УДК 547.61 + 547.333.4 + 547.712.2 + 547.61

СИНТЕЗ БРОМИДОВ 6-БРОМ-3а,4-ДИГИДРОБЕНЗО[*f*]-ИЗОИНДОЛИНИЯ И ИХ ВОДНО-ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ

© 2019 г. Э. О. Чухаджян, Л. В. Айрапетян*, А. С. Мкртчян, Э. О. Чухаджян, Г. А. Паносян

Институт органической химии научно-технологического центра органической и фармацевтической химии НАН Республики Армения, 0014, Армения, г. Ереван, пр. Азатутян 26
**e-mail: shhl@mail.ru*

Поступила в редакцию 15 марта 2018 г.
После доработки 10 мая 2019 г.
Принята к публикации 15 мая 2019 г.

Циклизация бромидов аллил[3-(4-бромфенил)проп-2-инил]аммония в условиях основного катализа, в отличие от пропаргильных аналогов, реализуется при нагревании реакционной смеси 90–92°C, в этих условиях наряду с циклизацией, которая является основным направлением, имеет место также перегруппировка–расщепление с образованием 1-аллил-*n*-бромкоричного альдегида. В ходе исследования выявлено благоприятное действие заместителей, находящихся у атома азота и брома в 4-ом положении ароматического кольца, на циклизацию и перегруппировку–расщепление.

Ключевые слова: 1-аллил-*n*-бромкоричный альдегид, бромиды аллил[3-(4-бромфенил)проп-2-инил]-аммония, бромиды 6-бром-3а,4-дигидробензо[*f*]изоиндолиния, водно-щелочное расщепление, изомерные 2-диалкиламинометил-3-метил-, 3-диалкиламинометил-2-метил-7-бромнафталины, катализируемая основанием внутримолекулярная циклизация, перегруппировка–расщепление.

DOI: 10.1134/S051474921908010X

Ранее было показано, что бромиды пропаргил[3-(4-бромфенил)проп-2-инил]аммония, за исключением диметильного аналога, в присутствии 0.2 моль щелочи на моль исходной соли при комнатной температуре саморазогреванием подвергаются циклизации, образуя с высокими выходами бромиды 6-бромбензо[*f*]изоиндолиния [1, 2].

Известно, что для циклизации солей аммония, содержащих группу аллильного типа наряду с различными 3-арилпроп-2-инильными фрагментами в присутствии 0.2 моль щелочи на моль исходной соли, необходимо нагревание реакционной смеси в течение 2 ч при 90–92°C [3–5], наряду с циклизацией, которая является основным направлением, имеет место также реакция перегруппировки–расщепления. Следует отметить, что в случае [3-(3-α-нафтил)проп-2-инильных] аналогов в вышеуказанных условиях имеет место лишь циклизация [6]. Недавно было установлено, что циклизация бромидов (3-фенилпроп-2-енил)(3-арилпроп-2-инил)аммония, в отличие от вышеуказанных солей [6] в условиях основного катализа реализуется при нагревании реакционной смеси при 40–45°C в течение 6–15 мин. В этих условиях гетерогенная система превращается гомогенную и сразу же имеет место циклизация с саморазогреванием [7, 8]. Циклические продукты получаются с высокими выходами.

На основании полученных данных можно сказать, что фенильная группа, находящаяся в третьем положении аллильного звена, благоприятно действует на циклизацию аналогично бис(3-фенилпроп-2-иниль)ным солям [9]. Наблюдаемое явление является единственным случаем в области, катализируемой основанием внутримолекулярной циклизации солей аммония, содержащих наряду с 3-арилпроп-2-инильной аллильную группу [3–6].

Полученные данные говорят в пользу механизма циклизации [10, 11], а также соответствуют литературным данным, согласно которым при диеновом синтезе имеет место нуклеофильное присоединение диена к диенофилу. Так как фенильная группа, находящаяся в третьем положении аллильного звена, по сравнению с

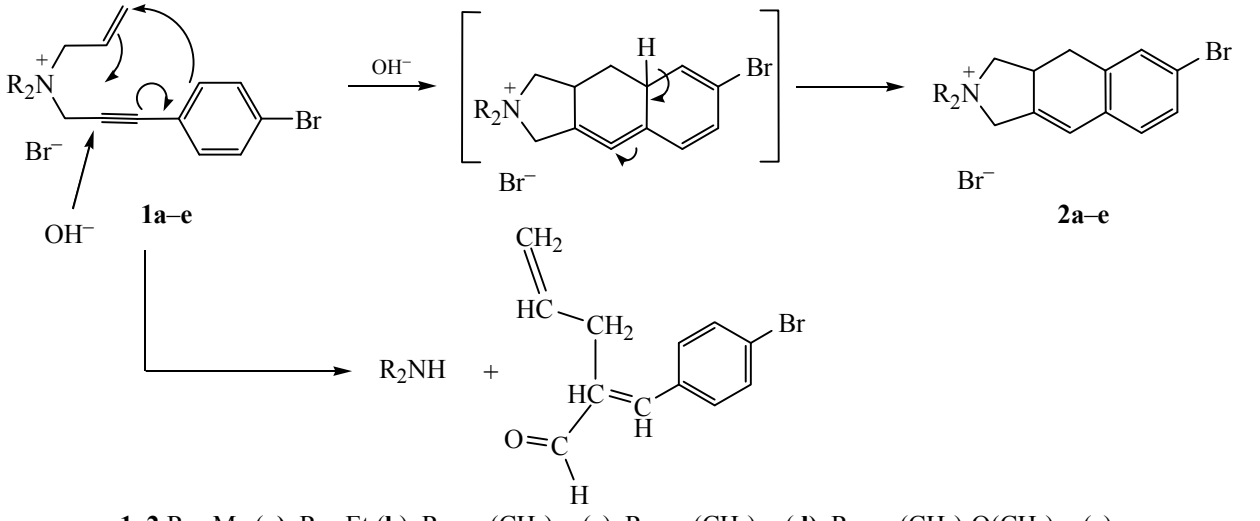
атомом водорода увеличивает положительный заряд диенофила, следовательно, облегчается процесс нуклеофильного присоединения диена к диенофилу.

С целью развития и расширения области катализируемой основанием внутримолекулярной циклизации, в данной работе нами планировалось изучить циклизацию бромидов аллил[3-(4-бромфенил)проп-2-инил]аммония. При удачном исходе можно было синтезировать потенциально биоактивные бромиды 6-бром-3а,4-дигидробензо[*f*]-изоиндолиния, соединения, синтез которых другими химическими методами трудно осуществить. В ходе исследования можно было выявить также влияние заместителей, находящихся у атома азота и в ароматическом кольце, на циклизацию и на перегруппировку–расщепление, и получить новые данные, утверждающие механизм внутримолекулярной циклизации. Для достижения вышеуказанной цели алкилированием диметил-, диэтил-, и пирролидиния, пиперидиния, морфолиния с бромистым аллилом в среде ацетонитрила были синтезированы испытуемые соли: бромиды диметил- **1a**, диэтилаллил[3-(4-бромфенил)проп-2-инил]аммония **1b**, -пирролидиния **1c**, -пиперидиния **1d** и -морфолиния **1e**. Циклизация солей **1a–e** реализуется согласно механизму циклизации [10, 11]. Так на основании ИК спектральных исследований, проведенных с целью установления механизма циклизации, ениновый фрагмент непосредственно вовлекается во внутримолекулярную циклизацию в качестве π^4-фрагмента [10], а щелочь является движущей силой циклизации [11].

Циклические продукты диметил- **2a**, диэтил-6-бром-3а,4-дигидробензо[*f*]изоиндолиния **2b**, 6-бром-3а,4-дигидробензо[*f*]пирролидиния **2c**, -пиперидиния **2d**, -морфолиния **2e** получаются с 70, 85, 80, 72, 71%-ми выходами соответственно.

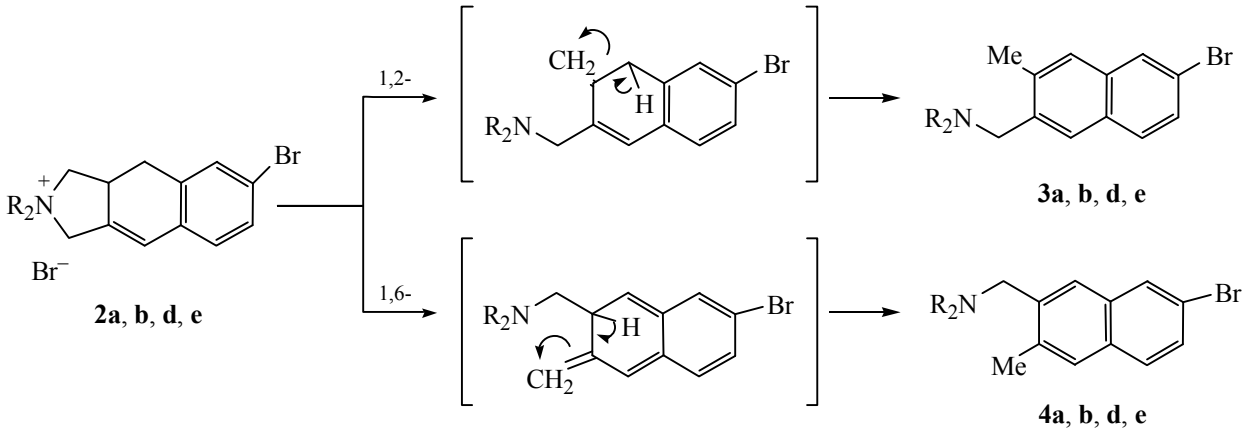
Наряду с циклизацией имеет место также реакция перегруппировки–расщепления, приводящая к формированию 1-аллил-*n*-бромкоричного альдегида, с 15, 20, 18, 20%-ми выходами соответственно. В случае соли **1b** продукт перегруппировки–расщепления получается лишь на 6%. То обстоятельство, что в случае соли **1b** циклический продукт получается с 85% выходом, а продукт перегруппировки–расщепления лишь на 6% говорит в пользу того, что этильные заместители у атома азота благоприятно действуют на циклизацию. Этот факт находится в согласии с механизмом циклизации [10, 11], а также с результатами кинетических исследований, проведенных с целью выявления механизма циклизации, согласно которым скорость циклизации соли **1b** намного превышает скорость циклизации других аналогов [12]. Следует отметить, что в случае пиперидиниевого аналога **1d** ступенчато прибавляется 0.3 моль щелочи на 1 моль исходной соли. Так как щелочь расходуется на перегруппировку–расщепление, поэтому часть исходной соли не успевает подвергаться циклизации. На основании выходов циклических продуктов можно сказать, что наличие алкильных заместителей у атома азота благоприятно действует на циклизацию [11] (схема 1). Сравнительно низкие выходы циклических продуктов, полученных при циклизации пипери-

Схема 1.



1, **2** R = Me (**a**), R = Et (**b**), $R_2 = –(CH_2)_4–$ (**c**), $R_2 = –(CH_2)_5–$ (**d**), $R_2 = –(CH_2)_2O(CH_2)_2–$ (**e**).

Схема 2.



3, **4**, R = Me (**a**), R = Et (**b**), R_2 = –$(CH_2)_5$– (**d**), R_2= –$(CH_2)_2O(CH_2)_2$– (**e**).

диниевого и морфолиниевого аналогов можно объяснить тем, что наличие атома брома благоприятно действует на перегруппировку–расщепление.

На основании проведенных исследований разработан доступный способ получения потенциально биоактивных бромидов 2,2-диалкил-6-бром-3а,4-дигидробензо[*f*]изоиндолиния, 6-бром-3а,4-дигидробензо[*f*]пирролидиния, -пиперидиния и 6-бром-3а,4-дигидро[спиробензо[*f*]изоиндолин]-2,4'-морфолиния.

Изучение водно-щелочного расщепления солей **2a**, **b**, **d**, **e** показало, что последние довольно гладко подвергаются водно-щелочному расщеплению по 1,2- и 1,6-направлениям, приводящее к образованию смеси изомерных 3-диалкиламинометил-2-метил- и 2-диалкиламинометил-3-метил-7-бромнафталинов с 57–60% общими выходами.

Согласно данным спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C соотношение изомерных аминов в смеси составляет **3a**:**4a** = 5.5:4.5; **3b**:**4b** = 4.4:5.6; **3d**:**4d** = 6:4; **3e**:**4e** = 6:4. Известно, что хлоргидраты, аналогичных диалкиламинометилнафталинов, обладают антиацетилхолиновой, антигистаминовой активностью, а также активностью подобной папавирину и атропину [13]. Не исключено, что полученные диалкиламинометилнафталины **3a**, **b**, **d**, **e** и **4a**, **b**, **d**, **e** могут обладать вышеуказанными активностями.

При установлении структуры [3-(4-бромфенилпроп-2-инил)]пирролидина, исходных солей **1a–e**, продуктов их циклизации **2a–e**, 1-аллил-*n*-бромкоричного альдегида и изомерных аминов **3a**, **b**, **d**, **e** и **4a**, **b**, **d**, **e** и для отнесения в спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C сигналов использованы методы ИК, ЯМР спектроскопии ^{1}H и ^{13}C. Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР применены методы двойного резонанса, а также двумерные корреляционные методы DEPT, HMQC, NOESY.

Таким образом, бромиды диалкилаллил[3-(4-бромфенил)проп-2-инил]аммония, -пирролидиния, -пиперидиния и -морфолиния в условиях основного катализа предпочтительно подвергаются циклизации с образованием бромидов 6-бром-3а,4-дигидробензо[*f*]изоиндолиния с высокими выходами, соединений, синтез которых другими химическими методами трудно осуществить. Наряду с циклизацией имеет место также перегруппировка–расщепление. Установлено, что вышеуказанные циклические соли довольно гладко подвергаются водно-щелочному расщеплению по направлениям 1,2- и 1,6-.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Specord 75 IR в $CHCl_3$. Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C записаны на спектрометре Varian Mercury 300 VX (300 и 75 МГц соответственно) в смеси DMSO-d_6–CCl_4, 1:3, внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ C, H, N проведён на компактном элементном анализаторе vario MICRO cube, 1371 анализ содержания ионов Br^- проводили методом Абрамяна и Саргсяна [14]. Температуры плавления определены на приборе VEB Wägetechnik Rapido Radebeul Betrieb des VEB Kombinat NAGEMA DDR. Чистоту циклических солей контролировали методом ТСХ на пластинах Sulifol UV-254, элюент

n-BuOH–EtOH–H_2O–AcOH, 10:2:1:5, проявление парами иода.

Исходные диалкил[3-(4-бромфенил)проп-2-инил]амины синтезированы согласно методике [2].

Неописанный ранее [3-(4-бромфенил)проп-2-инил]пирролидин получали взаимодействием 2.8 г (4 ммоль) пирролидин амина, 1.2 г (4 ммоль) параформа, 7 г (4 ммоль) *n*-бромфенилацетелена в 70 мл диоксана в присутствии 0.15 г диацетата меди и 0.2 г хлорида железа (III). Реакционную смесь выдерживали в течение 70 ч при 90–95°C. Затем реакционную смесь подкисляли 25% раствором соляной кислоты до кислой реакции и при пониженном давлении отгоняли растворитель. После этого смесь экстрагировали эфиром (2×60 мл) для выделения непрореагировавшего *n*-бромфенилацетилена. Затем остаток подщелачивали и экстрагировали эфиром (3×70 мл), эфирный экстракт высушиваюли $MgSO_4$. После отгонки эфира вакуумной перегонкой выделяли **[3-(4-бромфенилпроп-2-инил)]пирролидин**. Выход 5 г (47%), т.кип. 139–140°C (3–4 мм рт.ст.), т.пл. пикрата 172°C (EtOH). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2230 (дизамещенная ацетиленовая связь), 840–810 (*n*-замещенное бензольное кольцо). Спектр ЯМР ^{1}H (300.09 МГц, ДМСО-d_6 + CCl_4), δ, м.д. (*J*, Гц): 1.70–1.84 м (4H, β,β'-CH_2), 2.52–2.64 м (4H, α,α'-CH_2), 3.55 с (2H, CH_2–C≡C), 7.25–7.30 м (2H$_{аром}$), 7.42–7.46 м (2H$_{аром}$). Спектр ЯМР ^{13}C (75.47 МГц, ДМСО-d_6 + CCl_4), δ, м.д.: 23.3 (β-CH_2), 42.7 (<u>C</u>H$_2$–C≡C), 51.5 (α-CH_2), 82.7 и 86.5 (C≡C), 121.2, 121.8, 130.9 (2-CH) и 132.5 (2-CH). Найдено, %: C 59.39; H 5.44; N 5.15; Br 30.46. $C_{13}H_{14}NBr$. Вычислено, %: C 59.11; H 5.34; N 5.30; Br 30.25.

Синтез бромидов 2,2-диалкилаллил[3-(4-бромфенил)проп-2-инил]аммония, аллил[3-(4-бромфенил)проп-2-инил]пирролидиния, -пиперидиния и морфолиния (*общая методика*). К раствору 8 ммоль соответствующего диалкил[3-(4-бромфенил)проп-2-инил]амина, в 5 мл MeCN и 10 мл абс. Et_2O добавляли 1.45 г (12 ммоль) фенилаллилбромида [15] и оставляли смесь при комнатной температуре. Отметим, что в случае пирролидиниевого **1c** и морфолиниевого **1e** аналогов солеобразование проходило в среде MeCN. Через 2–3 ч во всех случаях фильтрованием были выделены белые кристаллы солей **1a–e**.

Бромид диметил-3-аллил-[3-(4-бромфенил)-проп-2-инил]аммония (1a). Выход 2.9 г (98%), белые кристаллы, т.пл. 185–187°C (абс. EtOH). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3020, 3010, 1580 (ароматическое кольцо), 2230 (дизамещенная ацетиленовая связь), 1640, 995, 925 (несопряженная двойная связь), 840–810 (*n*-замещенное бензольное кольцо). Спектр ЯМР ^{1}H (300.09 МГц, ДМСО-d_6 + CCl_4), δ, м.д. (*J*, Гц): 3.31 с [6H, N(CH_3)$_2$], 4.34 д (2H, C<u>H</u>$_2$–CH=CH_2, *J* 7.4), 4.81 с (2H, CH_2–C≡C), 5.70 д.д (1H, =CH_2, *J* 10.0, 1.7), 5.79 д.д (1H, =CH_2, *J* 16.8, 1.6), 6.16 д.д.т (1H, =CH, *J* 16.8, 10.0, 7.4), 7.50–7.58 м (4H$_{аром}$). Спектр ЯМР ^{13}C (75.47 МГц, ДМСО-d_6 + CCl_4), δ, м.д.: 49.1 (CH_3), 53.6 (CH_2), 64.8 (CH_2), 78.4 и 89.2 (C≡C), 119.4 (C_6H_4), 123.1 (C_6H_4), 125.3 (=CH_2), 127.8 (=CH), 131.2 (2-CH, C_6H_4), 133.3 (2-CH, C_6H_4). Найдено, %: C 47.04; H 4.89; Br 44.72; N 3.74. $C_{14}H_{17}Br_2N$. Вычислено, %: C 46.83; H 4.77; Br 44.5; N 3.9.

Бромид диэтил-3-аллил-[3-(4-бромфенил)-проп-2-инил]аммония (1b). Выход 2.7 г (89%), белые кристаллы, т.пл. 155–157°C (абс. EtOH). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3010, 1600 (ароматическое кольцо), 2230 (дизамещенная ацетиленовая связь), 1640, 995, 920 (несопряженная двойная связь), 845–825 (*n*-замещенное бензольное кольцо). Спектр ЯМР ^{1}H (300.09 МГц, ДМСО-d_6 + CCl_4), δ, м.д. (*J*, Гц): 1.42 т (6H, CH_3, *J* 7.2), 3.57 к (4H, C<u>H</u>$_2$–CH_3, *J* 7.2), 4.21 уш.д (2H, $CH_{2алл}$, *J* 7.2), 4.69 с (2H, CH_2–C≡C), 5.67 д.д (1H, =CH_2, *J* 10.1, 1.6), 5.81 д.д (1H, =CH_2, *J* 16.8, 1.6), 6.15 д.д.т (1H, =CH, *J* 16.8, 10.1, 7.2), 7.49–7.58 м (4H$_{аром}$). Спектр ЯМР ^{13}C (75.47 МГц, ДМСО-d_6 + CCl_4), δ, м.д.: 7.3 (CH_3), 48.8 ($CH_{2алл}$), 53.7 (<u>C</u>H$_2$–CH_3), 60.2 (<u>C</u>H$_2$–C≡C), 78.3 (<u>C</u>≡C), 88.9 (C≡<u>C</u>), 119.4 (CBr), 123.1 ($C_{ипсо}$), 125.1 (=$CH_{алл}$), 127.1 (=$CH_{2алл}$), 131.2 (2-CH), 133.3 (2-CH). Найдено, %: C 49.86; H 5.61; Br 41.48; N 3.51. $C_{16}H_{21}Br_2N$. Вычислено, %: C 49.64; H 5.47; Br 41.28; N 3.62.

Бромид 3-аллил[3-(-4-бромфенил)проп-2-инил]пирролидиния (1c). Выход 2.5 г (80%), белые кристаллы, т.пл. 145–146°C (абс. EtOH). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3020, 1580 (ароматическое кольцо), 2230 (дизамещенная ацетиленовая связь), 1640, 990, 925 (несопряженная двойная связь), 845–820 (*n*-замещенное бензольное кольцо). Спектр ЯМР ^{1}H (300.09 МГц, ДМСО-d_6 + CCl_4), δ, м.д. (*J*, Гц): 2.19–2.32 м (4H, β-CH_2), 3.76–3.89 м (4H, α-CH_2), 4.29–4.40 м (2H, $CH_{2алл}$), 4.74 с (2H, CH_2–C≡C), 5.67 д.д (1H, =CH_2, *J* 10.1, 1.7), 5.81 д.д.т (1H, =CH_2, *J* 16.8, 1.7, 1.0), 6.18 д.д.т (1H, =CH, *J* 16.8, 10.1, 7.2), 7.50–7.57 м (4H$_{аром}$). Спектр ЯМР ^{13}C (75.47 МГц, ДМСО-d_6 + CCl_4), δ, м.д.: 21.7 (β-CH_2), 50.9 ($CH_{2алл}$), 61.0 (α-CH_2), 62.5 (<u>C</u>H$_2$–C≡C), 79.1 (<u>C</u>≡C),

88.3 (C≡C), 119.4, 123.1, 126.0 (=CH), 127.1 (=CH_2), 131.2 (2-$CH_{аром}$), 133.3 (2-$CH_{аром}$). Найдено, %: C 49.85; H 5.58; Br 41.49; N 3.51. $C_{16}H_{21}Br_2N$. Вычислено, %: C 49.64; H 5.47; Br 41.28; N 3.62.

Бромид 3-аллил[3-(-4-бромфенил)проп-2-инил]пиперидиния (1d). Выход 2.7 г (85%), белые кристаллы, т.пл. 135–136°C (абс. EtOH). ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3010, 1610 (ароматическое кольцо), 2230 (дизамещенная ацетиленовая связь), 1630, 995, 925 (несопряженная двойная связь), 840, 825 (*n*-замещенное бензольное кольцо). Спектр ЯМР ^1H (300.09 МГц, ДМСО-d_6 + CCl_4), δ, м.д. (*J*, Гц): 1.69–1.80 м (2H, CH_2), 1.90–2.06 м (4H, α-CH_2), 3.65–3.79 м [2H, $N(CH_2)_2$], 4.35 уш.д (2H, CH_2–CH=CH_2, *J* 7.3), 4.79 с (2H, CH_2–C≡C), 5.68 уш.д.д (1H, =CH_2, *J* 10.0, 1.7), 5.82 уш.д.д (1H, =CH_2, *J* 16.8, 1.7), 6.15 д.д.т (1H, =CH, *J* 16.8, 10.0, 7.3), 7.53 с (4$H_{аром}$). Спектр ЯМР ^{13}C (75.48 МГц, ДМСО-d_6 + CCl_4), δ, м.д.: 19.1 (2-CH_2), 20.3 (CH_2), 49.6 (NCH_2), 57.4 [$N(CH_2)_2$], 60.8 (NCH_2), 78.1 (C≡C), 89.3 (C≡C), 119.5 (CBr), 123.1, 124.7 (=CH), 127.6 (=CH_2), 131.2 (2-CH), 133.3 (2-CH). Найдено, %: C 51.36; H 5.42; Br 40.24; N 3.43. $C_{17}H_{21}Br_2N$. Вычислено, %: C 51.15; H 5.3; Br 40.03; N 3.51.

Бромид 3-аллил[3-(-4-бромфенил)проп-2-инил]морфолиния (1e). Выход 2.6 г (82%), белые кристаллы, т.пл. 185–186°C (абс. EtOH). ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3020, 1580 (ароматическое кольцо), 2230 (дизамещенная ацетиленовая связь), 1630, 990, 925 (несопряженная двойная связь), 840, 820 (*n*-замещенное бензольное кольцо). Спектр ЯМР ^1H (300.09 МГц, ДМСО-d_6 + CCl_4), δ, м.д. (*J*, Гц): 3.69–3.83 м [4H, $O(CH_2)_2$], 4.00–4.15 м [4H, $N(CH_2)_2$], 4.51 д (2H, CH_2–CH=CH_2, *J* 7.3), 4.95 с (2H, CH_2–C≡C), 5.71 уш.д.д (1H, =CH_2, *J* 9.9, 1.7), 5.86 уш.д.д (1H, =CH_2, *J* 16.9, 1.7), 6.18 д.д.т (1H, =CH, *J* 16.9, 9.9, 7.3), 7.51–7.59 м (4$H_{аром}$). Спектр ЯМР ^{13}C (75.47 МГц, ДМСО-d_6 + CCl_4), δ, м.д.: 50.1 (CH_2), 56.3 [$N(CH_2)_2$], 59.5 [$O(CH_2)_2$], 61.1 (CH_2), 77.8 (C≡C), 89.7 (C≡C), 119.4 (CBr), 123.1, 124.4 (=CH), 128.1 (=CH_2), 131.2 (2-CH), 133.4 (2-CH). Найдено, %: C 48.12; H 4.89; Br 40.01; N 3.38. $C_{16}H_{19}Br_2NO$. Вычислено, %: C 47.91; H 4.77; Br 39.84; N 3.49.

Внутримолекулярная циклизация солей 1a–e (*общая методика*). К раствору 6 ммоль соли **1a–e** в 3.5 мл воды прибавляли 0.4 мл 3н раствора KOH (молярное соотношение соль–основание, 5:1). Саморазогревание не имело место. Реакционную смесь нагревали при температуре 75–80°C в течение 2.5 ч. Затем реакционную смесь экстрагировали эфиром (2×35 мл) для удаления побочных продуктов. Фильтрованием из водного раствора реакционной смеси выделяли циклические соли **2a–e**. В эфирном экстракте по титрации обнаружили 10–20% вторичных аминов. Так как вторичные амины экстрагировали из водного раствора реакционной смеси, следовательно, вторичные амины невозможно было полностью выделить из водного раствора. Эфирный экстракт подкисляли соляной кислотой, подщелачиванием соляно-кислого раствора с последующим экстрагированием выделяли вторичные амины-диметил-, пирролидин, пиперидин, морфолин. Пикраты последних плавились при температуре 154–155, 130, 145, 140°C соответственно и не давали депрессии температуры плавления с известными образцами. Хлоргидрат диэтиламина плавился при 223–224°C и не давал депрессии температуры плавления с известным образцом. Эфирный экстракт, содержащий неаминный продукт, промывали водой и высушивали $CaCl_2$. После отгонки эфира выделили неаминный продукт-1-аллил-*n*-бромкоричный альдегид.

После отгонки эфира из остатка вакуумной перегонкой выделили 1-аллил-*n*-бромкоричный альдегид, который в случае солей **2a–e** получается с 15%, 6%, 20%, 18%, 20% выходами соответственно.

1-Аллил-*n*-бромкоричный альдегид. Т.кип. 88–94°C (2–3 мм рт.ст.), т.пл. гидразона 193–195°C. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3090, 1590 (ароматическое кольцо), 1700 (карбонильная группа, сопряженная с двойной связью), 1630, 840, 800 (концевая винильная связь), 880, 840, 800 (*n*-замещенное бензольное кольцо). Согласно данным ЯМР ^1H и ^{13}C выделили два стереоизомера в соотношении 95:5. Спектр ЯМР ^1H (300.09 МГц, ДМСО-d_6 + CCl_4), δ, м.д. (*J*, Гц): 3.21 д.т (2H, CH_2, *J* 5.6, 1.8), 5.01 д.т.д (1H, =CH_2, *J* 17.2, 1.8, 1.6), 5.05 д.т.д (1H, =CH_2, *J* 10.3, 1.8, 1.6), 5.87 д.т.д (1H, =$CH_{алл}$, *J* 17.2, 10.3, 5.6), 7.45 уш.с (1H, =CH), 7.43–7.48 м (2$H_{аром}$); 7.55–7.60 м (2$H_{аром}$), 9.56 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (75.47 МГц, ДМСО-d_6 + CCl_4), δ, м.д.: 28.0 (CH_2), 115.4 (=CH_2), 123.2, 130.9 (2-CH, C_6H_4), 131.3 (2-CH, C_6H_4), 133.1, 133.5 (=CH), 139.4, 148.5 (=CH), 193.2 (CHO). Найдено, %: C 57.61; H 4.61; Br 32.03; O 6.54. $C_{12}H_{11}BrO$. Вычислено, %: C 57.4; H 4.42; Br 31.82; O 6.37.

Бромид 2,2-диметил-6-бром-3а,4-дигидробензо[*f*]изоиндолиния (2a). Выход 1.5 г (70%),

белые кристаллы, т.пл. 247–250°C (абс. EtOH). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1610, 1580 (ароматическое кольцо), 880–875, 825–805 (1,2,4-замещенное бензольное кольцо). Спектр ЯМР ^{1}H (300.09 МГц, ДМСО-d_6 + CCl_4), δ, м.д. (*J*, Гц): 2.68 т (1H, CH_2, *J* 15.6, 15.2), 3.01 д.д (1H, CH_2, *J* 15.2, 6.3), 3.17 с (3H, CH_3), 3.21–3.44 м (1H, CH), 3.30 с (3H, CH_3), 3.58 д.д (1H, N$\underline{C}H_2$CH, *J* 11.3, 10.5), 4.01 д.д (1H, N$\underline{C}H_2$CH, *J* 11.3, 8.0), 4.37 д.т (1H, N$\underline{C}H_2$=CH, *J* 16.2, 2.3), 4.46 уш.д (1H, N$\underline{C}H_2$=CH, *J* 16.2), 6.63 к (1H, =CH, *J* 2.4), 7.13 д (1H, C_6H_3, *J* 8.0), 7.40 д.д (1H, C_6H_3, *J* 8.0, 1.9), 7.44 уш.с (1H, C_6H_3). Спектр ЯМР ^{13}C (75.47 МГц, ДМСО-d_6 + CCl_4), δ, м.д.: 30.5 (CH_2), 35.5 (CH), 51.8 (CH_3), 52.4 (CH_3), 67.1 (NCH_2), 68.8 (NCH_2), 119.9, 120.3 (=CH), 128.0 ($CH_{аром}$), 129.7 ($CH_{аром}$), 130.5 ($CH_{аром}$), 132.6, 136.1, 137.1. Найдено, %: C 47.17; H 4.72; Br 44.84; N 3.79. $C_{14}H_{16}Br_2N$. Вычислено, %: C 46.96; H 4.5; Br 44.63; N 3.91.

Бромид 2,2-диэтил-6-бром-3a,4-дигидробензо-[*f*]изоиндолиния (2b). Выход 2.0 г (85%), белые кристаллы, т.пл. 218–220°C (абс. EtOH). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3030, 1590 (ароматическое кольцо), 820–805, 885–875 (1,2,4-замещенное бензольное кольцо). Спектр ЯМР ^{1}H (300.09 МГц, ДМСО-d_6 + CCl_4), δ, м.д. (*J*, Гц): 1.35 т (3H, CH_3, *J* 7.3), 1.38 т (3H, CH_3, *J* 7.3), 2.83 д.д (1H, CH_2, *J* 15.2, 15.0), 2.98 д.д (1H, CH_2, *J* 15.2, 6.5), 3.26–3.42 м (1H, CH), 3.44–3.58 м (2H, C$\underline{H}_2$CH$_3$), 3.66 к (2H, C$\underline{H}_2$CH$_3$, *J* 7.3), 3.73 д.д (1H, NCH_2, *J* 11.6, 10.0), 4.21 д.д (1H, NCH_2, *J* 11.6, 8.4), 4.57 д.т (1H, NCH_2, *J* 16.5, 2.2), 4.60 д.т (1H, NCH_2, *J* 16.5, 2.0), 6.61 уш.с (1H, =CH), 7.06 д (1H, C_6H_3, *J* 8.0), 7.30 д.д (1H, C_6H_3, *J* 8.0, 1.8), 7.34 уш.с (1H, C_6H_3). Спектр ЯМР ^{13}C (75.47 МГц, ДМСО-d_6 + CCl_4), δ, м.д.: 8.2 и 8.4 (2-CH_3), 31.0 (CH_2), 34.9 (CH), 53.4 (NCH_2), 54.8 (NCH_2), 63.9 (NCH_2), 64.8 (NCH_2), 120.0, 120.4 (CH), 127.5 (CH), 129.3 (CH), 130.3 (CH), 132.2, 135.7, 136.1. Найдено, %: C 49.97; H 5.33; Br 41.59; N 3.41. $C_{16}H_{20}Br_2N$. Вычислено, %: C 49.77; H 5.22; Br 41.38; N 3.63.

Бромид 2,2-тетраметилен-6-бром-3a,4-дигидробензо[*f*]изоиндолиния (2c). Выход 1.8 г (80%), белые кристаллы, т.пл. 235–237°C (абс. EtOH). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3010, 1600 (ароматическое кольцо), 885–875, 825–805 (1,2,4-замещенное бензольное кольцо). Спектр ЯМР ^{1}H (300.09 МГц, ДМСО-d_6 + CCl_4), δ, м.д. (*J*, Гц): 2.15–2.31 м (4H, β,β'-CH_2), 2.79 уш.т (1H, CH_2, *J* 15.3), 3.00 д.д (1H, CH_2, *J* 15.3, 6.4), 3.22–3.38 м (1H, CH), 3.63–3.75 м (2H, α-CH_2), 3.79–3.93 м (3H, α'-CH_2 и NCH_2), 4.24 д.д (1H, NCH_2, *J* 11.2, 7.9), 6.59 д.т (1H, =CH, *J* 2.5, 2.2), 7.06 д (1H, C_6H_3, *J* 8.0), 7.30 д.д.д (1H, C_6H_3, *J* 8.0, 2.0, 0.8), 7.34 уш.д (1H, C_6H_3, *J* 2.0). Спектр ЯМР ^{13}C (75.47 МГц, ДМСО-d_6 + CCl_4), δ, м.д.: 21.3 (β-CH_2), 21.5 (β'-CH_2), 30.7, 35.8, 62.4, 62.9, 64.3, 65.8, 119.9, 120.1, 127.5, 129.3, 130.3, 132.3, 135.6, 136.5. Найдено, %: C 50.25; H 4.93; Br 41.83; N 3.53. $C_{16}H_{18}Br_2N$. Вычислено, %: C 50.03; H 4.72; Br 41.6; N 3.65.

Бромид 2,2-пентаметилен-6-бром-3a,4-дигидробензо[*f*]изоиндолиния (2d). Выход 1.7 г (72%), белые кристаллы, т.пл. 235–236°C (абс. EtOH). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3040, 1600 (ароматическое кольцо), 885–870, 825–805 (1,2,4-замещенное бензольное кольцо). Спектр ЯМР ^{1}H (300.09 МГц, ДМСО-d_6 + CCl_4), δ, м.д. (*J*, Гц): 1.54–1.66 м (2H, γ-CH_2), 1.77–1.90 м (4H, β,β'-CH_2), 2.67 т (1H, CH_2, *J* 15.2), 3.00 д.д (1H, CH_2, *J* 15.2, 6.4), 3.22–3.37 м (1H, CH), 3.43 уш.т (2H, CH_2, *J* 5.7), 3.51 д.д (1H, CH_2, *J* 11.5, 10.5), 3.54 уш.т (2H, CH_2, *J* 5.7), 4.14 уш.д.д (1H, CH_2, *J* 11.5, 8.0), 4.36 уш.д.т (1H, N^+CH_2, *J* 16.4, 2.2), 4.57 уш.д (1H, N^+CH_2, *J* 16.4), 6.60 уш.к (1H, =CH, *J* 2.3), 7.14 д (1H, C_6H_3, *J* 8.0), 7.40 д.д.д (1H, C_6H_3, *J* 8.0, 2.0, 0.7), 7.46 уш.с (1H, C_6H_3). Спектр ЯМР ^{13}C (75.47 МГц, ДМСО-d_6 + CCl_4), δ, м.д.: 20.4 (γ-CH_2), 20.6 (β-CH_2), 21.0 (β'-CH_2), 30.6 (CH_2), 34.4 (CH), 59.3 (CH_2), 61.3 (CH_2), 63.7 (CH_2), 66.3 (CH_2), 120.0, 120.1 (=CH), 128.0 (=CH), 129.7 (=CH), 130.5 (=CH), 132.6, 136.0, 136.6. Найдено, %: C 51.49; H 5.15; Br 40.37; N 3.39. $C_{17}H_{20}Br_2N$. Вычислено, %: C 51.28; H 5.06; Br 40.14; N 3.52.

Бромид спиро[6-бром-3a,4-дигидробензо[*f*]-изоиндолин-2,4']морфолиния (2e). Выход 1.7 г (71%), белые кристаллы, т.пл. 275–276°C (абс. EtOH). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3040, 1580 (ароматическое кольцо), 885–870, 825–805 (1,2,4-замещенное бензольное кольцо). Спектр ЯМР ^{1}H (300.09 МГц, ДМСО-d_6 + CCl_4), δ, м.д. (*J*, Гц): 2.69 т (1H, CH_2, *J* 15.3), 3.01 д.д (1H, CH_2, *J* 15.3, 6.5), 3.23–3.39 м (1H, CH), 3.51–3.56 м (2H, NCH_2), 3.59–3.67 м (3H, CH_2), 3.86–4.01 м [4H, $O(CH_2)_2$], 4.27 д.д (1H, CH_2, *J* 11.5, 8.1), 4.47 д.т (1H, CH_2, *J* 16.4, 2.3), 4.74 уш.д (1H, CH_2, *J* 16.4), 6.62 уш.к (1H, =CH, *J* 2.3), 7.15 д (1H, C_6H_3, *J* 8.1), 7.40 д.д.д (1H, C_6H_3, *J* 8.1, 2.0, 0.8), 7.46 уш.с (1H, C_6H_3). Спектр ЯМР ^{13}C (75.47 МГц, ДМСО-d_6 + CCl_4), δ, м.д.: 30.4 (CH_2), 34.3 (CH), 58.3 (CH_2), 59.8 (CH_2), 61.0 (OCH_2), 61.5 (OCH_2), 63.6 (CH_2), 66.8 (CH_2), 120.0, 120.3 (=CH), 128.0 (=CH), 129.7 (=CH), 130.5 (=CH), 132.5, 135.9, 136.0. Найдено, %: C 48.25; H

4.73; Br 40.16; N 3.38. $C_{16}H_{18}Br_2NO$. Вычислено, %: C 48.03; H 4.53; Br 39.94; N 3.50.

Водно-щелочное расщепление солей 2a, b, d, e (*общая методика*). К 2 ммоль соли **2a**, **b**, **d**, **e** в 2–3 мл H_2O прибавляли 0.3 г KOH. Расщепление проводилось при 110–120°C с отгонкой воды, периодически добавляя воду (10–15 мл воды) к нагреваемой массе. Для обеспечения полноты, расщепления температуру реакционной смеси на 5–7 мин поднимали до 140–145°C. Продолжительность расщепления составляло 1.5 ч. Затем реакционную смесь и отогнанную часть экстрагировали Et_2O (3×50 мл). Полученный экстракт промывали водой и высушивали $MgSO_4$, после удаления эфира из остатка вакуумной перегонкой получали смесь изомерных аминов **3a**, **b**, **d**, **e** и **4a**, **b**, **d**, **e**.

3-Диметиламинометил-2-метил-7-бромнафталин (3a) и 2-диметиламинометил-3-метил-7-бромнафталин (4a). Общий выход 0.3 г (60%), т.кип. 110–120°C (2–3 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.5970. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3040, 1600, 1570 (ароматическое кольцо), 885–870, 825–805 (1,2,4- и 1,2,4,5-замещенное бензольное кольцо). Согласно данным ЯМР ^{1}H соотношение изомерных аминов **3a**:**4a** в смеси составляет 5.5:4.5. Спектр ЯМР ^{1}H смеси соединений **3a** и **4a**, δ, м.д.: 2.23 с [6H, $(CH_3)_2$], 2.50 д (1.65H, CH_3, *J* 0.9), 2.52 д (1.35H, CH_3, *J* 0.9), 3.47 уш.с (0.9H, CH_2), 3.48 уш.с (1.1H, CH_2), 7.43 д.д (0.45H, =CH, *J* 8.7, 2.0) и 7.44 д.д (0.55H$_{аром}$, =CH, *J* 8.7, 2.0), 7.50 уш.с (0.45H, =CH), 7.56 уш.с (0.55H, =CH), 7.58–7.67 м (2H$_{аром}$), 7.88 д (0.45H$_{аром}$, *J* 2.0) и 7.91 д (0.55H$_{аром}$, *J* 2.0). Найдено, %: C 60.69; H 5.91; N 5.15; Br 28.91. $C_{14}H_{16}NBr$. Вычислено, %: C 60.45; H 5.8; N 5.03; Br 28.72.

3-Диэтиламинометил-2-метил-7-бромнафталин (3b) и 2-диэтиламинометил-3-метил-7-бромнафталин (4b). Общий выход 0.35 г (57%), т. кип. 142–143°C (2–3 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.5670. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3020, 1610, 1580 (ароматическое кольцо), 880–875, 825–805 (1,2,4- и 1,2,4,5-замещенное бензольное кольцо). Согласно данным ЯМР ^{1}H соотношение изомерных аминов **3b**:**4b** в смеси составляет 4.4:5.6. Спектр ЯМР ^{1}H смеси соединений **3b** и **4b**, δ, м.д.: 1.04 т (6H, 2-CH_3, *J* 7.1), 2.50 и 2.52 с (3H, CH_3), 2.53 к [4H, $N(CH_2)_2$, *J* 7.1], 3.62 и 3.63 с (2H, NCH_2), 7.42 д.д (0.44H, C_6H_3, *J* 8.7, 1.8), 7.4 д.д (0.56H, C_6H_3, *J* 8.7, 1.8), 7.48 уш.с (0.44H, =CH), 7.54 уш.с (0.56H, =CH), 7.61 д (0.56H, CH_3, *J* 8.7), 7.65 д (0.44H, CH_3, *J* 8.7), 7.65 уш.с (0.56H, =CH), 7.69 уш.с (0.44H, =CH), 7.87 д (0.44H, C_6H_3, *J* 1.8), 7.91 д.д (0.56H, C_6H_3, *J* 1.8). Спектр ЯМР ^{13}C смеси соединений **3b** и **4b** (75.47 МГц, ДМСО-d_6 + CCl_4), δ, м.д.: 11.4 (2-CH_3), 18.95 и 18.99 (CH_3), 46.2 [$N(\underline{C}H_2CH_3)_2$], 55.89 и 55.96 ($NCH_2$), 117.84 и 118.37, 126.30, 126.52, 127.16, 127.37, 127.48, 127.87, 128.04, 128.08, 128.60, 128.68, 129.71, 130.51, 132.46, 133.28, 135.56, 136.32, 136.83, 137.50. Найдено, %: C 62.96; H 6.79; N 4.43; Br 26.31. $C_{16}H_{20}NBr$. Вычислено, %: C 62.75; H 6.58; N 4.57; Br 26.09.

2-Метил-3-пиперидинометил-7-бромнафталин (3d) и 3-метил-2-пиперидинометил-7-бромнафталин (4d). Общий выход 0.4 г (59%), медообразное вещество. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3040, 1620, 1580 (ароматическое кольцо), 885–875, 820–805 (1,2,4- и 1,2,4,5-замещенное бензольное кольцо). Согласно данным ЯМР ^{1}H соотношение изомерных аминов **3d**:**4d** в смеси составляет 4:6, δ, м.д.: 1.41–1.59 м (6H, 3-CH_3), 2.37–2.43 м (4H, α,α'-CH_2), 2.50 с (1.7H, CH_3), 2.52 с (1.3H, CH_3), 3.49 с (0.8H, CH_2), 3.50 с (1.2H, CH_2), 7.42 д.д (0.4H, C_6H_3, *J* 8.7, 2.0), 7.43 д.д (0.6H, C_6H_3, *J* 8.7, 2.0), 7.49 уш.с (0.4H, =CH, C_6H_2), 7.54 уш.с (0.6H, =CH, C_6H_2), 7.57 уш.с (0.6H, =CH, C_6H_2), 7.62 уш.с (0.4H, =CH, C_6H_2), 7.61 д (0.4H, C_6H_3, *J* 8.7), 7.64 д (0.4H, C_6H_3, *J* 8.7), 7.86 д (0.4H, C_6H_3, *J* 2.0), 7.91 д (0.6H, C_6H_3, *J* 2.0). Найдено, %: C 64.38; H 6.45; N 4.28; Br 25.32. $C_{17}H_{20}NBr$. Вычислено, %: C 64.16; H 6.33; N 4.4; Br 25.1.

***N*-[(2-метил-7-бром-3-нафтил)метил]- (3e) и *N*-[(3-метил-7-бром-2-нафтил)метил]морфолин (4e).** Общий выход 0.4 г (58%), медообразное вещество. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3060 ($CH_{аром}$); 1640, 1580 (ароматическое кольцо), 885–870, 825–805 (1,2,4- и 1,2,4,5-замещенное бензольное кольцо). Согласно данным ЯМР ^{1}H соотношение изомерных аминов **3e** и **4e** в смеси составляет 4:6, δ, м.д.: 2.41–2.46 м (4H, $NCH_{2морф}$), 2.52 д (1.8H, CH_3, *J* 0.8), 2.54 д (1.2H, CH_3, *J* 0.8), 3.56 с (0.8H, CH_2), 3.57 с (1.2H, CH_2), 3.57–3.61 м (4H, $OCH_{2морф}$), 7.43 д.д (0.4H, C_6H_3, *J* 8.7, 2.0), 7.45 д.д (0.6H, C_6H_3, *J* 8.7, 2.0), 7.51 уш.с (0.4H, =CH, C_6H_2), 7.57 уш.с (0.6H, =CH, C_6H_2), 7.60 уш.с (0.6H, =CH, C_6H_2), 7.63 уш.с (0.4H, =CH, C_6H_2), 7.62 д (0.6H, C_6H_3, *J* 8.7), 7.65 д (0.4H, C_6H_3, *J* 8.7), 7.88 д (0.4H, C_6H_3, *J* 2.0), 7.92 д (0.6H, C_6H_3, *J* 2.0). Найдено, %: C 60.23; H 5.88; N 4.26; Br 25.16. $C_{16}H_{18}NOBr$. Вычислено, %: C 60.01; H 5.67; N 4.37; Br 24.95.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gevorgyan H.R., Chukhajian E.O., Shahkhatuni K.G., Chukhajian El.O. *4th International Scientific Conference "Advances in Synthesis and Complexing"*, April 24–28, **2017**, Moscow, RUDN University, 64.
2. Чухаджян Э.О., Геворкян А.Р., Айрапетян Л.В., Чухаджян Эл.О., Шахатуни К.Г., Хачатрян А.А. *ЖОрХ*. **2018**, *54*, 519. [Chukhadzhyan, Em.O., Gevorgyan, H.R., Shahkhatuni, K.G., Chukhadzhyan, El.O., Ayrapetyan, L.V., Khachatryan, A.A. *Russ. J. Org. Chem.*, **2018**, *54*, 517.] doi 10.1134/S1070428018040012
3. Бабаян А.Т., Чухаджян Э.О., Бабаян Г.Т., Чухаджян Эл.О., Киноян Ф.С. *Арм. хим.ж.* **1970**, *23*, 149.
4. Чухаджян Эл.О., Чухаджян Э.О., Бабаян А.Т. *ЖОрХ*. **1974**, *10*, 46.
5. Бабаян А.Т., Чухаджян Э.О., Манасян Л.А. *Арм. хим.ж.* **1978**, *31*, 489.
6. Чухаджян Э.О., Чухаджян Эл.О., Шахатуни К.Г., Бабаян А.Т. *ХГС* **1989**, *25*, 615. [Chukhajian, E.O., Chukhajian, El.O., Shahkhatuni K.G., Babayan A.T. *Chem. Heterocycl. Compd.*, **1989**, *25*, 512.] doi 10.1007/BF00482495
7. Ayrapetyan L.V., Chukhajian E.O., Shahkhatuni K.G., Chukhajian El.O. *V Научная Конференция Армянского Химического Общества (с международным участием) «Актуальные задачи фундаментальной и прикладной химии»*, 3–7 окт. **2017**, Ереван, 63.
8. Чухаджян Э.О., Айрапетян Л.В., Чухаджян Эл.О., Паносян Г.А. *ХГС*, **2013**, *49*, 1367. [Chukhajian, E.O.; Ayrapetyan, L.V.; Chukhajian, El.O.; Panosyan. H.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2013**, *49*, 1274.] doi 10.1007/s10593-013-1375-1
9. Бабаян А.Т., Чухаджян Э.О., Чухаджян Эл.О. *ЖОрХ*. **1973**, *9*, 467.
10. Чухаджян Э.О., Налбандян М.К., Геворкян А.Р., Киноян Ф.С. *Арм. хим. ж.* **2007**, *60*, 83.
11. Chukhajian E.O., Nalbandyan M.K., Gevorkyan H.R., Chukhajian El.O., Panosyan H.A., Ayvazyan A.G., Tamazyan R.A. *J. Heterocycl.Chem.* **2008**, *45*, 687. doi 10.1002/jhet.5570450309
12. Абрамян-Бабаян И.А., Бабаян А.Т. *Арм. хим. журн.* **1972**, *25*, 19.
13. Ohta K. *Yakugaku Zasshi*. **1965**, *85*, 14. doi 10.1248/yakushi1947.85.1_14
14. Абрамян А.А. *Количественный микроэлементарный анализ органических соединений*, **1963**, Ереван: Айпетрат, с. 178 (на арм. яз.).
15. Gredy M. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, *Mem.* **1936**, *3*, 1098.

Synthesis of 6-Bromo-3a,4-dihydrobenzo[*f*]isoindolinium Bromides and Their Water-Base Cleavage

E. O. Chukhajian, L. V. Ayrapetyan*, H. S. Mkrtchyan, El. O. Chukhajian, and H. A. Panosyan

The Institute of Organic Chemistry of the Scientific Technological Centre of Organic and Pharmaceutical Chemistry of NAS of Republic of Armenia, 0014, Armenia, Yerevan, pr. Azatutyan 26
**e-mail: shhl@mail.ru*

Received March 15, 2018; revised May 10, 2019; accepted May 15, 2019

Cyclization of allyl[3-(4-bromophenyl)prop-2-ynyl]ammonium bromides under basic catalysis conditions, unlike propargyl analogs, is realized by heating the reaction mixture at 90–92°C, under these conditions, along with cyclization, which is the main direction, is also take place a rearrangement–cleavage to the formation of 1-allyl-*p*-bromocinnamic aldehyde. In the study was established the favorable effect of substituents which has been at the nitrogen and bromine atom in the fourth position of the aromatic ring on the cyclization and rearrangement–cleavage.

Keywords: 1-allyl-*p*-bromocinnamic aldehyde, allyl[3-(4-bromophenyl)prop-2-ynyl]ammonium bromides, -6-brom-3a,4-dyhydrobenzo[*f*]isoindolinium bromides, base-catalyzed intramolecular cyclization, isomeric 2-dyalkylaminomethyl-3-methyl-, 3-dyalkylaminomethyl-2-methyl-7-bromnaphthalines, rearrangement–cleavage, water-base cleavage