2,5 мл воды и 4 мл 4 н раствора едкого кали оставляют при комнатной температуре в течение 96 час. После соответствующей обработки выделено 0,0001 моля (2%) амина и 1 г (71%) бромистого 2,2-диэтил-4-метилизоиндолина с т. пл. 118°. Найдено %: N 5,37; Br 30,40. $C_{13}H_{20}NBг$. Вычислено %: N 5,19; Br 29,63. ИК спектр: 1590, 780, 1800, 1875, 3025 cm^{-1} (1,2,3-тризамещенное ароматическое кольцо). УФ спектр: 260, 295 $m\mu$ (бензольное кольцо).

б) Смесь 1,4 г соли II в 2,5 мл воды и 0,4 мл 4 н раствора едкого кали нагревают 30 час. при 38—40°. Далее после соответствующей обработки выделено 0,00012 моля (2,4 %) амина и 1,1 г (78,2%) соли с

Таблица 1

Влияние природы алкильных групп у азота на результаты взаимодействия солей I—IX с водным раствором 3-кратного мольного количества KOH

Исходная соль (анион)	Т. пл., °C	Продолжительность стояния при комнатной т-ре (в том числе при 40°), сутки	Циклическая соль			Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %				ИК спектр, см ⁻¹ (УФ спектр, нм)	Амин, %	Дегидрохлорирование, %			
									№	R ₂	2R ₁	найдено				вычислено		
			N	hal	N							hal						
I (Br)	105—107	4	Ia	(CH ₃) ₂	H	81,3	160—161	C ₁₁ H ₁₆ NBr	4,64	26,64	4,61	26,31	1590, 780, 1800, 1875, 3025, (260, 295)	3,3	—			
II (Br)	140—142	4	IIa	(C ₂ H ₅) ₂	H	71,0	118	C ₁₃ H ₂₀ NBr	5,37	30,00	5,19	29,63	1590, 780, 1800, 1875, 3025 (260, 295)	2,0	—			
III* (Cl)	—	$\frac{4}{3}$ (1)	IIIa	(CH ₃) ₂	H	$\frac{55,0}{72,0}$	184—185	C ₁₁ H ₁₆ NCl	6,79	17,50	7,08	17,97	1603, 780, 1805, 1875, 1943, 3025 (260, 295)	14,0 11,0	72,0 84,0			
IV (Cl)	—	4 (1)	IVa	(C ₂ H ₅) ₂	H	25,0	—	C ₁₃ H ₂₀ NCl	6,30	16,00	6,28	15,70	1600, 1805, 1875 (295)	17,4	84,2			
V (Cl)	121	4 (1)	Va	(CH ₃) ₅	H	50,6	192—194	C ₁₄ H ₂₀ NCl	6,07	15,38	5,89	14,94	775, 1590, 1800, 3020 (260)	9,0	89,0			
VI* (Br)	151	3 (1)	VIa	(CH ₃) ₂		70,0	183—184	C ₁₀ H ₁₆ NBr	4,69	27,90	4,79	27,40	770, 1590, 1630, 1740 (280)	18,0	—			
VII (Br)	140—141	4	VIIa	(C ₂ H ₅) ₂	.	75,0	171—173	C ₁₇ H ₂₂ NBr	4,14	24,43	4,37	25,00	770, 1590, 1630, 1740 (280)	15,3	—			
VIII* (Cl)	132—133	3 (1)	VIIIa	(CH ₃) ₂	.	74,0	233—235	C ₁₃ H ₁₈ NCl	—	14,10	—	14,33	770, 1590, 1628, 1735, 3030 (270, 290)	24,0	86,0			
IX (Cl)	105—107	4 (1)	IX(a)	(C ₂ H ₅) ₂	.	83,0	145—147	C ₁₇ H ₂₂ NCl	5,37	13,02	5,08	12,88	770, 1570, 1590, 1630, 3025 (280)	19,0	88,4			

* Приводятся из статьи [1] для сравнения.

Влияние природы δ-заместителя в 3-хлор-2-бутенильной группе на результаты взаимодействия солей X—XII с водным раствором 3-кратного мольного количества КОН

Исходная соль (анион)	Т. пл., °С	Продолжительность стояния при комнатной т-ре (в том числе при 40°), сутки	Продукт циклизации		Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %				ИК спектр, см ⁻¹ (УФ спектр, мμ)	Выход аминного продукта расщепления, %	Дегидрохлорирование, %
			№	X				найдено		вычислено				
								N	hal	N	hal			
VIII* (Cl)	132—133	3 (1)	VIIIa	CH ₃	74,0	233—235	C ₁₅ H ₁₈ NCl	14,10	—	14,33	—	770, 1590, 1628, 1735, 3030 (270, 290)	24,0	86,0
X (Cl)	141—143	$\frac{4}{4}$ (1)	Xa	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	$\frac{22,6}{19,9}$	163—165	C ₁₇ H ₂₂ NOCl	4,69	12,10	4,80	12,18	1570, 1580 (280)	$\frac{42,4}{68,7}$	$\frac{92,0}{80,0}$
XI (Br)	132—135	(4)**	XIa	CH ₂ C(CH ₃) ₂	25,0	226—228	C ₁₉ H ₂₆ NBr	4,34	22,60	4,02	22,96	1600, 3035, 3065 (225, 285)	19,6	85,4
XII (Br)	—	5 (2)	XIIa	CH ₂ N(CH ₃) ₂	61,2	233—235	C ₁₇ H ₂₃ N ₂ Br	6,71	38,10	6,74	38,46	1600, 3050 (225, 275)	47,3	91,3

* Изучена ранее [1].

** На кипящей водяной бане.

т. пл. 118°, не давшей депрессии температуры плавления в смеси с солью, полученной по а).

в) Раствор 1,4 г соли II в 2 мл воды и 1,3 г триэтиламина в 2,5 мл этанола нагревают 48 час. на кипящей водяной бане. Выделено 1,2 г (85,4%) соли с т. пл. 118°, не давшей депрессии температуры плавления в смеси с солями, полученными по а) и б).

Таблица 3
Результаты циклизации под действием водного раствора
КОН и водно-спиртового триэтиламина

Исходная соль	Продолжительность стояния при комн. т-ре (в том числе при 40°), сутки	Основание, мольное соотношение соли к основанию	В ы х о д, %		
			продукта циклизации	амина	
I	4 (1) (2)*	КОН 3:1 (C ₂ H ₅) ₃ N 1:3	Ia	81,3	2,5
				82,6	—
II	4 (1) (2)*	КОН 3:1 1:3	IIa	78,2	2,4
				85,4	—
VII	4 (1) (2)*	КОН 3:1 (C ₂ H ₅) ₃ N 1:3	VIIa	75,0	14,6
				74,4	—
IX	(2)*	(C ₂ H ₅) ₃ N 1:3	IXa	72,6**	—

* На кипящей водяной бане.

** Дегидрохлорирование 70,6%.

Таблица 4
Влияние температуры и продолжительности
реакции на выход продукта циклизации
солей I и II

Продолжительность нагревания, часы	Температура, °C	Выход продукта циклизации, %	
		I	II
30	40	80	81
5	50	60	58
10	50	78	74
10	60	81	68

Получение соли XII и ее циклизация. Из 9,75 г 3-фенилпропаргилбромиды и 8,8 г 1,4-бис-(диметиламино)-2-хлор-2-бутена в среде абс. эфира получено 16,7 г смеси аминоаммониевой и диаммониевой солей. На основании данных элементного анализа (найденно %: N 5,95; Br 24,80) смесь содержит 54% моноаммониевой и 46% диаммониевой соли. ИК спектр: 1570, 3015, 3060, 3075 (ароматическое кольцо), 1655, 2230 см⁻¹ (тройная связь). УФ спектр: 240 нм. Циклизация проведена при 38—

40°. Из раствора 3,7 г моно-(XII) и дичетвертичной соли (0,00433 и 0,00369 моля, соответственно) в 3 мл воды и 8 мл 4 н раствора едкого кали получают 0,0038 моля (47,3%) амина с т. пл. пикрата 115—116°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметил-(3-фенилпропаргил)амина и 1,1 г (61,2 %, считая на количество моносоли в смеси) бромистого 2,2-диметил-4-диметиламинометил-5,6-бензизоиндолина с т. пл. 233—235°. Найдено %: N 6,71; Br 38,10. $C_{27}H_{23}N_2Br$. Вычислено %: N 6,74; Br 38,46. ИК спектр: 1600, 3050 cm^{-1} (пентазамещенное ароматическое кольцо). Уф спектр: 225, 275 $m\mu$. В водном слое установлено образование 0,91 г-ат ионного хлора на 1 г-моль взятой соли.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XCII. ԱԶՈՏԻ ՄՈՏ ԱՎԻՆ ԽՄԲԵՐԻ ԵՎ β, γ -ԶԶԱԳԵՑԱՄ ԽՄԲԻ
Ց-ՑԵՂԱԿԱՐԶՆԵՐԻ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՑԻՎԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Ք. ՐԱՐԱՅԱՆ, Ս. Տ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Զ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Տ. Լ. ՌԱԶԻՆԱ և Ո. Ս. ՈՍՎԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ենինային խմբի հետ միասին 2-բուտինիլ կամ 3-քլոր-2-բուտենիլ խումբ պարունակող շորրորդային ամոնիումային աղերում աղտոտի մոտ ալկիլ խմբերի և β, γ -չհագեցած խմբի ծ-դիրքում տարբեր տեղակալիչների ազդեցությունը ցիկլացման ռեակցիայի վրա:

Այդ նպատակով սինթեզվել և ցիկլացման են ենթարկվել դիմեթիլ-(I), դիէթիլ-(II) (2-բուտինիլ)(3-վինիլպրոպարգիլ)ամոնիումի բրոմիդները, դիմեթիլ-(III), էիէթիլ-(IV)(3-քլոր-2-բուտենիլ)(3-վինիլպրոպարգիլ)ամոնիումի քլորիդները, (3-քլոր-2-բուտենիլ)(3-վինիլպրոպարգիլ)պիպերիդինիումի քլորիդը (V), դիմեթիլ-(VI), դիէթիլ-(VII)(2-բուտինիլ)(3-ֆենիլպրոպարգիլ)ամոնիումի բրոմիդները, դիմեթիլ-(VIII), դիէթիլ-(IX)(3-քլոր-2-բուտենիլ)(3-ֆենիլպրոպարգիլ)ամոնիումի քլորիդները, դիմեթիլ-(3-քլոր-5-մեթօքսի-2-պենտենիլ)(3-ֆենիլպրոպարգիլ)ամոնիումի քլորիդը (X), դիմեթիլ-(3-քլոր-5,5-դիմեթիլ-2-հեքսենիլ)(3-ֆենիլպրոպարգիլ)ամոնիումի քլորիդը, (XI) և դիմեթիլ (3-քլոր-4-դիմեթիլամինո-2-բուտենիլ)(3-ֆենիլպրոպարգիլ)ամոնիումի բրոմիդը (XII):

Ցույց է տրված, որ այն դեպքերում, երբ 3-քլոր-2-բուտենիլ խումբը զուգակցված է 3-վինիլպրոպարգիլ խմբի հետ, մեթիլային համանմաններից էթիլենայիններին անցնելիս օղակավորված արգասիքների ելքերը խիստ ընկնում են:

3-Քլոր-2-բուտենիլ խումբ պարունակող աղերում նույնպիսի ազդեցություն են գործում ծ-տեղակալիչները:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND
AMMONIUM COMPOUNDSXCII. INFLUENCE OF THE NATURE OF ALKYL GROUPS AT THE
NITROGEN ATOM AND OF δ -SUBSTITUTES AT β,γ -UNSATURATED
GROUPS ON CYCLIZATIONA. T. BABAYAN, S. T. KOCHARIAN, J. V. GRIGORIAN,
T. L. RAZINA and V. S. VOSKANIAN

The influence of the nature of alkyl groups of nitrogen atom and of δ -substitutes at the β,γ -unsaturated groups on the cyclization of the ammonium salts have been studied. The ammonium salts containing an enine group together with 2-butenyl or 3-chloro-2-butenyl group.

It has been established that when the 3-chloro-2-butenyl is in combination with the 4-pentene-2-ine group the cyclization of the ethyl analog proceeds in higher yields as compared with the methyl analog. It has been also shown, that the substituents at δ -position of the 3-chloro-2-butenyl groups also leads to the decrease in yields of the cyclic products.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, Дж. В. Григорян, П. С. Чобанян, ЖОрХ, 7, 2253 (1971).
2. А. Т. Бабаян, Ж. Г. Гегелян М. Г. Инджикян, ЖОрХ, 31, 611 (1961).
- 3 А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Ж. Г. Гегелян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 26 (1965).