

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

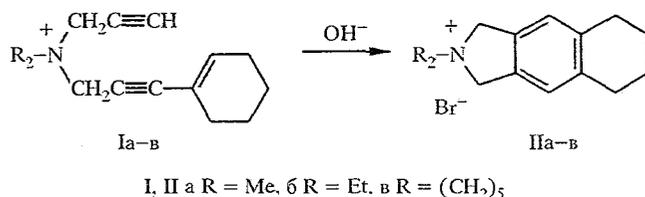
**СИНТЕЗ ДИАЛКИЛТЕТРАГИДРОБЕНЗ[*f*]ИЗОИНДОЛИНИЕВЫХ,
ДИАЛКИЛ-4- Δ' -ЦИКЛОГЕКСЕНИЛБЕНЗ[*f*]ИЗОИНДОЛИНИЕВЫХ
И ДИМЕТИЛ-4-АЛКЕНИЛНАФТ[*f*]ИЗОИНДОЛИНИЕВЫХ
СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ КАТАЛИЗИРУЕМОЙ ОСНОВАНИЕМ
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ
АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ***

Диалкилпропаргил (3- Δ' -циклогексенилпропаргил) аммониевые соли в условиях основного катализа подвергаются циклизации с образованием диалкилтетрагидробенз[*f*]изоиндолиниевых солей с высокими выходами. При одновременном наличии 3- Δ' -циклогексенилпропаргильной группы и 3-фенилпропаргильной в молекуле аммониевой соли циклизация протекает неоднозначно. По двум возможным направлениям циклизуются и соли, в молекулах которых одновременно присутствуют 3- α -нафтилпропаргильная и 3-алкенилпропаргильная группы.

Ранее было установлено, что соли, содержащие β , γ -непредельные группы наряду с 3-алкенил- или 3-арилпропаргильной группой, в условиях основного катализа подвергаются внутримолекулярной циклизации типа диенового синтеза [2, 3].

Настоящая работа посвящена циклизации солей диалкилпропаргил (3- Δ' -циклогексенилпропаргил) аммония Ia—в, а также изучению поведения диалкил (3-фенилпропаргил) (3- Δ' -циклогексенилпропаргил)- (IIIa—в) и диалкил (3- α -нафтилпропаргил) (3-алкенилпропаргил)- (VIa—г) аммониевых солей в водной щелочи.

Показано, что соли Ia—в в присутствии каталитических количеств водной щелочи в отличие от 3-алкенил- и 3-арилпропаргильных аналогов [2, 3] циклизуются с умеренным саморазогреванием. Для полного осуществления процесса требуется нагревание. Продукты циклизации — 2,2-диалкилтетрагидробенз[*f*]изоиндолиниевые соли IIa—в — получают со сравнительно низкими выходами (70...75%).

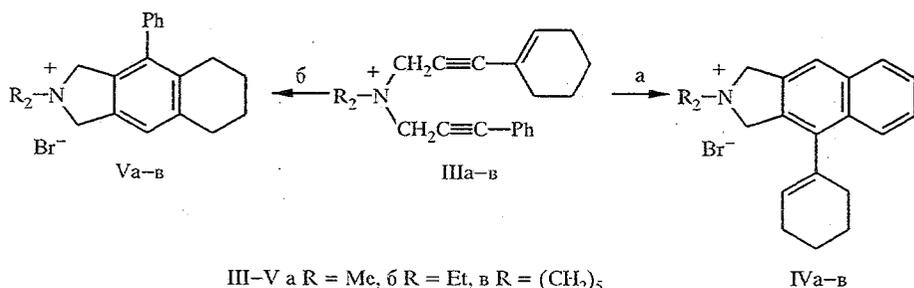


В предыдущих работах было показано, что при одновременном присутствии в молекуле аммониевой соли 3-фенилпропаргильной группы наряду с 3-алкенил- или 3-арилпропаргильной в циклизацию в качестве потенциально диенового фрагмента преимущественно вступает первая [4—6]. С целью выяснения конкурирующей реакционной способности 3-фенилпропаргильной и 3- Δ' -циклогексенилпропаргильной, а также

* Сообщение 228 серии «Исследования в области аминов и аммониевых соединений»; сообщение 227 см. [1].

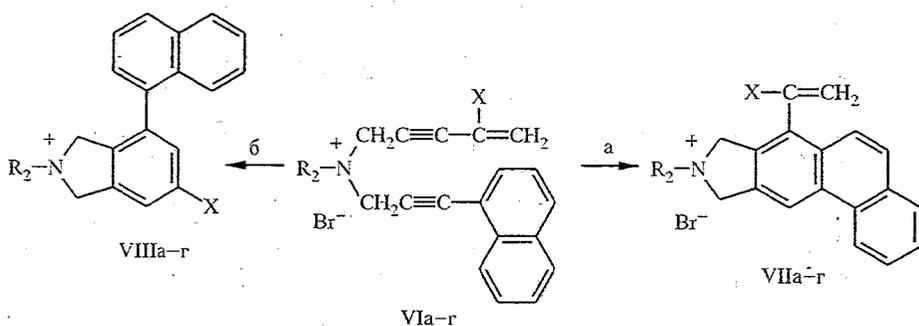
3- α -нафтилпропаргильной и 3-алкенилпропаргильной групп при их одновременном наличии в молекуле аммониевой соли вовлекаться в циклизацию в качестве потенциально диенового компонента изучено поведение диалкил(3-фенилпропаргил) (3- Δ' -циклогексенилпропаргил)- (IIIa—в) и диалкил-(3- α -нафтилпропаргил) (3-алкенилпропаргил)- (VIa—г) аммониевых солей в водной щелочи.

Из структуры солей видно, что циклизация может реализоваться по направлениям *a* или *б*; не исключена возможность протекания процесса по обоим направлениям параллельно.



При протекании реакции по пути *a* в качестве потенциального диена выступает 3-фенилпропаргильная, по пути *б* — 3- Δ' -циклогексенилпропаргильная группа. Циклизация солей IIIa—в в условиях основного катализа протекает неоднозначно и в результате образуются изомерные циклические продукты IVa—в и Va—в с общими выходами 80...82%. Дробной перекристаллизацией из водного раствора смеси изомерных солей IVa—Va и IVв—Vв были выделены бромистые 2,2-диметил-4- Δ' -циклогексенилбенз[*f*]изоиндолиний (IVa) и 2,2-пентаметилен-4- Δ' -циклогексенилбенз[*f*]изоиндолиний (IVв) с выходами 48 и 62% соответственно. В случае соли IIIб ни один из изомерных продуктов выделить в чистом виде из смеси не удалось.

В условиях основного катализа по двум направлениям циклизуются и соли VIa—г. Изомерные циклические продукты получают с общими выходами 81...85%.



Только из смеси изомерных солей VIIa, VIIIa и VIIб, VIIIб удалось выделить в чистом виде дробной перекристаллизацией бромистые 2,2-диметил-4-винил- (VIIa) и 2,2-диметил-4-изопропенилнафт[*f*]изоиндолиний (VIIб) с выходами 31 и 37% соответственно.

В ИК спектрах циклических солей IIa—в, IVa, IVв, VIIa, VIIб отсутствуют полосы поглощения двухзамещенной C \equiv C при 2220...2240 см⁻¹, характерные для исходных солей Iв—в, IIIa, IIIв, VIa, VIб. В спектрах солей IIa—в

Характеристики исходных (Ia—в, IIIa—в, VIa—г) и циклических (IIa—в, IVa,в, VIIa,б) солей

Соединение	Брутто-формула	$T_{пл}, ^\circ C$ (из этанола)	ИК спектр, cm^{-1}	УФ спектр, λ_{max} , нм ($lg \epsilon$)	Соединение*	$T_{пл}, ^\circ C$ (из абс. этанола)	R_f^{*2}	ИК спектр, cm^{-1}	УФ спектр, λ_{max} , нм ($lg \epsilon$)	Выход, %
Ia	$C_{14}H_{20}BrN$	146...147	1630, 2145, 2235	208 (4,42), 228 (4,26)	IIa	204...205	0,48	750, 760, 860, 1500, 1580, 3060	245 (2,74), 275 (2,78), 285 (2,77)	70
IIб	$C_{16}H_{24}BrN^{*3}$		1635, 2140, 2240	210 (4,43), 225 (4,52)	IIб ^{*3}		0,53	750, 770, 870, 1570, 1590, 3010	242 (2,73), 273 (2,76), 285 (2,77)	72
IIIв	$C_{17}H_{24}BrN^{*3}$		1640, 2120, 2230	208 (4,96), 228 (4,26)	IIIв	320...321	0,41	740, 750, 855, 1580, 1600, 3070	245 (2,71), 275 (2,78), 285 (2,77)	75
IIa	$C_{20}H_{24}BrN$	141...142	630, 760, 1570, 1590, 1630, 2240	226 (4,90), 242 (4,45), 278 (3,67), 305 (2,86), 320 (2,68)	IVa	224...245	0,52	750, 870, 1510, 1600, 1630	273 (3,60), 282 (3,78), 294 (3,72)	45
IIIб	$C_{22}H_{28}BrN^{*3}$		735, 770, 1590, 1600, 1630, 2235	228 (4,91), 245 (4,47), 280 (3,68), 303 (2,82), 315 (2,69)						
IIIв	$C_{23}H_{28}BrN$	145...146	690, 730, 765, 1510, 1540, 1590, 1630, 2240	208 (4,96), 232 (5,56), 272 (4,56), 283 (4,54), 295 (4,51)	IVв	325...326	0,47	760, 870, 1505, 1605, 1640	275 (3,90), 282 (3,96), 295 (3,90)	62
VIa	$C_{20}H_{20}BrN$	132...134	710, 760, 790, 905, 980, 1590, 1620, 2220	208 (4,75), 225 (4,57), 290 (3,78); 303 (3,90), 315 (3,60)	VIIa	270...272	0,41	730, 760, 810, 870, 910, 1600, 1625	222 (5,42), 253 (5,20), 302 (4,64), 310 (4,62), 345 (2,78), 353 (2,72)	31
VIб	$C_{21}H_{22}BrN$	102...103	735, 780, 890, 1310, 1580, 1620, 2230, 3010, 3070	228 (4,66), 290 (2,77), 300 (2,95), 315 (2,78)	VIIб	285	0,37	730, 760, 810, 870, 905, 1510, 1590, 1605, 1630	217 (4,83), 260 (4,98), 305 (4,28), 318 (2,62), 335 (2,69), 350 (2,63)	37
VIв	$C_{23}H_{26}BrN$	109...110	690, 760, 1590, 1630, 2240	208 (4,75), 226 (4,55), 290 (3,78), 315 (2,77)						
VIг	$C_{24}H_{26}BrN$	104...105	730, 770, 880, 1500, 1625, 2220	208 (4,42), 225 (4,69), 293 (3,90), 303 (4,00), 320 (3,78)						

* Соединения Ia—в и IIa—в, IIIa,в, IVa,б и VIIa,б являются изомерами.

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

3 Соль гипроксична.

Элементный анализ соединений Ia—в, IIa—в, IIIa—в,
IVa,в, VIa—г, VIIa,б

Соединение	Брутто-формула	Найдено, %		Вычислено, %	
		N	Br	N	Br
Ia	C ₁₄ H ₂₀ BrN	5,17	28,62	4,96	28,37
Iб	C ₁₆ H ₂₄ BrN	4,78	26,11	4,52	25,81
Iв	C ₁₇ H ₂₄ BrN	4,17	25,03	4,35	24,84
IIa	C ₁₄ H ₂₀ BrN	4,75	28,93	4,96	28,37
IIб	C ₁₆ H ₂₄ BrN	4,28	26,45	4,52	25,81
IIв	C ₁₇ H ₂₄ BrN	4,53	24,49	4,35	24,84
IIIa	C ₂₀ H ₂₄ BrN	3,84	22,81	3,91	22,34
IIIб	C ₂₂ H ₂₈ BrN	3,78	20,53	3,61	20,72
IIIв	C ₂₃ H ₂₈ BrN	3,98	20,34	3,51	20,10
IVa	C ₂₀ H ₂₄ BrN	3,75	22,03	3,91	22,31
IVв	C ₂₃ H ₂₈ BrN	3,75	20,35	3,51	20,10
VIa	C ₂₀ H ₂₀ BrN	4,15	22,56	3,95	22,31
VIб	C ₂₁ H ₂₂ BrN	3,65	21,92	3,82	21,73
VIв	C ₂₃ H ₂₆ BrN	3,72	21,85	3,53	22,20
VIг	C ₂₄ H ₂₆ BrN	3,62	19,98	3,43	19,60
VIIa	C ₂₀ H ₂₀ BrN	4,11	22,55	3,95	22,31
VIIб	C ₂₁ H ₂₂ BrN	3,68	21,95	3,82	21,73

отсутствуют также полосы поглощения монозамещенной $C \equiv C$ при 2120...2140 и двойной связи циклогексенильной группы при 1630 см^{-1} , характерные для солей Ia—в. Обнаружены полосы поглощения 1,2- и пентазамещенных бензольных колец при 750...760 и 870 см^{-1} соответственно. В ИК спектрах солей IIa—в и VIIa, VIIб обнаружены также полосы поглощения 1,2,4,5- и 1,2,3,4-замещенных бензольных колец при 850...870 и 810 см^{-1} .

По данным УФ спектров, сопряжение двойной связи циклогексенильного фрагмента с ацетиленовым в молекуле солей Ia—в, как и следовало ожидать [7, 8], приводит к смещению полосы перехода $\pi \rightarrow \pi^*$ в длинноволновую область — 208, 228 нм и увеличению значения логарифмов молярных коэффициентов экстинкции (см. табл. 1). Наличие циклоалкильной группы в молекулах циклических солей IIa—в приводит к незначительному смещению полос бензольного поглощения в длинноволновую область спектра — 245...285 нм и к увеличению их интенсивности.

Сочетание тройной связи с бензольным кольцом в солях IIIa,в, как и следовало ожидать, приводит к увеличению значения логарифмов молярных коэффициентов экстинкции полос поглощения и их смещению в длинноволновую область спектра (см. табл. 1) [7, 8]. В УФ спектрах циклических солей IVa,в, в структурах которых двойная связь циклогексенильного кольца сопряжена с нафталиновым, наблюдается bathochrome смещение α, β -полос в длинноволновую область. Несмотря на то, что β -полоса смещена сильнее, чем α -полоса, последняя является еще наиболее длинноволновой.

В УФ спектрах исходных VIa,б и циклических солей VIIa,б также имеется три типа полос поглощения α, β . Для солей VIIa,б α -полоса самая длинноволновая и, как у всех фенантронов, сохраняется соотношение $\lambda_{\alpha} > \lambda_{\beta} > \lambda_{\gamma}$ (см. табл. 1), и полосы поглощения имеют меньшие значения логарифмов молярных коэффициентов экстинкции, чем таковые исходных солей той же степени сложности. Сочетание фенантронового цикла с алкенильной группой в молекулах солей VIIa,б приводит к некоторому увеличению значения логарифмов молярных коэффициентов экстинкции интенсивных полос поглощения (см. табл. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20. Образцы готовили в виде таблеток с КВг или в вазелиновом масле. УФ спектры получены в этаноле на приборе Specord UV-vis. ТСХ выполнена на пластинках Silufol UV-254 в системе *n*-бутанол—этанол—вода—уксусная кислота (8 : 2 : 3 : 1), проявление парами йода.

Исходные соли Ia—в, IIIa—в получают взаимодействием диалкил(3- Δ' -циклогексенилпропаргил)аминов [9] с бромистым пропаргилом или 3-фенилпропаргилом, а соли VIa—г — взаимодействием диалкил(3- α -нафтилпропаргил)аминов [5, 10] с 3-алкенилпропаргилбромидами в абсолютном эфире. При необходимости добавляют ацетонитрил. Соли получают почти с количественными выходами. Физико-химические характеристики исходных Ia—в, IIIa—в, VIa—г и циклических IIa—в, IVa, IVв, VIIa,б солей приведены в табл. 1.

Данные элементных анализов указанных солей на N и Br соответствуют вычисленным.

Общая методика циклизации солей Ia—в. К гомогенному раствору 7,7...15 ммоль исходной соли в 4...6 мл воды добавляют 0,8...1,5 мл 2 н раствора КОН (молярное соотношение соль—основание 5 : 1). После добавления раствора щелочи наблюдается умеренное саморазогревание. Смесь нагревают 2 ч. при 70...75 °С. Затем реакционную смесь подкисляют бромистоводородной кислотой и отгоняют воду досуха. Абсолютным этанолом экстрагируют органическую соль. Эфирным осаждением из спиртового раствора выделяют соли IIa—в (см. табл. 1).

Общая методика циклизации солей IIIa—в. Синтез аналогичен предыдущему, лишь с той разницей, что для полного растворения 6,6 ммоль испытуемой соли необходимо прибавить 6 мл воды и 1...2 мл этанола. В случае циклизации солей IIIa,в из реакционной смеси при стоянии при комнатной температуре оседают соли IVa,в, которые выделяют фильтрованием (см. табл. 1). После обычной обработки маточного раствора, по данным ТСХ, остаток состоит из двух изомерных солей с преобладанием IVa или IVв, однако разделить их дробной перекристаллизацией невозможно. В случае же соли IIIб из смеси двух изомерных солей в чистом виде не удалось выделить ни одну из них.

Общая методика циклизации солей VIa—г. К гомогенному раствору 6...10 ммоль исходной соли в 5...7 мл воды добавляют 0,6...1 мл 2 н. раствора КОН (молярное соотношение соль—основание 5 : 1). Наблюдается умеренное саморазогревание. Смесь нагревают 1 ч при 70...80 °С. На следующий день фильтрованием выделяют циклические продукты VIIa,б (см. табл. 1). Маточные растворы подвергают обычной обработке. Из остатка дробной перекристаллизацией в чистом виде не удалось выделить ни один из изомерных циклических продуктов.

При циклизации солей VIв и VIг, по данным ТСХ, изомерные циклические продукты получают почти с равными выходами, однако отделить их друг от друга не удалось.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карпетян В. Е., Кочарян С. Т., Бабаян А. Т. // ЖОрХ. — В печати.
2. Бабаян А. Т., Чухаджян Э. О., Бабаян Г. Т. // ЖОрХ. — 1970. — Т. 6. — С. 1161.
3. Бабаян А. Т., Чухаджян Э. О., Манасян Л. А. // Арм. хим. журн. — 1978. — Т. 31. — С. 489.
4. Бабаян А. Т., Чухаджян Э. О., Чухаджян Эл. О., Габриелян Г. Л. // Арм. хим. журн. — 1976. — Т. 29. — С. 173.
5. Бабаян А. Т., Чухаджян Э. О., Чухаджян Эл. О., Габриелян Г. Л., Андрианов В. Г., Карпетян А. А., Стручков Ю. Т. // Арм. хим. журн. — 1979. — Т. 32. — С. 881.
6. Бабаян А. Т., Чухаджян Э. О., Шахатуни К. Г., Линдемман С. В., Стручков Ю. Т. // Арм. хим. журн. — 1985. — Т. 37. — С. 44.
7. Казизына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектропии в органической химии. — М.: Изд-во МГУ, 1979. — С. 33.
8. Штерн Э., Тильмонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. — М.: Мир, 1974. — С. 149.
9. Бабаян А. Т., Тагмазян К. Ц., Бабаян Г. Т., Оганесян А. Т. // ЖОрХ. — 1968. — Т. 4. — С. 1323.
10. Чухаджян Э. О., Чухаджян Эл. О., Шахатуни К. Г., Бабаян А. Т. // ХГС. — 1989. — № 5. — С. 615.