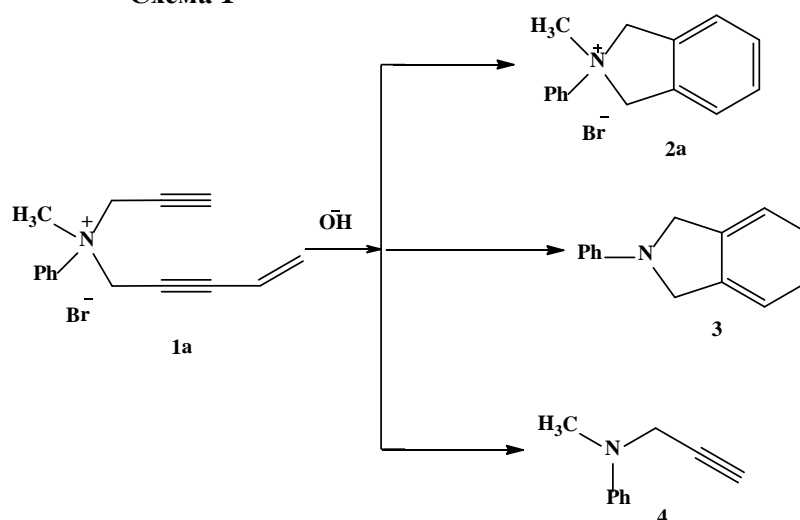


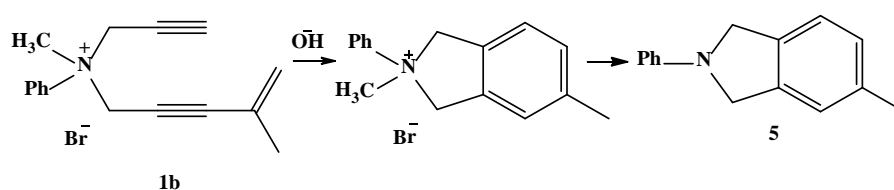
(табл.1) щелочи в молярном соотношении соль:щелочь 4:1 имеет место циклизация, и температура реакционной смеси от 25-30°C с саморазогреванием быстро поднимается до 98-100°C. В качестве конечного продукта были получены бромистый 2-метил-2-фенилизоиндолий (**2a**) с 56%-ным выходом и 2-фенилизоиндолин (**3**) с 13%-ным выходом (табл.1), являющийся продуктом нуклеофильного отщепления N-метильной группы соли **2a**. Был получен также метилфенил(проп-2-инил)амин (**4**) с 14%-ным выходом (схема 1).

Схема 1



Показано, что 3-изопропенилпроп-2-инильный аналог (**1b**) (табл.1) в молярном соотношении соль:щелочь 1:0.7 также подвергается циклизации с бурным саморазогреванием, однако в качестве конечного продукта был получен лишь продукт нуклеофильного отщепления N-метильной группы – 2-фенил-5-метилизоиндолин (**5**) с 65%-ным выходом (табл.1) (схема 2).

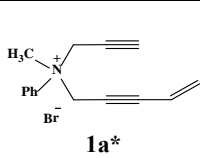
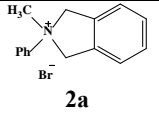
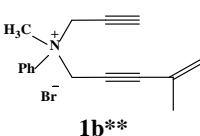
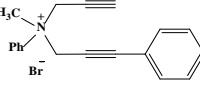
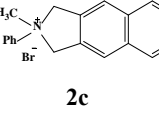
Схема 2



Циклизация бромистого метилфенил(проп-2-инил)(3-фенилпроп-2-инил)аммония (**1c**) в вышеуказанных условиях, аналогично диалкиламмониевым солям [2], также протекает с саморазогреванием, однако для полного растворения исходной соли смесь нагревается до 55°C, затем добавляется щелочь. В качестве конечного продукта образуется бромистый 2-метил-2-фенилбензо[*f*]изоиндолий (**2c**) с 88%-ным выходом (схема 3).

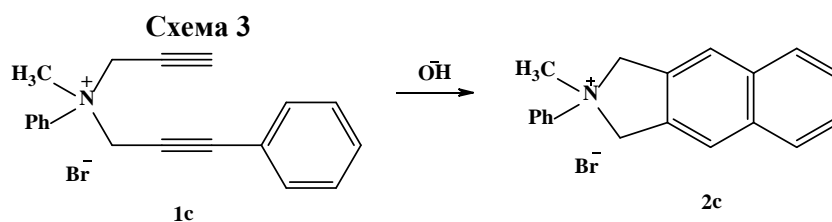
Результаты катализируемой основанием циклизации солей 1a-c

Таблица 1

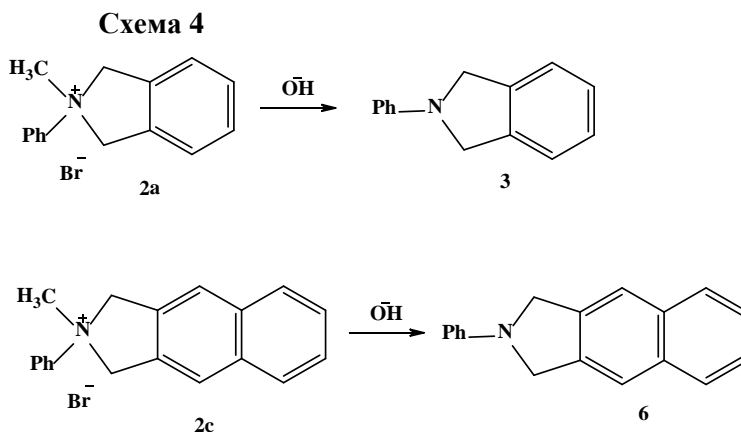
Соль	Т _{пл.} , °С	Области поглощений		Продукт циклизации	Т _{пл.} , °С	Вых., %	Области поглощений	
		ИК спектр, ν, см ⁻¹	УФ спектр, λ _{max} , нм				ИК спектр, ν, см ⁻¹	УФ спектр, λ _{max} , нм
 <p>1a*</p>	105-107 гигр.	690,720 (монозам. бенз. кольцо); 920, 960, 3080 (монозам. винил. гр.); 2120 (монозам. ацетил. связь); 2240 (двузам. ацетил. связь); 1600, 3020, 3040, 3070 (аромат. кольцо)	208, 225, 238, 245	 <p>2a</p>	181-182	56	690, 720, 780 (моно- и о-зам. бенз. кольцо); 1590, 3030 (аромат. кольцо)	УФ спектр: 208, 258, 268, 275, 280
 <p>1b**</p>	110-112	690, 720 (монозам. бенз. кольцо); 890 (монозам. винил. гр.); 2130 (монозам. ацетил. связь); 2240 (двузам. ацетил. связь); 1590, 3030 (аромат. кольцо)	230, 278, 288	-				
 <p>1c</p>	118-120	730, 770 (монозам. бенз. кольцо); 2120 (монозам. ацетил. связь); 2240 (двузам. ацетил. связь); 1590, 3040 (аромат. кольцо)	208, 249, 260	 <p>2c</p>	227-228	88	730, 780, 880 (моно- и о-зам. бенз. кольцо); 860 (1,2,4,5-зам бенз. кольцо), 1590, 3030 (аромат. кольцо)	208, 230, 260, 268, 278

Примечание к табл. 1. *При циклизации соли I анаряду с циклической солью 2a получается также 2-фенилизоиндолин (3) с 13 %-ным выходом ($T_{пл}$ 118-120°C), который является продуктом нуклеофильного отщепления N-метильной группы и не дает депрессии температуры плавления с амином, полученным при водно-щелочном расщеплении соли 2a.

**В случае соли 1b был получен лишь 2-фенил-5-метилизоиндолин (5) с 65 % выходом, являющийся продуктом нуклеофильного отщепления N-метильной группы. ИК спектр; ν , $см^{-1}$: 700,780(монозам.бенз.кольцо); 875(1,2,4); 1600,3030(аромат.кольцо). УФ спектр; λ_{max} , нм: 208,250,265



Установлено, что бромистые 2-метил-2-фенилизоиндолиний (2a) и 2-метил-2-фенилбензо[*f*]изоиндолиний (2c), в отличие от диметильного аналога [2], расщепление которого реализуется лишь под действием этилата натрия в среде абсолютного этанола, подвергаются расщеплению в присутствии двукратного мольного количества водной щелочи на моль исходной соли при нагревании до 110-120°C. В результате получают 2-фенилизоиндолин (3) и 2-фенилбензо[*f*]изоиндолин (6) с 82- и 75%-ными выходами соответственно (табл.2), являющиеся продуктами нуклеофильного отщепления N-метильной группы солей 2a и 2c (схема 4).



Известно, что бромистый диметил (аллил)(3-фенилпроп-2-инил) аммоний в присутствии 0.2 моль щелочи на моль исходной соли при нагревании в течение 2-3 ч подвергается циклизации на 70% и перегруппировке-расщеплению на 10-15% [7]. Установлено, что бромистый метилфенил(аллил)(3-фенилпроп-2-инил)аммоний (7) в вышеуказанных условиях почти не подвергается изменению, лишь при ступенчатом добавлении двукратного мольного количества водной щелочи на моль исходной соли и при нагревании реакционной смеси при 90-92°C в

течение 3-4 ч подвергается перегруппировке-расщеплению (35%) (гидразон плавится при 170⁰С и не дает депрессии температуры плавления с известным образцом) [7] – путь **A**, стивенсовской перегруппировке (27%) – путь **B** и нуклеофильному отщеплению аллильной группы (17%) – путь **C**. Циклизация, приводящая к образованию бромистого 2-метил-2-фенил-3а, 4-дигидробензо[*f*]изоиндолия (**10**) (Т_{пл} 205-207⁰С) имеет место лишь на 10% (путь **D**) (схема 5). Строение продукта **10** установлено ИК и УФ спектральными методами. ИК спектр; ν, см⁻¹: 690, 720, 770 (моно- и о-замещ. бенз. кольцо); 1600, 3040 (аромат. кольцо). УФ спектр; λ_{max}, нм: 220, 255, 265.

Таблица 2
Результаты водно-щелочного расщепления солей **2a** и **2c**

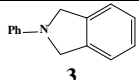
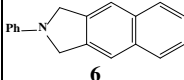
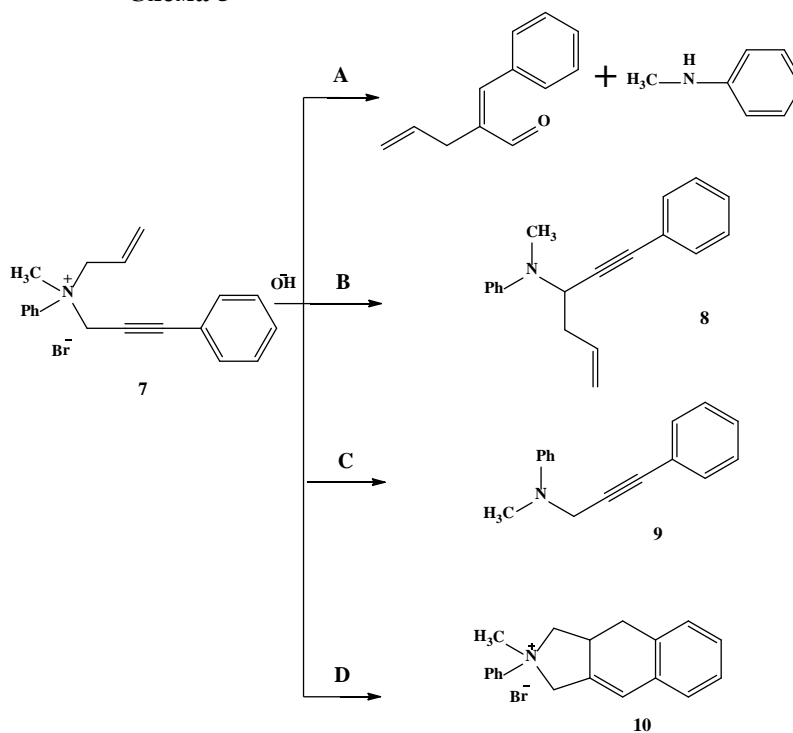
Амины	Т _{пл} , °С	Выход, %	Области поглощений	
			ИК спектр, ν, см ⁻¹	УФ спектр, λ _{max} , нм
 3	118-120	82	690,700,720(моно- и о-зам. бенз.кольцо); 1590, 3030 (аромат.кольцо)	208,255,258,265
 6	При 240 °С имеет место обугливание, растворяется только в метиленхлориде	75	680,700,720(моно- и о-зам. бенз.кольцо); 850 (1,2,4,5-зам бенз. кольцо); 1600,3020, 3050 (аромат.кольцо)	220,255,265,280

Схема 5

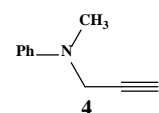
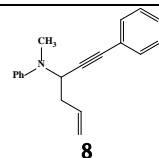
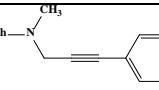


Наличие вышеуказанных аминов в смеси, полученных в условиях водно-щелочного расщепления соли **7**, установлено ИК спектральными методами, а процентное содержание аминов в смеси – при помощи колоночной хроматографии.

Следует отметить, что соль **7** в условиях стивенсовской перегруппировки (порошкообразное КОН с добавлением нескольких капель CH_3OH), аналогично бромистому диалкил(аллил)(3-фенилпроп-2-инил)аммоний [8], с легкостью подвергается стивенсовской перегруппировке с образованием метилфенил[(1-аллил)3-фенилпроп-2-инил]амина (**8**) (табл.3) (схема 5).

Таблица 3

Физико-химические параметры аминов **4**, **8**, **11**

Амины	$T_{\text{кип.}}$ $^{\circ}\text{C}/\text{мм.рт.ст}$	$T_{\text{пл. пик.}}$ $^{\circ}\text{C}$	n_D^{20}	Выход, %	Области поглощения ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$
 4	85-87/4-5	-	1,5650	45	690, 720 (монозам. бенз. кольцо) 1590, 3030, (аромат. кольцо) 2120 (монозам. ацетилен.связь)
 8	160/4-3	105-107	1,6020	75	700, 720 (монозам.бенз. кольцо) 920, 960, 3080 (монозам. винил. гр.), 1600, 3020, (аромат.кольцо)
 11	155/0.2	113-115	медообр.	40	680, 700, 720 (монозам. бенз. кольцо) 1600, 3030 (аромат. кольцо)

Исходные соли **1a-c** были получены алкилированием метилфенил(проп-2-инил)амин (**4**) (табл. 3) 3-винил-, 3-изопропенилпроп-2-инил или 3-фенилпроп-2-инил бромидом [9, 10]. Амин **4**, который был получен при циклизации соли **1a** в условиях основного катализа, синтезирован алкилированием метилфениламина проп-2-инил бромидом. Исходная соль **7** была получена алкилированием метилфенил(3-фенилпроп-2-инил)амин (**11**) (табл. 3) аллилбромидом. Метилфенил(3-фенилпроп-2-инил)амин был синтезирован по известной методике [11].

На основании проведенных исследований разработан доступный способ получения потенциально биоактивных бромистых 2-метил-2-фенилизоиндолина, -бензо[f]изоиндолина и 2-фенилизоиндолина, -5-метилизоиндолина, -бензо[f]изоиндолина – соединений, синтез которых другими химическими способами трудно осуществить. Структуры исходных аминов, испытываемых солей, а также продуктов циклизации и цик-

лизации-расщепления установлены ИК и УФ спектральными методами, а чистота – элементным анализом.

Институт органической химии научно-технологического центра органической и фармацевтической химии НАН РА,
e-mail: hasulik4@mail.ru

А. Р. Геворгян

Поведение бромидов метилфенил(проп-2-инил)(3-алкенил- или 3-арилпроп-2-инил)-, -аллил(3-фенилпроп-2-инил) аммония по отношению к водной щелочи и водно-щелочное расщепление бромидов 2-метил-2-фенилизоиндолина и -бензо[*f*]изоиндолина

Показано, что при циклизации бромистого метилфенил(проп-2-инил)(3-винилпроп-2-инил)аммония в условиях основного катализа наряду с циклизацией имеет место также нуклеофильное отщепление N-метильной группы циклического продукта. В случае 3-изопропенилпроп-2-инильного аналога в качестве конечного продукта получается исключительно 2-фенил-5-метилизиндолин. Установлено, что бромистый метилфенил(проп-2-инил)(3-фенилпроп-2-инил)аммоний в условиях основного катализа подвергается лишь внутримолекулярной циклизации. Между тем аллильный аналог в вышеуказанных условиях почти не подвергается изменению. Лишь при ступенчатом добавлении двукратного мольного количества водной щелочи к водному раствору соли циклизация имеет место всего на 10%. Установлено также, что в условиях стивенсовской перегруппировки фенильная группа у атома азота совершенно не влияет на перегруппировку.

Հ. Ռ. Գևորգյան

Մեթիլֆենիլ(պրոպ-2-ինիլ)3-ալկենիլ- կամ 3-արիլպրոպ-2-ինիլ)-, -ալիլ(3-ֆենիլպրոպ-2-ինիլ)ամոնիում բրոմիդների վարքը ջրային հիմքի պայմաններում և 2-մեթիլ-2-ֆենիլիզոինդոլինիում և -բենզո[*f*]իզոինդոլինիում բրոմիդների ջրա-հիմնային ճեղքումը

Հաստատվել է, որ հիմնային կատալիզի պայմաններում մեթիլֆենիլ(պրոպ-2-ինիլ)(3-վինիլպրոպ-2-ինիլ)ամոնիում բրոմիդի ցիկլացման ժամանակ ցիկլացման հետ մեկտեղ տեղի է ունենում նաև ցիկլիկ աղից N-մեթիլ խմբի նուկլեոֆիլ պոկում: 3-իզոպրոպիլպրոպ-2-ինիլ նմանակի դեպքում որպես ռեակցիայի վերջնական արգասիք ստացվում է 2-ֆենիլ-5-մեթիլ իզոինդոլին: Հաստատվել է, որ մեթիլֆենիլ (պրոպ-2-ինիլ) (3-ֆենիլպրոպ-2-ինիլ)ամոնիում բրոմիդը հիմնային կատալիզի պայմաններում ենթարկվում է միայն ներմոլեկուլային ցիկլացման: Մինչդեռ ալիլային նմանակը վերոհիշյալ պայմաններում գրեթե փոփոխության չի ենթարկվում: Միայն աղի ջրային լուծույթի վրա կրկնակի մոլյար քանակությամբ հիմքի աստիճանական ավելացման դեպքում ցիկլացումն ընթանում է ընդամենը 10%-ով: Հաստատվել է նաև, որ ստիվենսյան

վերախմբավորման պայմաններում ազոտի մոտ կանգնած ֆենիլ խումբը բացառապես չի ազդում վերախմբավորման վրա:

H. R. Gevorgyan

Behavior of Methylphenyl(prop-2-ynyl)(3-alkenyl- or 3-arylprop-2-ynyl)-, -allyl(3-phenylprop-2-ynyl)ammonium Bromides in Relation to Water-Base Condition and Water-Base Cleavage of 2-methyl-2-phenylisindolinium and -benzo[f]isindolinium Bromides

For the first time it was established that cyclization of methylphenyl (prop-2-ynyl)(3-vinylprop-2-ynyl)ammonium bromide under the conditions of the base catalysis along with cyclization leads to the nucleophilic cleavage of the N-methyl group of the cyclic product. In the case of the 3-isopropenylprop-2-ynyl analog, only 2-phenyl-5-methylisindoline is obtained as the final product. It was established that methylphenyl(prop-2-ynyl)(3-phenylprop-2-ynyl) ammonium bromide under the conditions of the base catalysis undergoes only intramolecular cyclization. Meanwhile, the allyl analog in the above-mentioned conditions almost does not undergo changes. Only at step by step addition of double molar amount of water-base to water solution of salt the cyclization takes place for only 10%. It was also established that in the conditions of a Stevens's rearrangement the phenylic group at nitrogen atom exceptionally doesn't influence on rearrangement.

Литература

1. *Бабаян А. Т., Чухаджян Э. О., Бабаян Г. Т., Абрамян И. А.* - ДАН Арм. ССР. 1969. Т. 48. С. 54.
2. *Бабаян А. Т., Чухаджян Э. О., Бабаян Г. Т.* - ЖОрХ. 1970. Т.6. С. 1161.
3. *Чухаджян Э. О., Чухаджян Эл. О., Шахатуни К. Г., Бабаян А. Т.* - ХГС. 1991. Т. 6. С.759
4. *Бабаян А. Т., Чухаджян Э. О., Манасян Л. А.* - Арм. хим. ж. 1978. Т. 31. Р. 489.
5. *Чухаджян Э. О.* - ХГС. 1993. Т. 4. С. 435
6. *Чухаджян Э. О., Шахатуни К. Г., Чухаджян Эл. О.* - Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21. С. 247.
7. *Бабаян А. Т., Чухаджян Э. О., Бабаян Г. Т., Чухаджян Эл. О., Киноян Ф. С.* - Арм. хим. ж. 1970. Т. 23. С. 149.
8. *Бабаян А.Т., Ананян Э. С., Чухаджян Э. О.* - Арм. хим. ж. 1969. Т. 22. С. 894.
9. *Holleman.* - Ber. 1887. V. 20. P. 3081.
10. *Назаров И. Н., Верхолетова Г. П., Торгов И. В.* - ЖОХ. 1959. Т. 29. С. 3317.
11. *Бабаян А. Т., Чухаджян Э. О., Чухаджян Эл. О.* - ЖОрХ. 1973. Т. 3. С. 467.