

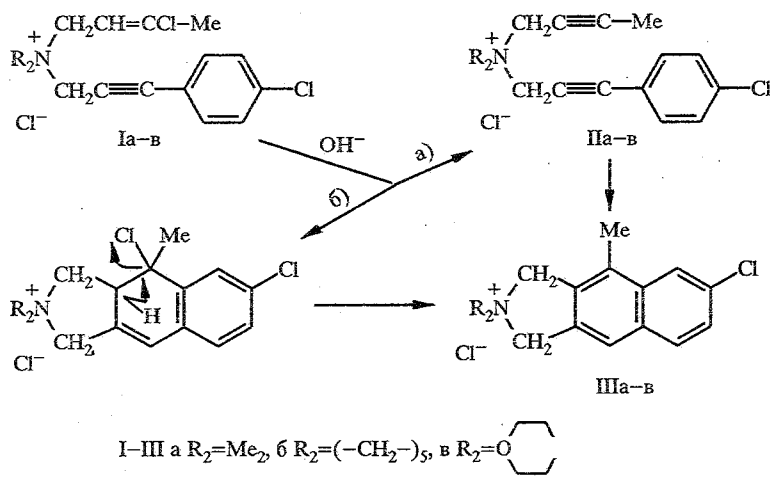
Э. О. Чухаджян, А. В. Атомян, Н. Т. Геворкян,
Эл. О. Чухаджян, Ф. С. Киноян, А. Т. Бабаян

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ
 ДИАЛКИЛ(3-ХЛОРБУТЕН-2-ИЛ) (3-*n*-ХЛОРФЕНИЛПРОПАРГИЛ)-
 АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ.
 СИНТЕЗ ХЛОРИСТЫХ СОЛЕЙ
 2,2-ДИАЛКИЛ-4-МЕТИЛ-6-ХЛОРБЕНЗ[ДИЗОИНДОЛИНИЯ]*

Диалкил(3-хлорбутен-2-ил) (3-*n*-хлорфенилпропаргил) аммониевые соли в водно-щелочной среде подвергаются дегидрохлорированию-циклизации с образованием конденсированных аналогов изоиндолиниевых солей.

Ранее было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие 3-хлорбутен-2-ильную группу наряду с 3- α -нафтилпропаргильной группой, в водно-щелочной среде подвергаются дегидрохлорированию-циклизации [2]. Настоящая работа посвящена изучению поведения хлористых солей диалкил(3-хлорбутен-2-ил) (3-*n*-хлорфенилпропаргил) аммония (Ia—в) по отношению к водной щелочи.

Как видно из схемы, для образования продуктов циклизации IIIa—в имеются два пути (а и б), отличающиеся очередностью стадий циклизации и дегидрохлорирования. Согласно пути (а), исходные соли сначала дегидрохлорируются, затем продукты дегидрохлорирования (IIa—в) подвергаются циклизации; согласно же пути (б), циклизация предшествует дегидрохлорированию.



С целью выяснения последовательности названных реакций изучено взаимодействие солей Ia—в с 1,5 г-экв водной щелочи при комнатной температуре.

* Сообщение 224 серии «Исследования в области аминов и аммониевых соединений», сообщение 223 см. [1].

Результаты взаимодействия солей Ia—в с 1,5 г-экв водной щелочи при комнатной температуре

Соединение	Брутто-формула	$T_{пл}, ^\circ C$	Продолжительность стояния, ч	Кол-во обр. ионного галогена, %	Выход смеси Па—в и Ша—в, %	ИК спектр, $см^{-1}$
Ia	$C_{15}H_{18}NCl_3$	91	24	27	60	825, 840, 875, 1550, 1570, 1605, 2255...2265
			48	40		
			72	53		
			96	53		
			168	65		
			3	32*		
			21	58		
48	82					
Iб	$C_{18}H_{22}NCl_3$	134	2	37	69	825, 840, 875, 1510, 1605, 2245, 3060
			24	63		
			96	73		
			120	87		
Iв	$C_{17}H_{20}NCl_3O$	152	2	62	72	825, 830, 875, 1505, 1600, 2245, 3060
			4	75		
			24	87		

Соотношение соль—КОН 1 : 1,7.

Из данных таблицы видно, что в вышеуказанных условиях 0,65, 0,87, 0,87 г-атом галогена на г-моль взятой соли соответственно переходит в ионное состояние и в результате образуется смесь продуктов дегидрохлорирования — диалкил(бутин-2-ил) (3-*n*-хлорфенилпропаргил)аммониевые соли (IIa—в) и циклизации — 2,2-диалкил-4-метил-6-хлорбенз [*f*]изоиндолиновые соли (IIIa—в) с общими выходами 60, 69, 72% соответственно. По данным ТСХ и ИК спектрального анализа, в смеси преобладают соли IIa—в, не успевшие подвергнуться циклизации. На примере соли Iв показано, что при стоянии реакционной смеси в водно-щелочной среде в течение пяти суток соль Iв полностью подвергается циклизации.

Следует отметить, что в смеси солей IIa и IIIa в ничтожном количестве присутствует также соль Ia. Показано, что при взаимодействии соли Ia с 1,7 г-экв водной щелочи при комнатной температуре скорость образования ионного галогена увеличивается (см. табл. 1) и в смеси солей IIa и IIIa отсутствуют даже следы исходной соли Ia.

Нагреванием солей Ia—в при температуре 40...45 °C в течение двух часов образуется 0,86, 0,92, 0,95 г-атом ионного галогена на г-моль взятой соли и в этом случае также получается смесь солей IIa—в и IIIa—в с 63, 65, 73% общими выходами соответственно. Разделить их дробной перекристаллизацией не удалось. Добавлением к смеси солей IIa—в и IIIa—в 0,2 г-экв водной щелочи и при выдерживании реакционной смеси при комнатной температуре в течение суток с последующим нагреванием ее при 70...75 °C (2...2,5 ч) соли IIa—в полностью циклизуются. При нагревании солей Ia—в с 1,5 г-экв водной щелочи в течение 2 ч при 80...85 °C продукты IIIa—в получают в чистом виде с выходом 65...66%.

Как при комнатной температуре, так и при нагревании до 40...45 °C и 80...85 °C солей Ia—в в водно-щелочной среде образуются продукты нуклеофильного отщепления — диалкил(3-*n*-хлорфенилпропаргил)амины [3] с выходами 10...13 и 20...25% соответственно. Винилацетилен и хлоропрен обнаружены качественно.

Таким образом, на основании полученных данных установлено, что дегидрохлорирование солей Ia—в в водно-щелочной среде предшествует циклизации.

В ИК спектрах смеси солей (IIa—в и IIIa—в) отсутствуют полосы поглощения трехзамещенной связи C=C при 960, 1670, 3060 см⁻¹, характерные для солей Ia—в, обнаружены полосы поглощения двузамещенной связи C=C при 2255...2265 см⁻¹, *n*-замещенного кольца при 840 см⁻¹, характерные для солей IIa—в, а также полосы поглощения 1,2,4- и пентазамещенного бензольного кольца при 825 и 875 см⁻¹ соответственно, характерные для солей IIIa—в, и полосы поглощения ароматического кольца при 1505, 1605, 3025 см⁻¹.

В ИК спектрах циклических солей IIIa—в отсутствуют полосы поглощения двузамещенной связи C=C при 2235...2365 см⁻¹, характерные для исходных солей Ia—в и солей IIa—в. Обнаружены полосы поглощения 1,2,4-замещенного и пентазамещенных бензольных колец при 825 и 875 см⁻¹ соответственно, а также ароматического кольца при 1505, 1605, 3025 см⁻¹.

В УФ спектрах солей Ia—в и IIIa—в имеются три типа полос поглощения α , ρ , и β , различающихся по интенсивности и колебательной структуре. Как и следовало ожидать, наличие атома хлора и заместителя с тройной связью у бензольного кольца в солях Ia—в приводит к увеличению логарифмов молярных коэффициентов экстинкций полос поглощения и к смещению их в длинноволновую область спектра (см. табл. 2). В УФ спектрах солей IIIa—в вследствие наличия нафталиниевых цикла батохромно смещаются все полосы поглощения, при этом ρ -полоса смещается батохромно сильнее, чем α -полоса (см. табл. 2), и последняя еще является наиболее длинноволновой (300, 315, 330 нм) и имеет меньшие значения логарифмов молярных коэффициентов экстинкций — 3,84, 2,8, 2,7 соответственно. Отношение $\lambda\alpha/\lambda\rho$, как и у всех катаконденсированных углеводородов, почти постоянно и равно ~1,15 [4].

Т а б л и ц а 2

Результаты взаимодействия солей Ia—в с 1,5 г-экв водной щелочи при нагревании (2 ч при 80...85 °С)

Исходная соль	ИК спектр, см ⁻¹	УФ спектр, λ_{max} , нм, (lg ϵ)	Продукт циклизации, брутто-формула, $T_{\text{пл}}$, °С (R_f)	ИК спектр, см ⁻¹	УФ спектр, λ_{max} , нм, (lg ϵ)	% образования ионного галогена	Выход, %
Ia	830, 960, 1550, 1595, 1670, 2245, 3030	208 (4,66), 250 (4,64), 278 (3,04), 286 (2,84)	IIIa C ₁₅ H ₁₇ NCl ₂ (244...246) (0,45)	825, 875, 1505, 1605, 3025, 3065	235 (5,60), 265 (3,83), 278 (3,92), 285 (3,97), 300 (3,84), 315 (2,80), 330 (2,69)	95	65
Iб	840, 960, 1550, 1600, 1670, 2240, 3030	207 (4,70), 258 (4,68), 278 (3,34), 283 (3,0)	IIIб C ₁₈ H ₂₁ NCl ₂ (273...275) (0,3)	820, 870, 890, 1500, 1605, 3050	235 (5,56), 255 (3,82), 278 (3,93), 285 (3,98), 300 (3,84), 315 (2,90), 330 (2,78)	97	64
Iв	825, 1590, 1660, 1805, 2240, 3030, 3070	265 (3,83), 278 (3,92), 285 (3,98), 300 (3,84), 315 (2,80), 330 (2,69)	IIIв C ₁₇ H ₁₉ NCl ₂ O (294...296) (0,59)	825, 875, 1505, 1605, 3040, 3060	265 (3,83), 278 (3,92), 285 (3,98), 300 (3,85), 315 (2,80), 330 (2,69)	98	66

В 70-х годах А. Т. Бабаян с сотрудниками была проведена серия исследований с целью установления последовательности реакций циклизации и дегидрохлорирования солей аммония, содержащих 3-винил- и 3-фенилпропаргильную группу наряду с 3-хлорбутен-2-ильной группой [5, 6]. На основании данных, полученных при взаимодействии хлористых солей *цис*- и *транс*-диметил(3-хлорбутен-2-ил)(3-винилпропаргил)аммония с водной щелочью, авторы пришли к выводу, что 3-хлорбутен-2-ильная группа непосредственно вовлекается в циклизацию в качестве группы аллильного типа. Это соответствовало литературным данным, согласно которым циклизация солей с 3-алкенилпропаргильной группой независимо от характера β, γ -непредельной группы в условиях основного катализа протекает с саморазогреванием даже при комнатной температуре [7].

Высокий выход хлористого 2,2,4-триметилбенз[*f*]изоиндолина, полученного из соли *транс*-диметил(3-хлорбутен-2-ил)(3-фенилпропаргил)аммония, авторы приписывали условиям проведения процесса (молярное соотношение соль : КОН 1 : 3, длительное выдерживание при комнатной температуре, 72 ч и дополнительное нагревание при 38...40 °С 18 ч с последующим нагреванием на масляной бане), при которых, по мнению авторов, испытываемая соль циклизуется с непосредственным участием 3-хлорбутен-2-ильного фрагмента в качестве группы аллильного типа. Однако авторы не пытались выделить и идентифицировать промежуточную соль до нагревания на масляной бане, что создало бы возможность для установления реального пути образования циклической соли.

Кроме того, известно, что циклизация солей, содержащих 3-арилпропаргильную группу наряду с группой аллильного типа, в условиях основного катализа реализуется лишь нагреванием при 90...92 °С [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в таблетках с КВг или в вазелиновом масле, УФ спектры — 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.

Соли Ia—в количественно получают взаимодействием диалкил-3-*n*-хлорфенилпропаргиламинов с 1,3-дихлор-2-бутеном в ацетонитриле при нагревании до 90...92 °С в течение 2...3 ч для солей Ib, в, а в случае Ia реакция протекает с саморазогреванием. Соли Ia—в, продукты их циклизации Ша—в и соли Па—в описываются впервые. Физико-химические характеристики, относящиеся к вышеуказанным солям, приведены в табл. 1 и 2.

Данные элементного анализа отмеченных солей на Вг и N соответствуют вычисленным.

Общая методика взаимодействия солей Ia—в с 1,5 г-экв водной щелочи.

А (при комнатной температуре). К раствору 4 ммоль испытываемой соли Ia—в в 3...4 мл воды прибавляют 2,6 мл 2,3 н. раствора КОН (молярное соотношение соль : основание 1 : 1,5).

При стоянии при комнатной температуре в случае соли Ia в течение 72 ч, а в случае солей Ib и Iv — 24 ч образуется 0,65, 0,71 и 0,87 г-атом ионного галогена на г-моль взятой соли соответственно. Реакционную смесь экстрагируют эфиром. В эфирном экстракте титрованием обнаружено 10...14% амина.

Раствор подкисляют соляной кислотой и отгоняют растворитель досуха в вакууме. Абсолютным этанолом экстрагируют смесь солей Па—в и Ша—в, которые из спиртового раствора осаждают абсолютным эфиром. Эфирный экстракт промывают соляной кислотой. Подщелачиванием соляно-кислого раствора и экстрагированием эфиром выделяют диалкил-3-*n*-хлорфенилпропаргиламины [3]. Идентификация последних проведена хроматографированием с известными образцами.

Б (при нагревании при 80...85 °С). К раствору 4 ммоль исходной соли в 3...4 мл воды добавляют 2,6 мл 2,3 н. раствора едкого кали в молярном соотношении соль : щелочь 1 : 1,5 и раствор нагревают 2 ч при 80...85 °С. Титрованием установлено образование 0,95...0,98 г-атом ионного галогена на г-моль взятой соли. Затем водный раствор экстрагируют эфиром. В эфирном экстракте титрованием обнаружено наличие 20, 24, 28% амина соответственно. Раствор подкисляют соляной кислотой, отгоняют растворитель досуха в вакууме. Из остатка абсолютным этанолом экстрагируют 2,2-диалкил-4-метил-6-хлорбенз[*f*]изоиндолиновые соли (Ша—в). Последние выделя-

ют фильтрованием или эфирным осаждением спиртового раствора. Обычной обработкой эфирного экстракта получают диалкил (3-*n*-хлорфенилпропаргил) амины.

Взаимодействие смеси солей IIa—в и IIIa—в с каталитическим количеством водной щелочи при нагревании до 75...80 °С. К раствору 4,9 ммоль смеси солей IIa—в и IIIa—в в 3...4 мл воды прибавляют 0,43 мл 2,3 н. раствора КОН в молярном соотношении соль : щелочь 5 : 1 и нагревают 2...2,5 ч при 75...80 °С. Затем раствор экстрагируют эфиром. Обычной обработкой водного раствора (см. метод Б) выделяют циклические соли IIIa—в, которые не дают депрессии температуры плавления с солями, полученными при циклизации солей Ia—в в водно-щелочной среде при нагревании до 80...85 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорян Д. В., Геворкян А. Ш., Бабалян Л. А., Кочарян С. Т., Бабалян А. Т. // Арм. хим. журн. — 1994. — Т. 47. — С. 36.
2. Чухаджян Э. О., Чухаджян Эл. О., Шахатуни К. Г., Бабалян А. Т. // ХГС. — 1992. — № 4. — С. 495.
3. Бабалян А. Т., Чухаджян Э. О., Манасян Л. А. // Арм. хим. журн. — 1978. — Т. 31. — С. 489.
4. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектропии в органической химии. — М.; Изд-во МГУ, 1979. — С. 33.
5. Бабалян А. Т., Кочарян С. Т., Чобанян П. С., Азизян Т. А. // ДАН Арм. СССР. — 1970. — Т. 51. — С. 227.
6. Бабалян А. Т., Кочарян С. Т., Григорян Дж. В., Чобанян П. С. // ЖОрХ. — 1971. — Т. 7. — С. 2253.
7. Чухаджян Э. О. // ХГС. — 1993. — № 4. — С. 435.

Институт органической химии НАН РА,
Ереван 375094

Поступило в редакцию 10.12.94