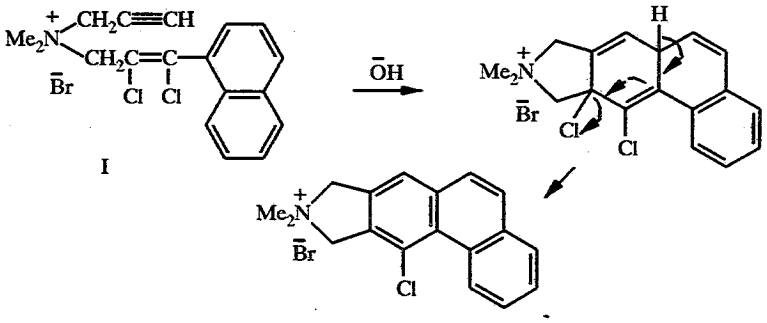
ХИМИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. — 1998. — № 8. — С. 1061—1064

Э. О. Чухаджян, Эл. О. Чухаджян, К. Г. Шахатуни,
Н. Т. Геворкян

СИНТЕЗ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ НАФТ- И БЕНЗИЗОИНДОЛИНИЕВЫХ СОЛЕЙ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИЕЙ СОЛЕЙ АММОНИЯ, КАТАЛИЗИРУЕМОЙ ОСНОВАНИЕМ*

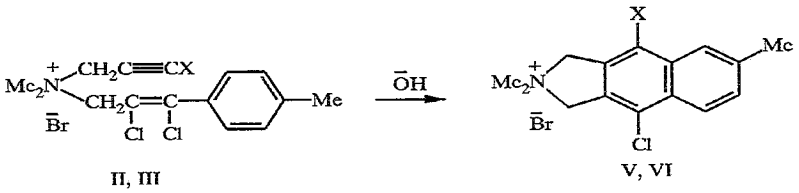
Показано, что аммониевые соли, содержащие пропаргильную группу наряду с 3-α-нафтил-2,3-дихлораллильной или с 3-*n*-толил-2,3-дихлораллильной группами, в водно-щелочной среде подвергаются циклизации-дегидрохлорированию, образуя хлорзамещенные нафтизоиндолиниевые и бензизоиндолиниевые соли. При наличии в молекуле аммониевой соли одновременно 3-фенилпропаргильной и 3-*n*-толил-2,3-дихлораллильной групп в циклизацию в качестве диенового фрагмента вступает исключительно последняя.

Четвертичные аммониевые соли, содержащие 3-*n*-хлорфенил-2,3-дихлораллильную группу, наряду с группами пропаргильного типа, в условиях основного катализа подвергаются циклизации-дегидрохлорированию [2]. Продолжая исследования в этой области, мы попытались сравнить способность 3-α-нафтил- и 3-*n*-толил-2,3-дихлораллильных групп вовлекаться в циклизацию в качестве диенового фрагмента. С этой целью было изучено поведение бромидов диметилпропаргил(3-α-нафтил-2,3-дихлораллил)- (I) и диметилпропаргил- (II) или диметил-3-фенилпропаргил(3-*n*-толил-2,3-дихлораллил)аммония (III) по отношению к водной щелочи. Показано, что соль I в присутствии 1,5 г-экв водной щелочи на моль исходной соли с умеренным саморазогреванием подвергается циклизации-дегидрохлорированию с образованием бромистого 2,2-диметил-11-хлорнафт[2,1-*f*]изоиндолиния (IV) с выходом 87%.



В условиях основного катализа циклизации-дегидрохлорированию подвергаются и соли II, III, образуя бромиды 2,2,7-триметил-4-хлор- (V) и 2,2,6-триметил-4-фенил-9-хлорбенз[*f*]изоиндолиния (II) с 75, 78% выходами соответственно.

* Сообщение 233 серии «Исследования в области аминов и аммониевых соединений»; сообщение 232 см. [1].



II, V X = H; III, VI X = Ph

При циклизации солей II, III саморазогревания не наблюдается. Для завершения процесса реакционная смесь во всех случаях нагревается 1 ч при 70...75 °С. Титрованием водного раствора реакционной смеси установлено образование 1 г-ат ионного галогена на моль исходной соли.

В ИК спектрах циклических солей IV, V отсутствуют полосы поглощения монозамещенной связи С ≡ С при 2140, 3265 $см^{-1}$, а в спектре соли VI — двузамещенной связи С ≡ С при 2240 $см^{-1}$. В спектре соли IV обнаружены характерные полосы поглощения *орто*-, 1,2,3,4- и пентазамещенного бензольных колец при 770, 820, 870 $см^{-1}$ соответственно, а также полоса, отвечающая колебаниям ароматического кольца при 1600 $см^{-1}$. В спектре соли V имеются характерные полосы поглощения 1,2,4- и пентазамещенных бензольных колец при 830, 870, 880 $см^{-1}$ соответственно и полосы колебаний ароматического кольца при 1550, 1590, 1600 $см^{-1}$. В ИК спектре соли VI обнаружены полосы поглощения при 820, 880 $см^{-1}$, характерные для моно- и 1,2,4-замещенных бензольных колец, и полоса поглощения ароматического кольца при 1600 $см^{-1}$.

Таблица 1

Исходные соли I—III

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % / Вычислено, %		$T_{пл}$, °С	ИК спектр, $см^{-1}$	УФ спектр, λ_{max}, нм (lgε)
		N	Br			
I	$C_{18}H_{18}BrCl_2N$	3,62 / 3,79	20,42 / 20,05	153	730, 1600, 1620, 2120, 3030, 3070	225(4,76), 298(3,90
II	$C_{15}H_{18}BrCl_2N$	3,96 / 3,85	22,32 / 22,04	*	820, 840, 1580, 1620, 2130, 3060, 3090	235(5,11), 278(3,76), 285(3,81), 298(3,64), 312(2,78), 325(2,60)
III	$C_{21}H_{22}BrCl_2N$	3,38 / 3,18	17,85 / 18,22	*	840, 1590, 1620, 2240, 3040, 3070	205(4,05), 240 (4,20), 295(3,67), 310(2,78)

* Соль гигроскопична.

В УФ спектре циклической соли IV, как и следовало ожидать, имеется три характерные для фенантренов полосы поглощения α, p и β, различающиеся по интенсивности и колебательной структуре. Для фенантренов, как известно, α-полоса всегда самая длинноволновая, и для них сохраняется соотношение $\lambda\alpha > \lambda p > \lambda\beta$ [3, 4]. Аналогичная картина наблюдается и в спектре соли IV. Интенсивные полосы поглощения соли IV имеют меньшие значения логарифмов молярных коэффициентов экстинкции (2,65...2,50), чем полосы поглощения исходной соли I (4,76...3,90). В результате сопряжения *п*-толильного заместителя с кратными связями в молекулах исходных солей II и III полосы поглощения бензольного кольца смещены в более длинноволновую область. В УФ спектрах циклических солей V и VI обнаружены характерные полосы поглощения нафталинового кольца.

Структуру соли V подтверждает также и спектр ПМР, в котором обнаружены сигналы групп C_6H_4—$C\underline{H}_3$ (3H) при 2,71 м. д., $N^+(C\underline{H}_3)_2$ (6H) при 3,45 м. д., $N^+(C\underline{H}_2)_2$ (4H) при 5,21 м. д. и сигналы ароматических протонов $C_{10}H_4$ в областях 7,5...7,7 (2H) и 8,05...8,25 м. д. (2H) соответственно.

Таблица 2

Циклические соли IV—VI

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % / Вычислено, %		$T_{пл}$, °C (из абс. этанола)	R_f*	ИК спектр, $см^{-1}$	УФ спектр, λ_{max}, нм (lgε)	Выход, %
		N	Br					
IV	$C_{18}H_{17}BrClN$	4,12 / 3,86	21,85 / 22,06	260	0,58	770, 820, 870, 1600, 3040, 3060	218(4,60), 258(4,89), 298(4,10), 305(4,08), 340(2,65), 345(2,64), 358(2,56)	87
V	$C_{15}H_{17}BrClN$	4,45 / 4,28	24,95 / 24,51	259	0,49	830, 870, 880, 1580, 1590, 1620, 3060	230(4,94), 270(4,00), 280(3,75), 300(3,52), 325(2,60)	73
VI	$C_{21}H_{21}BrClN$	3,65 / 3,47	20,23 / 19,87	232	0,52	810, 890, 1600, 1630, 3030	225(5,03), 240(5,12), 300(4,30)	75

* В системе *н*-бутанол—этанол—вода—уксусная кислота, 10 : 2 : 1 : 5.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на спектрометре UR-20 в таблетках KBr или в вазелиновом масле, УФ спектры — на спектрофотометре Specord UV-vis в этаноле. Спектр ПМР соли V измерен на приборе Bruker AC-200 в ДМСО-D_6, внутренний стандарт ГМДС. Чистота аминов установлена методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-72, колонка 1,6 × 4 мм, заполненная 5% OV-1 на Inerton-Super (0,125...0,160), газ-носитель—гелий (50 мл/мин) при 200...220 °C, а чистота солей IV—VI — методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе *н*-бутанол—этанол—вода—уксусная кислота, 10 : 2 : 1 : 5, проявление парами иода. Исходные соли I—III получены с количественными выходами взаимодействием диметил(3-α-нафтил-2,3-дихлораллил)- (VII) и диметил(3-*п*-толил-2,3-дихлораллил)- (VIII) аминов с пропаргил- и 3-фенилпропаргилбромидами в ацетонитриле. Данные, относящиеся к исходным солям I—III и циклическим солям IV—VI приведены в таблицах 1 и 2.

Диметил(3-α-нафтил-2,3-дихлораллил)амин (VII). Через раствор 6,5 г (31 ммоль) диметил-3-α-нафтилпропаргиламина в 6 мл 36% HCl и 7 мл воды при охлаждении пропускают 2,5 г (35 ммоль) Cl_2. На следующий день раствор подщелачивают содой и экстрагируют эфиром. После отгонки эфира получают 5,6 г (64%) полукристаллического хроматографически чистого амина VII с $T_{кип}$ 140...142 °C (0,2...0,3 мм), n_D^{20} 1,6100. ИК спектр: 740 (*о*- и 1,2,3-замещенный арен), 1500, 1590, 1620 (сопряженная связь C=C), 1697, 1940 (*о*-замещенный арен), 1860, 1923 (1,2,3-замещенное бензольное кольцо), 3060 $см^{-1}$ $CH_{аром}$. Найдено, %: C 64,76; H 5,60; N 4,95; Cl 25,66. $C_{15}H_{15}Cl_2N$. Вычислено, %: C 64,28; H 5,35; N 5,00; Cl 25,33.

Диметил(3-*п*-толил-2,3-дихлораллил)амин (VIII). Хлорированием 6,3 г раствора 13 г (75 ммоль) гидрохлорида диметил(3-*п*-толилпропаргил)амина в 15 мл 36% соляной кислоты и 30 мл воды до поглощения получают после описанной в предыдущем опыте обработки 9,8 г (53%)

амина VIII с $T_{кип}$ 126 °С (4 мм), n_D^{20} 1,5510. Найдено, %: С 59,59; Н 6,00; N 5,81; Cl 29,55. $C_{12}H_{15}Cl_2N$. Вычислено, %: С 59,02; Н 6,15; N 5,74; Cl 29,10. Пикрат, $T_{пл}$ 132...133 °С. ИК спектр: 840 (*п*-замещенное бензольное кольцо), 1600 (сопряженная связь С=С), 3040...3060 $см^{-1}$ ($CH_{аром}$).

Общая методика циклизации солей I—III. К раствору 3,1...9 ммоль исходной соли I—III в 4...9 мл воды (для полного растворения соли III необходимо 5...6 мл этанола) добавляют 2,3...5 мл 2 н. раствора КОН (в каждом случае молярное соотношение соль : основание 1 : 1,5). После добавления водной щелочи к раствору соли I наблюдается умеренное саморазогревание (температура реакционной смеси от 25 °С поднимается до 45...50 °С). Применение солей II, III не вызывает саморазогревания. Для завершения процесса реакционную смесь нагревают 1 ч при 70...75 °С. На следующий день в случае реакции соли I с КОН фильтрованием выделяют циклическую соль IV. Для выделения из солей II, III соответствующих циклических солей V, VI реакционную смесь (после титрования ионного галогена и экстракции эфиром, 2 × 30 мл) с целью удаления продуктов возможных побочных реакций подкисляют бромистоводородной кислотой и отгоняют воду в вакууме досуха. Абсолютным этанолом (1 × 40 мл) экстрагируют органическую соль. Из спиртового раствора добавлением избытка эфира осаждают циклические соли V, VI.

В трех случаях титрованием установлено образование 0,95...1,0 г-ат ионного галогена на моль взятой соли.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кочарян С. Т., Карапетян В. Е., Чуркина Н. П.* // Ж. общ. химии. — (В печати).
2. *Чухаджян Э. О., Манасян Л. А., Бабаян А. Т.* // ХГС. — 1988. — № 11. — С. 1481.
3. *Казицына Л. А., Куплетская Н. Б.* // Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. — С. 33.
4. *Штерн Э., Тиммонс К.* //Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. — М.: Мир, 1974. — С. 149.

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван 375094

Поступило в редакцию 22.10.97