

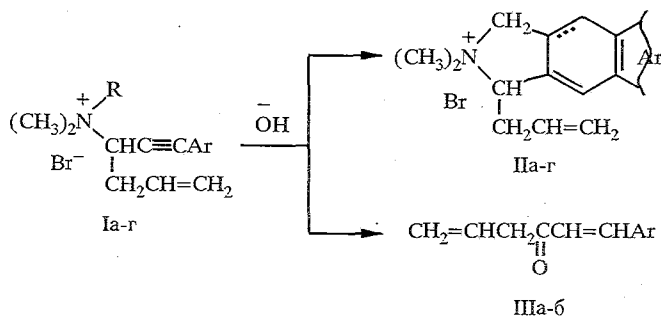
Э. О. Чухаджян, Эл. О. Чухаджян, К. Г. Шахатуни,
Л. А. Манасян, А. Т. Бабаян

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ СОЛЕЙ АММОНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ АЛЛИЛЬНЫЙ ЗАМЕСТИТЕЛЬ В ПОЛОЖЕНИИ 1 ДИЕНОВЫХ ФРАГМЕНТА*

Показано, что в условиях основного катализа диметилпропаргилаллил- (1-аллил-3-фенилпропаргил)- и -(1-аллил-3- α -нафтилпропаргил)аммониевые соли подвергаются внутримолекулярной циклизации типа диенового синтеза и образуют конденсированные аналоги изоиндолиниевых и дигидроиндолиниевых солей с аллильным заместителем в положении 1.

Диалкилпропаргилаллил- (3-фенилпропаргил)- или -(3- α -нафтилпропаргил)аммониевые соли в присутствии каталитических количеств щелочи легко подвергаются внутримолекулярной диеновой конденсации, образуя конденсированные аналоги изоиндолиниевых и дигидроиндолиниевых солей [2—5].

При изучении влияния аллильной группы на поведение диметилпропаргил- (или -аллил) (1-аллил-3-фенилпропаргил)- (Ia, б) и -(1-аллил-3- α -нафтилпропаргил)аммониевых солей (Iв, г) в водной щелочи установлено, что соль Ia аналогично 3-фенилпропаргильным солям циклизуется с саморазогреванием [2], однако циклический продукт Ia-г получается с выходом 60%.



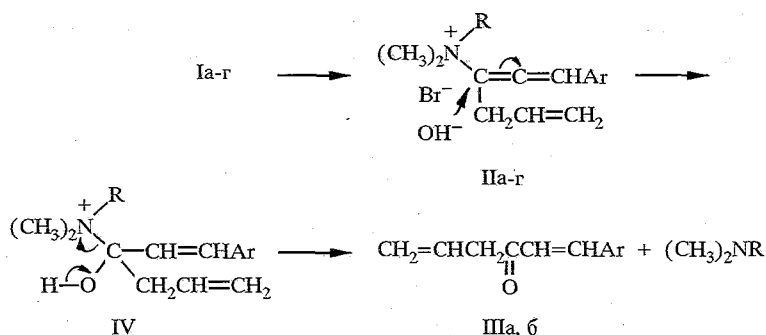
I, II a R = CH₂C≡CH, Ar = Ph; б R = CH₂CH=CH₂, Ar = Ph; в R = CH₂C≡CH, Ar = Nf; г R = CH₂CH=CH₂, Ar = Nf; III a Ar = Ph, б Ar = Nf; II Выход: а (60%), б (66%), в (70%), г (72%)

Для циклизации соли Ib необходимо ступенчатое добавление щелочи при молярном соотношении соль : щелочь 2,5 : 1. Циклизация этой соли в отличие от других аллильных солей с 3-арилпропаргильными группами [3] протекает с умеренным саморазогреванием — температура реакционной смеси постепенно поднимается от 25 до 42 °С. Для циклизации соли Iв в отличие от 3- α -нафтилпропаргильных аналогов [4] требуется умеренное нагревание (40...42 °С, 40 мин).

Соль Ig, как и другие 3- α -нафтилпропаргильные аналоги [5], циклизуется при нагревании до 90...92 °С (1,5 ч). Следует отметить, что при циклизации солей I побочно получают соединения III с выходом 10...12% и третичные амины, образование которых, по-видимому, включает стадии

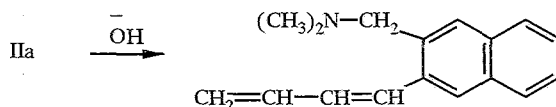
* Сообщение 218 серии «Исследования в области аминов и аммониевых соединений»; сообщение 217 см. [1].

нуклеофильной атаки гидроксильной группы по первому атому углерода изомеризованного 1-аллил-3-арилпропаргильного фрагмента и дальнейшее превращение промежуточных солей.



Исходя из полученных данных можно сказать, что аллильная группа в положении 1 3-фенил-(или 3- α -нафтил)пропаргильного фрагмента понижает выход циклического продукта по сравнению с 3-арилпропаргильными аналогами [2—5].

В жестких условиях соль IIa легко подвергается расщеплению и образует 3-(1,3-бутадиенил)-2-диметиламиноетилнафталин. Выход 55%. В этих условиях ~30% амина полимеризуется.



В ИК спектрах циклических солей II отсутствуют полосы поглощения двузамещенной ацетиленовой связи при 2220...2240, характерные для исходной соли I, и монозамещенной ацетиленовой связи при 2110...2130 см^{-1} , характерной для солей Ia,в. Для соли II обнаружены полосы поглощения при 720...780 (*орто*-замещение), для солей IIa,б — 1,2,4,5-замещенного ароматического кольца — при 870, 880, а для солей IIв,г 1,2,3,4-замещенного кольца при — 810 см^{-1} . Максимумы поглощения в УФ спектрах циклических солей IIa,б в отличие от исходных солей Ia,б смещены в длинноволновую область и имеют меньшие значения логарифмов молярных коэффициентов экстинкции (3,73; 4,11) из-за наличия нафталинового цикла [6, 7]. Как и следовало ожидать, α -полоса соли IIв — самая длинноволновая, а логарифмы молярных коэффициентов экстинкции интенсивных полос поглощения имеют меньшие значения (2,54...2,85), чем у исходной соли Iv (3,81...3,85) [6, 7]. Почти одинаковые значения логарифмов молярных коэффициентов экстинкции α -полос солей Ig и IIг доказывают наличие нафталинового цикла в обеих солях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в таблетках с KBr или в вазелиновом масле, УФ спектры — в этаноле на спектрофотометре Specord UV-vis. Чистоту веществ устанавливали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системах *n*-бутанол—этанол—вода—уксусная кислота,

Характеристики соединений Ia—г

Соединение	Брутто-формула	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$ (из этанола)	ИК спектр, см^{-1}	УФ спектр, λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$)
Ia	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{BrN}$	Гигроск.	935, 970, 1570, 1590, 1640, 2130, 2240	225 (5,15), 242 (4,56)
Iб	$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{BrN}$	Гигроск.	920, 940, 960, 1640, 2230	228 (5,3), 243 (5,23), 290 (3,58)
Iв	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{BrN}$	150	720, 770, 800, 1500, 1640, 2110, 2230	210 (4,68), 222 (4,64), 230 (4,56), 290 (3,85), 302 (3,81), 312 (3,82)
Iг	$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{BrN}$	115	720, 740, 780, 800, 1500, 1590, 1640, 2230	228 (4,92), 290 (4,25), 302 (4,38), 312 (4,23)

Характеристики циклических соединений Па—г

Соединение	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$ (из воды)	R_f	ИК спектр, см^{-1}	УФ спектр, λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$)	Выход, %
Па	219...220	0,53	720, 760, 870, 940, 970, 1540, 1605, 1640	228 (5,08), 270 (3,71), 280 (3,73), 305 (2,75)	60
Пб	222	0,58	730, 780, 930, 980, 1580, 1600, 1640	218 (4,43), 225 (4,36), 265 (4,11)	66
Пв	341...342	0,50	750, 810, 870, 940, 960, 995, 1500, 1600, 1640	215 (4,65), 225 (4,46), 255 (4,83), 300 (4,11), 320 (2,69), 335 (2,85), 355 (2,54)	75
Пг	339	0,52	750, 770, 810, 910, 940, 980, 1510, 1540, 1610, 1640	235 (4,93), 320 (4,26), 335 (4,15)	71

8 : 2 : 3 : 1, эфир—гексан, 1 : 3, и на пластинках с оксидом алюминия (2-я степень активности по Брокману) в бензоле; проявление парами йода.

N,N-Диметил-N-(1-аллил-3-фенилпропаргил)-, N,N-диметил-N-(1-аллил-3- α -нафтилпропаргил) амины получены из бромистых солей диметилаллил(3-фенилпропаргил)- и диметилаллил(3- α -нафтилпропаргил) аммония в условиях стивенсовской перегруппировки по [8].

Исходные соли I получены взаимодействием N,N-диметил-N-(1-аллил-3-фенилпропаргил)- и -(3- α -нафтилпропаргил) аминов с аллил- или пропаргилбромидом в эфире. Физико-химические характеристики, относящиеся к исходным и циклическим солям, приведены в таблице.

Данные элементных анализов указанных солей, а также N,N-диметил-N-(1-аллил-3- α -нафтилпропаргил) амина, 3-(1,3-бутадиенил)-2-диметиламинометилнафталина, винилбензальацетона IIIa и винилнафталальацетона IIIб соответствуют вычисленным.

2,2-Диметил-1-аллилбенз[*f*]изоиндолинийбромид (Па, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{BrN}$). К гомогенному раствору, содержащему 20 ммоль соли Ia в ~5 мл воды, прибавляют 2 мл 2 н. (3,4 ммоль) раствора КОН. Реакция протекает с саморазогреванием (температура реакционной смеси поднимается от 25 до 70 $^\circ\text{C}$). Смесь экстрагируют эфиром (2 $\times$ 20 мл). Фильтрованием выделяют соль Па.

2,2-Диметил-1-аллил-3a,4-дигидробенз[*f*]изоиндолинийбромид (Пб, $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{BrN}$). К гомогенному раствору 23 ммоль исходной соли Ib в 6 мл воды прибавляют 2,3 мл 2 н. (4 ммоль) раствора КОН. Температура реакционной смеси поднимается от 25 до 42 $^\circ\text{C}$. Через 1 ч снова добавляют 2,3 мл 2 н. раствора КОН и реакционную смесь нагревают при 40...45 $^\circ\text{C}$ 30 мин, затем экстрагируют эфиром (2 $\times$ 30 мл). Фильтрованием выделяют соль Пб.

Эфирные экстракты, полученные при циклизации солей Ia,б, обрабатывают соляной кислотой. Из эфирного слоя в обоих случаях получают хроматографически чистый винилбензальацетон IIIa с выходами 11 и 12% соответственно, не образующий 2,4-динитрофенилгидразона. При вакуумной перегонке соединение разлагается. ИК спектр: 690, 760, 1510, 1580, 1600, 920, 980, 1640 (аллильная группа), 1660 см^{-1} .

N,N-Диметил-N-(1-аллил-3- α -нафтилпропаргил)амин. К тщательно перемешанной смеси порошков 34 ммоль бромистого диметилаллил(3- α -нафтилпропаргил)аммония [5] и двойного

мольного количества КОН прибавляют несколько капель метилового спирта. После выдерживания при комнатной температуре ~1 ч смесь экстрагируют эфиром (3 × 30 мл). Эфирный экстракт обрабатывают соляной кислотой. Из солянокислого раствора подщелачиванием и экстрагированием эфиром (3 × 30 мл) извлекают амин. Эфирный экстракт промывают водой (2 × 10 мл) и сушат сульфатом магния. После отгонки эфира вакуумной перегонкой получают 6,1 г (76%) продукта. $T_{\text{кип}}$ 159...160 °C (4 мм рт. ст.), $n_D^{20} = 1,6020$. ИК спектр: 780, 1500, 1580, 1640, 2230 см^{-1} . Пикрат: $T_{\text{пл}}$ 144...145 °C.

2,2-Диметил-1-аллилнафт[7]изоиндолинийбромид (Пв, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{BrN}$). К гомогенному раствору, содержащему 3,2 ммоль исходной соли в 3 мл воды, прибавляют 0,3 мл 2,5 н. (5,4 ммоль) раствора КОН. (Саморазогревание не наблюдается). Смесь нагревают 40 мин при 45... 50 °C, затем экстрагируют эфиром (2 × 15 мл), фильтрованием водного раствора выделяют соль Пв.

Эфирный экстракт обрабатывают соляной кислотой. Из эфирного слоя выделяют хроматографически чистый винилинафталяцетон Пв с выходом 9%, не образующий 2,4-динитрофенилгидразона. ИК спектр: 730, 930, 980, 1640 (аллильная группа); 1570, 1610, 1665 см^{-1} .

Диметилпропার্гиламин (выход 7%) идентифицирован в виде пикрата, $T_{\text{пл}}$ 148 °C, не дает депрессии точки плавления при смешении с известным образцом [9].

2,2-Диметил-1-аллил-3а,4-дигидронафт[7]изоиндолинийбромид (Пг, $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{BrN}$). Получен аналогично из 4,5 ммоль соли Г в 4 мл воды и 0,4 мл 2,5 н. раствора КОН. Смесь нагревают 1,5 ч при 90...92 °C. Диметилаллиламин, выход 8%, $T_{\text{пл}}$ 100 °C (пикрата). Идентифицирован сравнением с образцом заведомого строения по отсутствию депрессии точки плавления [10].

3-(1,3-Бутадиенил)-2-диметиламинометилнафталин ($\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}$). К водному раствору 4 ммоль соли Па в 2 мл воды прибавляют трехкратное мольное количество 25% раствора КОН. Расщепление проводят при 120...125 °C с отгонкой продукта расщепления с водой. Нагревание продолжают 30...40 мин, затем дистиллят и реакционный остаток экстрагируют эфиром (3 × 15 мл). Эфирный экстракт обрабатывают соляной кислотой. Из солянокислого раствора подщелачиванием и экстракцией эфиром (3 × 20 мл) извлекают амин. Эфирный экстракт промывают водой (2 × 5 мл) и сушат сульфатом магния. После отгонки эфира вакуумной перегонкой остатка получают 0,5 г (50%) хроматографически чистого соединения, $T_{\text{кип}}$ 152 °C (2 мм рт. ст.). ИК спектр: 760, 860, 915, 1600 см^{-1} . УФ спектр: λ_{max} 265, 300 нм. Выделено также 0,3 г (30%) 3-(1,3-бутадиенил)-2-диметиламинометилнафталина (полимер). Пикрат: $T_{\text{пл}}$ 121...122 °C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гюльназарян А. Х., Маркарян Н. О., Саакян Т. А., Киноян Ф. С., Евстропов А. Н., Яворовская В. Е., Худонцова З. П., Шалеурова О. В., Аристов И. В., Николин Е. Р. // Арм. хим. журн. — 1992. — Т. 45. — С. 48.
2. Бабаян А. Т., Чухаджян Э. О., Бабаян Г. Т. // ЖОрХ. — 1970. — Т. 6. — С. 1161.
3. Бабаян А. Т., Чухаджян Э. О., Бабаян Г. Т., Чухаджян Эл. О., Киноян Ф. С. // Арм. хим. журн. — 1970. — Т. 23. — С. 150.
4. Чухаджян Э. О., Чухаджян Эл. О., Шахатуни К. Г., Бабаян А. Т. // ХГС. — 1991. — № 6. — С. 759.
5. Чухаджян Э. О., Чухаджян Эл. О., Шахатуни К. Г., Бабаян А. Т. // ХГС. — 1989. — № 5. — С. 615.
6. Казыцына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектрологии в органической химии. — М.: Изд-во МГУ, 1979. — С. 25, 33.
7. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. — М.: Мир, 1974. — С. 149.
8. Бабаян А. Т., Ананян Э. С., Чухаджян Э. О. // Арм. хим. журн. — 1989. — Т. 22. — С. 894.
9. Бабаян А. Т., Давтян Н. М., Мартиросян Г. Т. // ЖОрХ. — 1968. — Т. 4. — С. 556.
10. Бабаян А. Т., Мартиросян Г. Т., Григорян Э. А. // Изв. АН Арм. ССР. Хим. науки. — 1963. — № 5. — С. 449.