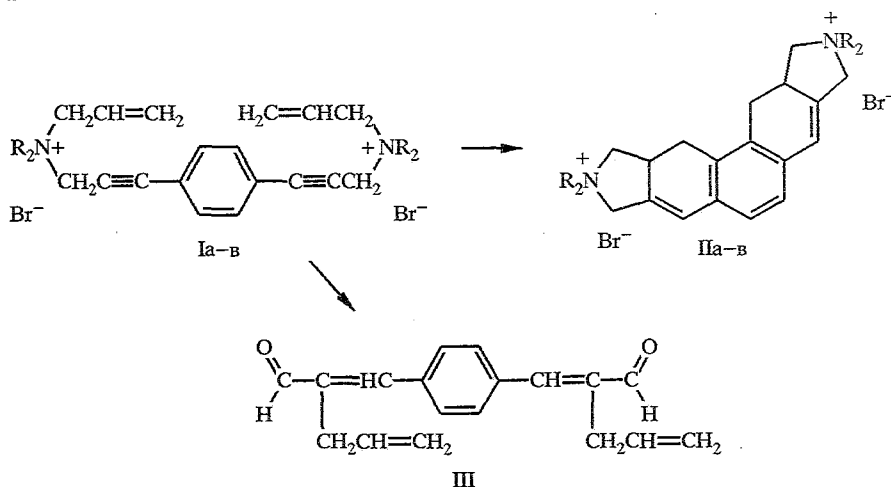


Э. О. Чухаджян, А. В. Атомян, Эл. О. Чухаджян,
К. Г. Шахатуни, Н. Т. Геворкян

ПОВЕДЕНИЕ АЛЛИЛАТОВ И ПРОПАРГИЛАТОВ
n- И *m*-БИС(3-ДИАЛКИЛАМИНО-1-ПРОПИНИЛ)БЕНЗОЛОВ
В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ*

В условиях основного катализа *n*-бис[3-диалкил(2-пропенил)аммонио-1-пропинил]бензолдибромиды подвергаются двукратной циклизации и перегруппировке—расщеплению. Выявлена способность двукратной циклизации *m*-бис[3-диалкил(2-пропенил)аммонио-1-пропинил]бензолдибромидов с образованием бензо[5,6:5',6'-*a,c*]ди(2,2-диалкилизоиндолиний)дибромидов с количественными выходами.

Установлено, что *n*-бис[3-диалкил(2-пропенил)аммонио-1-пропинил]бензолдибромиды в условиях основного катализа с саморазогреванием подвергаются двукратной циклизации с образованием бензо[5,6:5',6'-*a,c*]ди(2,2-диалкилизоиндолиний)дибромидов [2]. Продолжая исследования в этой области, мы изучили отношение *n*-бис[3-диалкил(2-пропенил)аммонио-1-пропинил]бензолдибромидов (Ia—в) к водной щелочи. Соли Ia—в при ступенчатом добавлении щелочи в молярном соотношении соль—основание 1 : 0,8 и нагревании (90 °С, 6 ч) подвергаются двукратной циклизации с образованием бензо[5,6:5',6'-*a,c*]ди(2,2-диалкил-3а,4-дигидроизоиндолиний)дибромидов IIa—в с выходами 35, 42, 39% соответственно и перегруппировке—расщеплению (12...18%).



I, II a R₂ = Me₂, б R₂ = Et₂, в R₂ = (CH₂)₂O(CH₂)₂

Помимо соединений IIa—в выделены также темного цвета соли (30...35%), которые хорошо растворяются в спирте и быстро затвердевают на воздухе.

Для выяснения возможности двукратной циклизации *m*-бис[3-диалкил(2-пропенил)аммонио-1-пропинил]бензолдибромидов IVa—г изучено их

* Сообщение 231 серии «Исследования в области аминов и аммониевых соединений»; сообщение 230 см. [1].

Таблица 1

Характеристики исходных Ia—в и циклических Па—в аммониевых солей

Соединение	Брутто-формула	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$ (из абс. этанола)	ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$	УФ спектр, $\lambda_{\text{тах}}, \text{нм} (\lg \epsilon)$
Ia	$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{N}_2$	195	930, 950, 990, 1510, 1545, 1570, 2240, 3010, 3040, 3090	269 (4,86), 288 (4,84)
Iб	$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{N}_2$	207	850, 900, 930, 950, 960, 990, 1500, 1640, 2240, 3050, 3090	268 (4,77), 272 (4,75)
Iв	$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$	173	840, 910, 930, 990, 1490, 1510, 1640, 2220, 3090	210 (4,67), 265 (4,95), 280 (4,93)

Соединение	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$ (из воды)	R_f	ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$	УФ спектр, $\lambda_{\text{тах}}, \text{нм} (\lg \epsilon)$	Выход, %
Па* ²	257	0,42	810, 1600, 1630	235 (4,89), 244 (4,87), 318 (4,65), 327 (4,54)	35
Пб	280	0,53	815, 1590, 1635	230 (4,45), 238 (4,64), 245 (4,62), 320 (4,38), 333 (4,23)	42
Пв	340	0,44	810, 1600, 1630	235 (4,89), 245 (4,62), 320 (4,38), 327 (4,54)	39

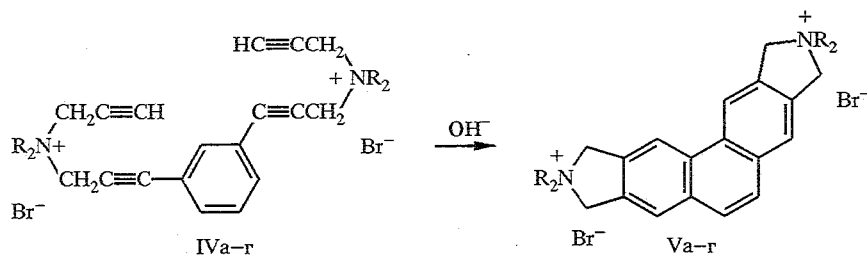
* ТСХ выполнена на пластинках Silufol UV-254 в системе *n*-бутанол—этанол—вода—уксусная кислота, 8 : 2 : 3 : 1.

*² Соединения Ia—в и Па—в являются изомерами.

поведение в условиях основного катализа. Далее мы рассчитывали разработать более доступный путь синтеза потенциально биологически активных бензо [5,6:5',6'-а,с]ди(2,2-диалкилизоиндолиний)дибромидов [2].

Соли IVa—г аналогично *n*-биспроизводным в присутствии каталитических количеств водной щелочи при комнатной температуре с саморазогреванием почти количественно двукратно циклизуются, образуя соли Va—г, которые не дают депрессии температуры плавления с известными образцами [2] (табл. 2).

Сырьем для получения исходных *m*-бис(3-диалкиламино-1-пропил)бензолов (VI—IX) служит технический дивинилбензол, который



IV, V а $\text{R}_2 = \text{Me}_2$, б $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_4$, в $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_5$, г $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$

Характеристики исходных IVa—г и циклических Va—г солей

Соединение	Брутто-формула	$T_{пл}, ^\circ C$	ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$	УФ спектр, $\lambda_{\max}, \text{нм} (\lg \epsilon)$	Соединение ^{*2}	$T_{пл}, ^\circ C$
IVa	$C_{22}H_{26}Br_2N_2$	*	750, 1500, 1520, 2130, 2240, 3160	234 (4,68), 267 (4,08), 279 (4,00)	Va	260...261
IVб	$C_{26}H_{30}Br_2N_2$	*	750, 1500, 1520, 2130, 2240, 3160	206 (4,72), 215 (4,64), 267 (4,96), 280 (4,93)	Vб	242 ^{*3}
IVв	$C_{28}H_{34}Br_2N_2$	140	700, 740, 1590, 1660, 2130, 2250	234 (4,68), 267 (4,08), 279 (4,00)	Vв	270
IVг	$C_{26}H_{30}Br_2N_2O_2$	135	700, 740, 1560, 1590, 2130, 2250	234 (4,68), 267 (4,08), 279 (4,00)	Vг	327

* Гигроскопична.

^{*2} Соединения IVa—г и Va—г являются изомерами.^{*3} Продукты циклизации Va—г не дают депрессии температуры плавления с известными образцами [2]. $T_{пл}$ соли Vб в литературе [2] ошибочно приводится 272 $^\circ C$ вместо 242 $^\circ C$.

представляет собой смесь *n*- и *m*-дивинилбензолов (45...55%), *n*- и *m*-этилэтинилбензолов (40...45%) и *m*-этилбензола (<5%). В смеси содержание *n*-дивинилбензола составляет 18%. Бромированием смеси и последующим фильтрованием отделяют от остальных бромидов плохо растворимый в хлороформе тетрабромид *n*-дивинилбензола. Дегидробромированием смеси бромидов, растворенных в хлороформе, получают смесь, состоящую из *m*-диэтинил-, *n*- и *m*-этилэтинилбензолов. Их не удалось выделить из смеси в чистом виде. Естественно, что из этой смеси в результате реакции Манниха должна образоваться смесь моно- и диаминов. Имея в виду тот факт, что для участия в реакции Манниха *n*-дивинилбензола продолжительность нагревания (90 $^\circ C$) реакционной смеси составляет всего 4...5 ч [3], а арилацетиленов — 50...55 ч, нами было установлено, что при нагревании (90 $^\circ C$) указанной выше смеси с соответствующими вторичными аминами и параформом 12...15 ч получают хроматографически чистые бис(3-диалкиламино-1-пропинил)бензолы VI—IX, выходы которых в чистом виде после повторной перегонки 60...65% (табл. 3). В этих условиях образуется также смесь диалкил-*m*(*n*)-этилфенилпропаргиламинов с

Таблица 3

Характеристики *m*-бис(3-диалкиламино-1-пропинил)бензолов VI—IX

Соединение	R_2	Брутто-формула	$T_{кип}, ^\circ C$ (мм рт. ст.)	ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$	$T_{пл}$ пикрата, $^\circ C$	Выход, %
VI	$(CH_3)_2$	$C_{16}H_{20}N_2$	138 (3)	690, 800, 1500, 1560, 1580, 3020, 3060	156	63
VII	$(CH_2)_4$	$C_{20}H_{24}N_2$	212 (3)	700, 1565, 1590, 2240, 3060	149	60
VIII	$(CH_2)_5$	$C_{22}H_{28}N_2$	220 (3)	700, 770, 1500, 1575, 1590, 2240, 3030, 3060, 3070	205	65
IX	$(CH_2)_2O(CH_2)_2$	$C_{20}H_{24}N_2O_2$	230 (3)	710, 785, 1500, 1570, 1585, 2240, 3030, 3050, 3070	166	63

35...40% общим выходом. Выходы диаминов и моноаминов рассчитаны на исходные ацетилены, находящиеся в смеси.

В ИК спектрах циклических солей Па—в отсутствуют полосы поглощения двухзамещенной $C\equiv C$ связи при 2240, *n*-замещенного бензольного кольца при 850, монозамещенной $C=C$ связи при 910, 960 1640, 3090 cm^{-1} , характерные для исходных солей Ia—в. Для солей Па—в обнаружены полосы поглощения, характерные для 1,2,3,4-замещенного бензольного кольца и сопряженных диеновых систем при 810 и 1600, 1630 cm^{-1} соответственно.

В УФ спектрах исходных солей Ia—в сопряжение бензольного кольца с ацетиленовой связью в молекулах приводит к смещению полос поглощения, характерных для бензольного кольца, в более длинноволновую область спектра (268, 270 нм). В результате многократного сопряжения в молекулах циклических солей Па—в наряду с полосами поглощения, характерными для бензольного кольца (табл. 1), появляются полосы поглощения в более длинноволновой области спектра (305...333 нм).

Циклические соли Va—г не дают депрессии температуры плавления с известными образцами [2].

Таблица 4

Характеристики исходных соединений Ia—в, Па—в, IVa—г

Соединение	Брутто-формула	Найдено, %		Вычислено, %		Соединение	Найдено, %	
		N	Br	N	Br		N	Br
Ia	$C_{22}H_{30}Br_2N_2$	6,01	33,62	5,81	33,19	Па*	6,12	33,56
Iб	$C_{28}H_{38}Br_2N_2$	5,13	28,72	4,98	28,46	Пб	5,15	28,69
Iв	$C_{26}H_{34}Br_2N_2O_2$	5,15	28,32	4,94	28,09	Пв	5,19	28,38
IVa	$C_{22}H_{26}Br_2N_2$	5,44	33,72	5,86	33,47			
IVб	$C_{26}H_{30}Br_2N_2$	5,45	29,92	5,28	30,19			
IVв	$C_{28}H_{34}Br_2N_2$	5,34	28,79	5,02	28,67			
IVг	$C_{26}H_{30}Br_2N_2O_2$	5,09	28,32	4,98	28,47			

* Соединения Ia—в и Па—в являются изомерами.

Таблица 5

Элементный анализ аминов VI—IX и 2,4-динитрофенилгидразона *n*-бис(2-аллилпропен-2-аль)бензола

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %		
		C	H	N
VI	$C_{16}H_{20}N_2$	80,17	8,11	12,28
		80,00	8,33	11,67
VII	$C_{20}H_{24}N_2$	81,94	8,41	9,24
		82,19	8,22	9,59
VIII	$C_{22}H_{28}N_2$	81,67	9,26	8,48
		82,50	8,75	8,75
IX	$C_{20}H_{24}N_2O_2$	73,44	7,67	8,50
		74,07	7,41	8,64
2,4-Динитрофенил- гидразон соед. III	$C_{30}H_{26}N_8O_8$	57,75	4,30	17,22
		57,51	4,15	17,89

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. Чистота солей IIa—в установлена методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе *n*-бутанол—этанол—вода—уксусная кислота, 8 : 2 : 3 : 1; проявление парами йода.

Исходные *n*-бис(3-диалкиламино-1-пропинил)бензолы получены по [3, 4].

Соли Ia—в, IVa—г получены взаимодействием соответствующих аминов с аллил- или пропаргилбромидом в абсолютном бензоле. Выходы почти количественные. Соли Ia—в, IIa—в, IVa—г и *m*-бис(3-диалкиламино-1-пропинил)бензолы VI—IX описаны впервые.

Физико-химические характеристики соединений Ia—в, IVa—г и циклических IIa—в, Va—г солей и аминов VI—IX приведены в табл. 1—3 соответственно.

Данные элементного анализа отмеченных солей на N и Br⁺, а также аминов VI—IX и 2,4-ДФГ *n*-бис(2-аллилпропен-2-аль)бензола (III) на C, H соответствуют расчетным.

Общая методика взаимодействия солей Ia—в с водной щелочью. К гомогенному раствору 5,3 ммоль исходной соли Ia—в в 3...4 мл воды постепенно добавляют 3,6 мл 1,9 н. раствора КОН (молярное соотношение соль—основание 1 : 0,8). Раствор нагревают 6 ч при 80...85 °C. Затем реакционную смесь экстрагируют эфиром. (В эфирном экстракте титрованием обнаружено 12...18% амина.) Эфирный экстракт промывают соляной кислотой. Солянокислый слой отделяют от эфирного и упаривают под вакуумом досуха. Полученные хлоргидраты соответствующих вторичных аминов не дают депрессии температуры плавления с известными образцами. Эфирный слой высушивают над MgSO₄ и после отгонки эфира получают 0,4...0,5 г маслообразного карбонильного соединения III, которое при вакуумной перегонке разлагается. 2,4-ДФГ плавится при 166 °C. В ИК спектре соединения III обнаружены полосы поглощения монозамещенной связи C=C при 940, 980, 1640, *n*-замещенного бензольного кольца при 840, ароматического кольца при 1600 и альдегидной группы при 1719, 2740 см⁻¹.

Из водного раствора реакционной смеси при выдерживании при комнатной температуре оседает часть циклической соли IIa—в, которую отделяют фильтрованием. Маточный раствор подкисляют бромистоводородной кислотой и под низким давлением отгоняют воду досуха. Органическую соль экстрагируют абсолютным этанолом. Циклические соли очень плохо растворяются в абсолютном этаноле, поэтому при фильтровании они выделяются в виде смесей с неорганической солью. Из этих смесей перекристаллизацией из воды отделяют соли IIa—в. После отгонки спирта получают приблизительно 1,5 ммоль соли темного цвета, которая на воздухе быстро затвердевает. В ИК спектрах этих солей отсутствуют полосы поглощения двухзамещенной C≡C связи при 2240, обнаружены полосы поглощения ароматического кольца при 1600, *n*-замещенного бензольного кольца при 850, монозамещенной C=C при 910, 930, 1640, 3090, а также полоса поглощения при 1940 см⁻¹, характерная для аллиеновой группировки с низкой интенсивностью.

Циклизацию *m*-бис[3-диалкил(2-пропинил)аммоний-1-пропинил]бензолдигбромидов (IVa—г) проводят по [2]. Циклические соли Va—г не дают депрессии температуры плавления с известными образцами [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Осян А. М., Карапетян В. Е., Григорян В. В., Кочарян С. Т., Бабаян А. Т. // Арм. хим. журн. — В печати.
- Чухаджан Э. О., Габриелян Г. Л., Бабаян А. Т. // ХОРХ. — 1978. — Т. 14. — С. 2502.
- Котляревский И. Л., Андриевская Э. К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1966. — №3. — С. 546.
- А. с. 704939 СССР / Бабаян А. Т., Чухаджан Э. О., Габриелян Г. Л. // Б. И. — 1979. — № 47.