

УДК 512.947+544.6+517.526

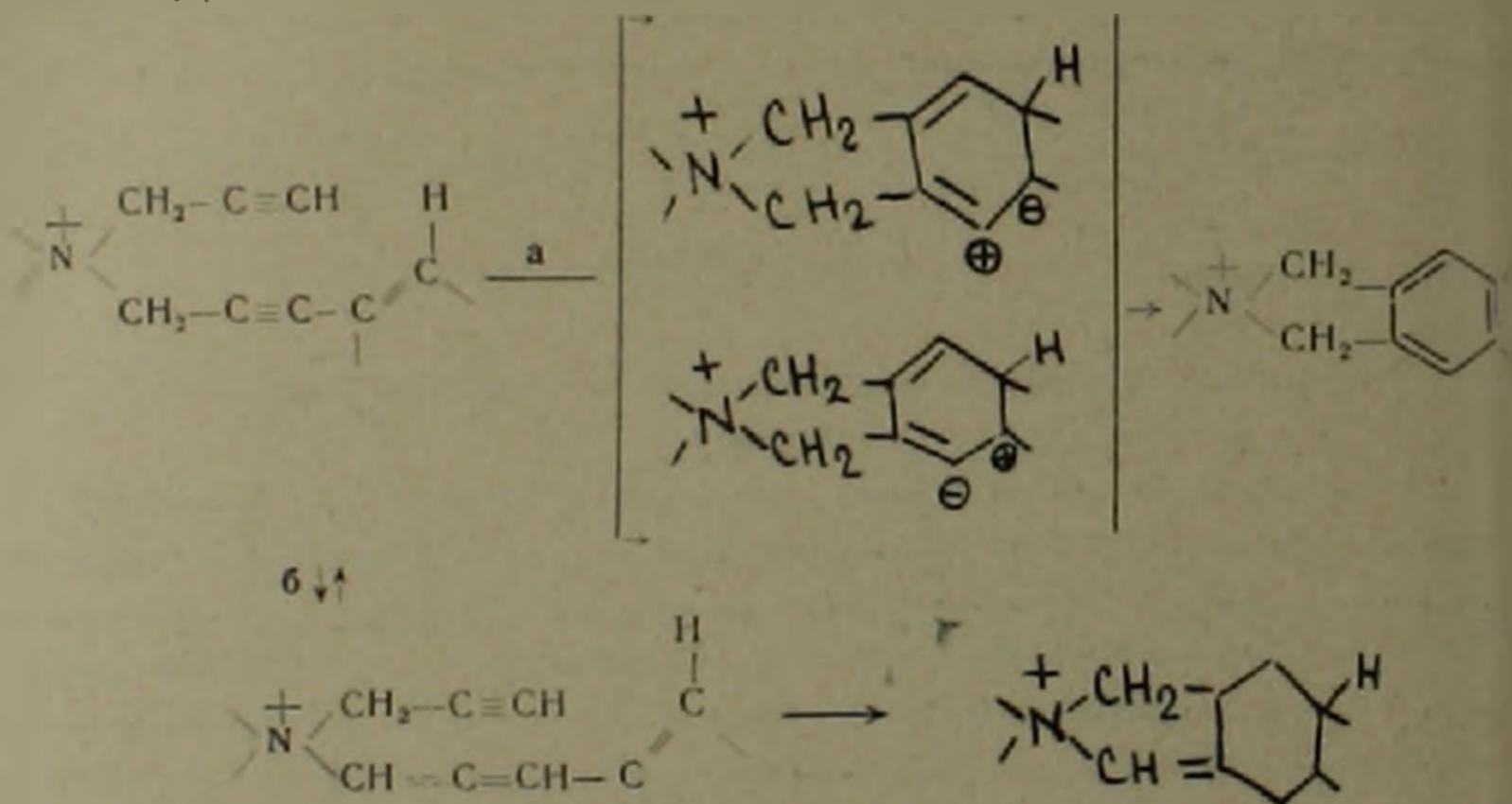
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. А. Абрамян-Бабаян, М. А. Маркевич, И. С. Морозова, академик АН Армянской ССР А. Т. Бабаян

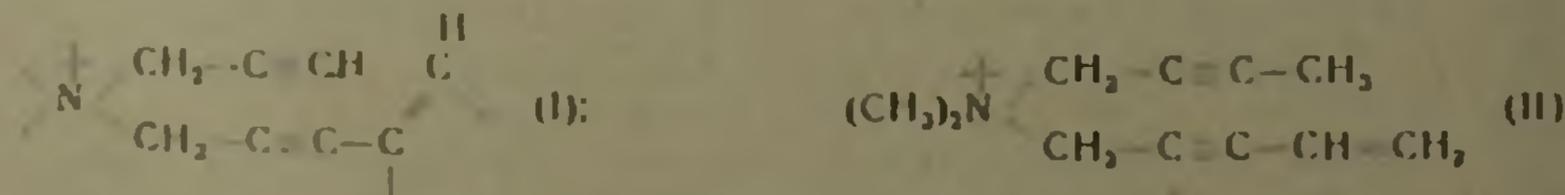
Изучение циклизации бромистого диэтилпропаргил (3-фенилпропаргил)аммония методом ЯМР спектроскопии

(Представлено 10/1 1972)

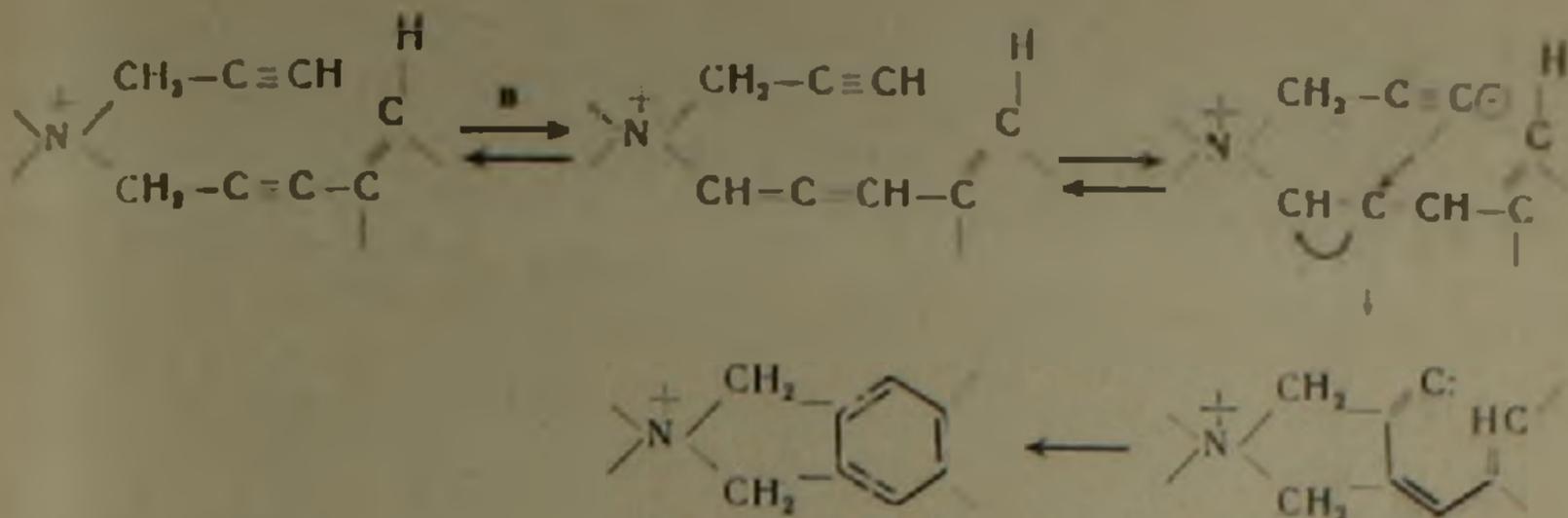
Для циклизации четвертичных аммониевых солей, приводящей к образованию производных изоиндолия, были предложены следующие схемы (1):



Так как было показано (2), что диалкилпропаргил(3-арилпропаргил)- и диалкилпропаргил(3-алкенилпропаргил)аммониевые соли строения I отличаются по механизму циклизации от диметилбутил-2-ил(пентен-4-ил-2-ил)аммония (II), не содержащего водородных атомов в  $\gamma$ -положении пропаргильной группы, то можно сделать предположение об участии этих водородных атомов в процессе циклизации



Возможно, что аммониевые соли, содержащие пропаргильную группу, после изомеризации в соединение с  $\alpha$ -алленовой группировкой циклизуются по схеме:



В настоящей работе сделана попытка выбрать одну из трех приведенных схем на основании данных ЯМР спектроскопии — на примере циклизации бромистого диэтилпропаргил(3-фенилпропаргил)аммония (III) в  $D_2O$  под действием  $NaOD$ .

Известно, что ацетиленовый водород обладает достаточной протонной подвижностью (<sup>1</sup>). Естественно ожидать, что благодаря наличию аммониевого азота протонная подвижность  $\gamma$ -водородного атома пропаргильной группы соли III будет еще больше и он сможет легко обмениваться со средой. И действительно, после получасового прогревания раствора соли III в  $D_2O$  на кипящей водяной бане в ее ЯМР спектре исчезает триплет от  $\equiv C-H$ , а дублет от  $-CH_2-$  пропаргильной группы превращается в синглет, что свидетельствует в пользу обмена  $\equiv C-H - \equiv C-D$  (рис. 1, 2). ИК спектр прогретой соли так-

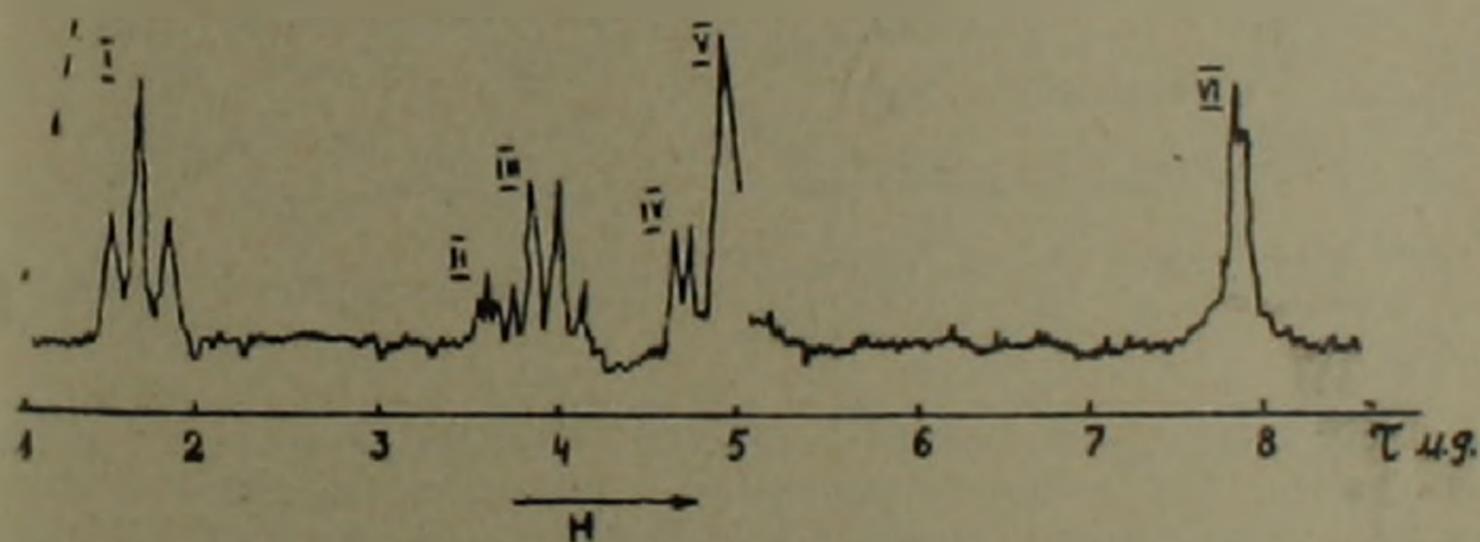


Рис. 1. ЯМР спектр соли III в  $D_2O$ : I = 1,7 м. д.; II 3,63; III 3,95; VI 7,89.

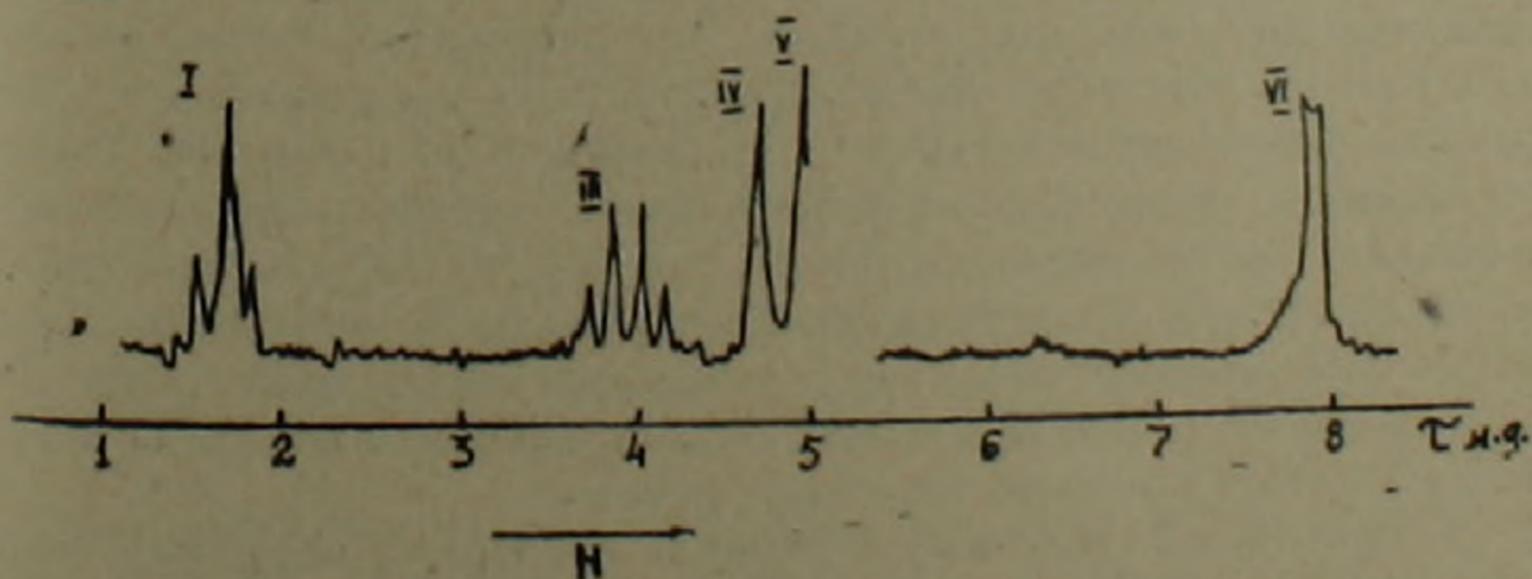


Рис. 2. ЯМР спектр соли III после прогревания в  $D_2O$

же говорит о таком обмене: в отличие от ИК спектра исходной соли в нем появляются полосы поглощения при 1970 и 2125  $\text{см}^{-1}$ , что соответствует нахождению дейтерия в  $\gamma$ -положении пропаргильной группы (4). Добавление щелочи резко ускоряет дейтеробмен (рис. 3,а).

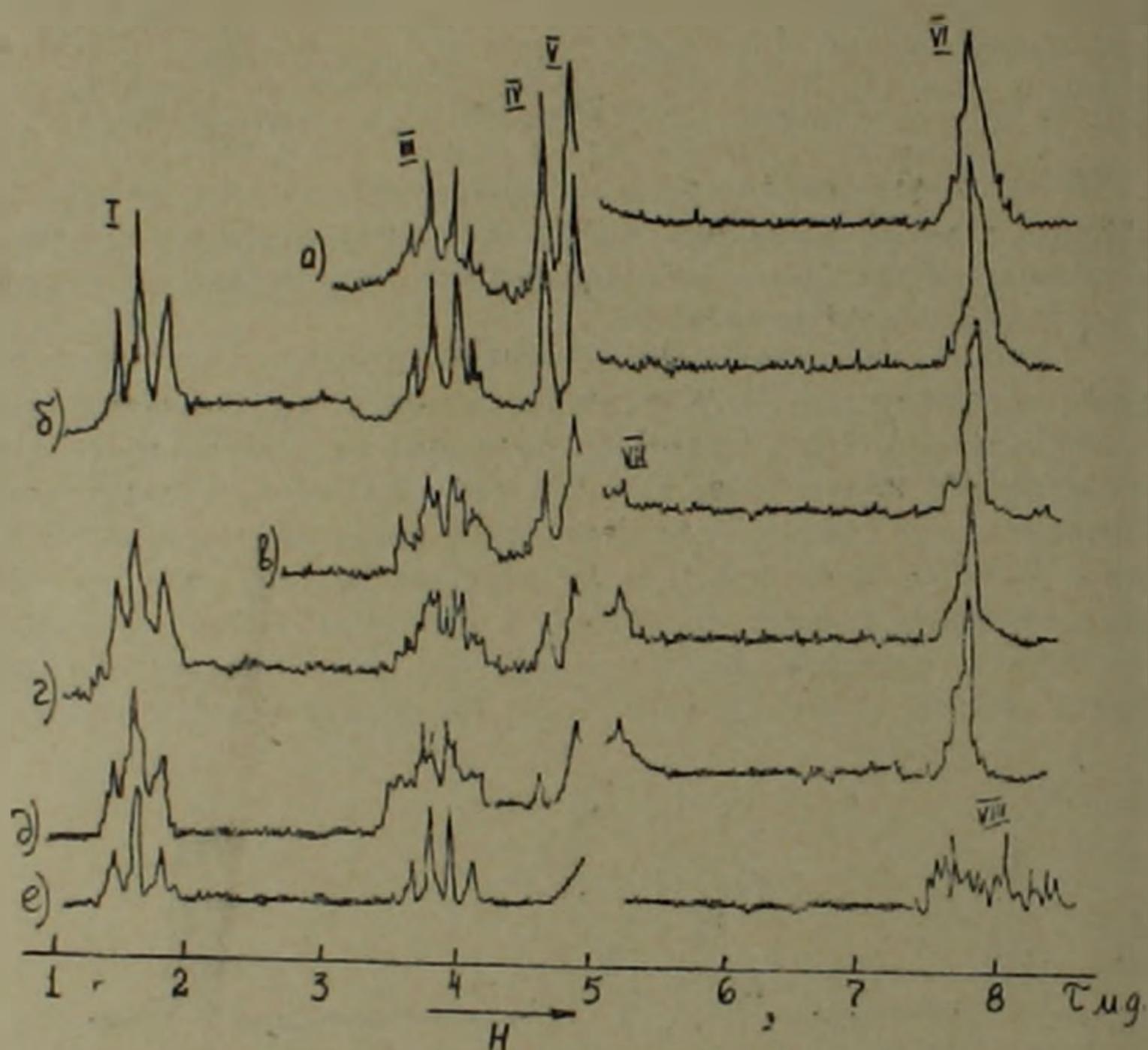


Рис. 3. ЯМР спектры по ходу циклизации соли III в  $\text{D}_2\text{O}$  при  $40^\circ$ : а—через 1 мин. после прибавления  $\text{NaOD}$ ; б—через 10 мин.; в—через 20 мин.; г—через 30 мин.; д—через 60 мин.; е—спектр продукта циклизации I:—1,73 м. д.; II 3,9; VI 7,9; VII 5,35; VIII 8,31.

По ходу реакции появляется пик от метиленовых подородов в продукте циклизации (рис. 3, в,г,д). Этот пик найден путем сравнения спектров, полученных по ходу реакции, со спектром продукта циклизации, полученного в  $\text{H}_2\text{O}$  под действием  $\text{NaOH}$  (рис. 4). Так как интенсивность этого пика не соответствует теоретической, а по окончании реакции он исчезает совсем (рис. 3,е), то естественно сделать предположение о существовании обмена со средой метиленовых водородов. Это предположение подтверждается прогреванием продукта циклизации соли III в  $\text{D}_2\text{O}$  в присутствии  $\text{NaOD}$ : сигнал от метиленовых водородов при этом полностью исчезает.

Схемы б и в включают в качестве первой стадии изомеризацию исходной соли III в соединение с  $\gamma$ -алленовой группировкой. В ЯМР

спектрах на это косвенно указывает усложнение квартета от этильной группы, которое при 50° наблюдается на второй минуте, а при 40° — несколько позже. Вместе с тем эти данные позволяют исключить схему а, не включающую изменений у  $\alpha$ -углеродного атома 3-фенилпроп-аргильной группировки. К седьмой минуте при 50° (и двадцатой — при 40°) появляется пик, свидетельствующий об образовании нафталинового кольца (рис. 3 и 5). Неодновременность усложнения квартета и появления этого пика говорит о том, что изомеризованная соль подвергается циклизации не сразу.

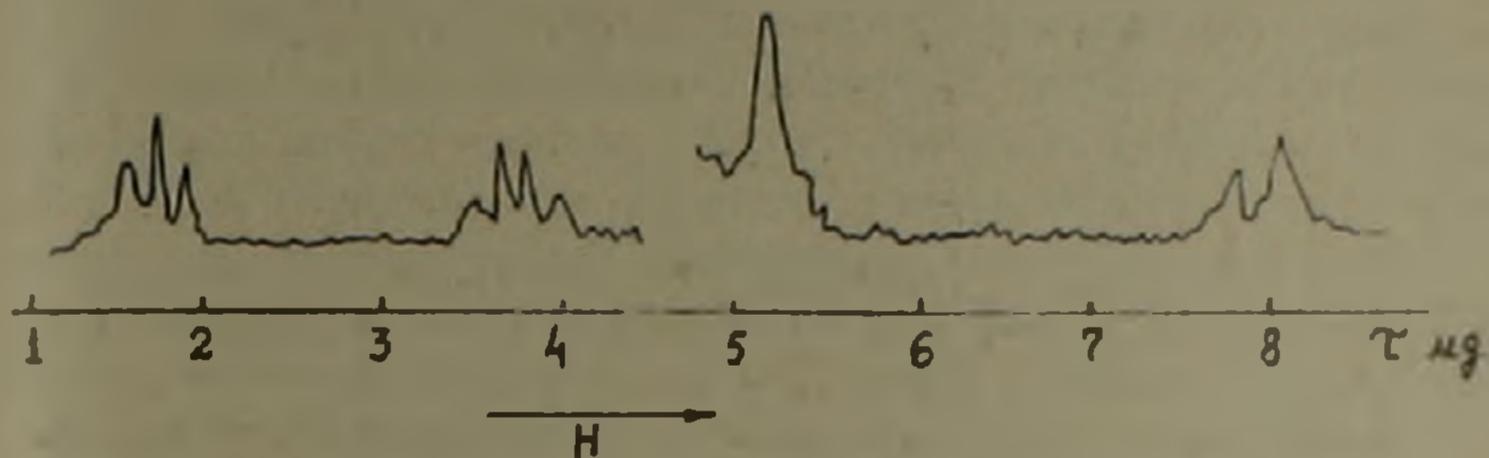


Рис. 4. ЯМР спектр продукта циклизации соли III, полученного в  $H_2O$   $\rho = 1,7$  м. д. III 3,9; VI 7,9; VII 5,35; VIII 8,35

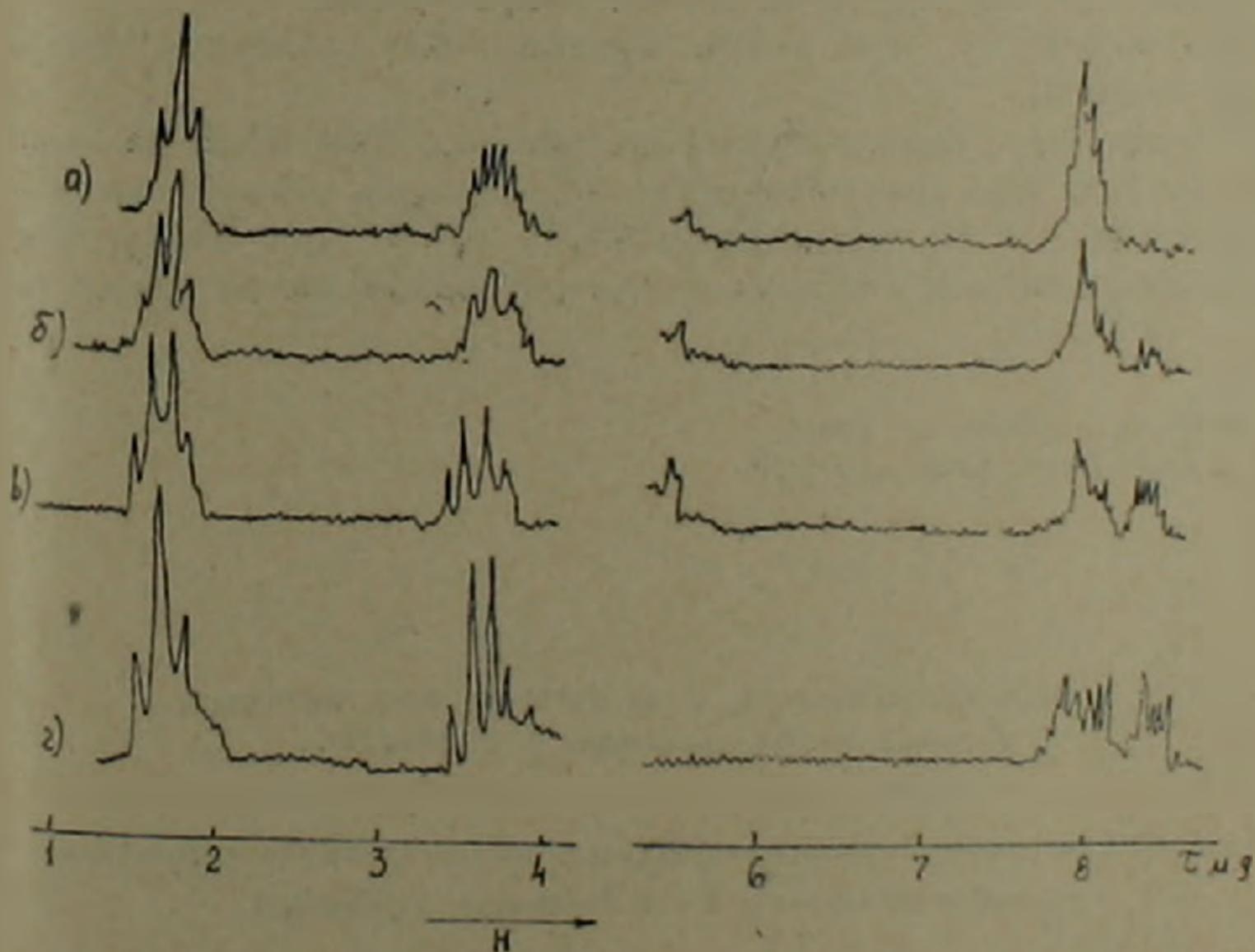
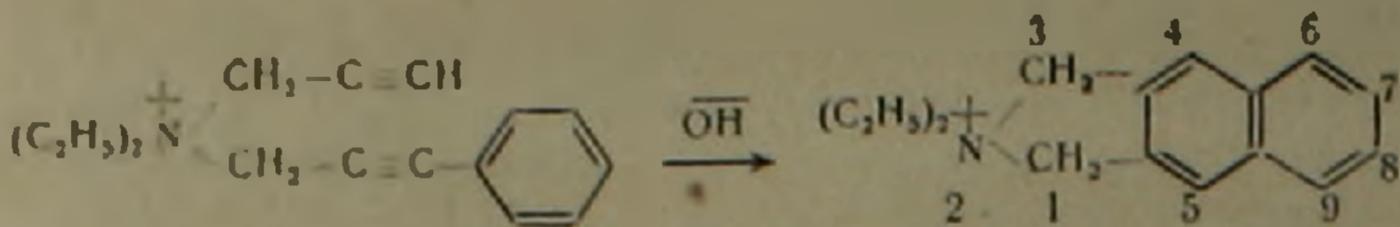


Рис. 5. ЯМР спектры по ходу циклизации соли III в  $D_2O$  при 50° а — через 2 мин.; б — через 7 мин.; в — через 12 мин.; г — через 34 мин

Изомеризация соли III в соединение с  $\alpha$ -алленовой группировкой может привести к появлению дейтерия в  $\gamma$ -положении 3-фенилпроп-диен-1,2-ильной группировки и соответственно в положении 5 продукта циклизации IV по обеим схемам — б и в.



Поэтому все вышесказанное не дает возможности выбора между этими схемами. Выбор делается на основании появления дейтерия в положении 4 продукта циклизации. Сравнение спектра циклизованной соли, полученной в  $H_2O$  под действием  $NaOH$  (рис. 4), со спектром той же соли, полученной в  $D_2O$  под действием  $NaOD$  (рис. 3,е), показывает, что они отличаются формой сигналов от нафталиновой группировки. Асимметричность этого сигнала в первом случае можно объяснить наличием четырех атомов водорода в положениях 4, 5, 6, 9 и двух — в положениях 7 и 8. Симметричная форма сигнала во втором случае указывает на то, что два водородных атома из первых четырех обменялись в процессе циклизации на дейтерий. О появлении дейтерия в положении 5 говорилось выше. При правильности схемы в в 4-ом положении должен находиться водород, чему должен соответствовать асимметричный сигнал от нафталиновой группировки. По схеме б в 4-ом положении должен находиться дейтерий, а сигнал от нафталиновой группировки должен быть симметричным.

Таким образом, полученные спектры ЯМР свидетельствуют в пользу схемы б.

Спектры ЯМР были получены на приборах JNM-3H-60 (60 мГц) и HA-100 (100 мГц). При температуре  $40^\circ$  начальная концентрация соли составляла 0,8 М, концентрация  $NaOD$  — 0,3 М. При температуре  $50^\circ$  концентрации соли и щелочи составляли соответственно 0,6 и 0,15 М.

Институт органической химии  
Академии наук Армянской ССР

Ի. Ն. ԱՐՐԱՆԱՄՅԱՆ-ՐԱՐԱՅԱՆ, Մ. Ա. ՄԱՐԿԵՎԻՉ, Ի. Ս. ՄՈՐՈՉՈՎԱ,  
Հայկական ՍՍՀ ԳԱ ակադեմիկոս Ա. Ք. ՌԱՐԱՅԱՆ

Դիէթիլպրոպարգիլ(3-ֆենիլպրոպալգիլ)ամոնիում բրոմիդի ցիկլացման  
ուսումնասիրությունը ՄՄՌ սպեկտրայի եղանակով

ՄՄՌ սպեկտրայի եղանակով ուսումնասիրված է դիէթիլպրոպարգիլ-(3-ֆենիլպրոպարգիլ)ամոնիումական աղի ցիկլացումը, որն ընթանում է հիմքի կատալիտիկ ազդեցության տակ և բերում է 2,2-դիէթիլ-5,6-բենզիզոինդոլինիումի առաջացմանը: Աշխատանքի նպատակն է ընտրություն կատարել երեք հնարավոր ցիկլացման սխեմաների միջև: Էթիլ խմբերի ազդա-

ճշանի բարդացումը, որը տեղի է ունենում ցիկլացման ընթացքում, խոսում է  
2-այննային խումբ պարունակող միջանկյալ միացությունների գոյացման նա-  
բավորության մասին:

#### ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- <sup>1</sup> Ա. Դ. Բաբայն, Զ. Օ. Կухաճյան, Դ. Դ. Բաբայն, Մ. Ա. Աբրամյան, ԼԱՈՒ ԱՐՄ ՍՏՐ.,  
1. 48, №1 (1969) <sup>2</sup> Մ. Ա. Աբրամյան-Բաբայն, Ա. Դ. Բաբայն, Արմ. քիմ. շյր., 25, 19  
(1972) <sup>3</sup> N. S. Wooding, W. C. E. Higginson, J. Chem. Soc., 774 (1952) <sup>4</sup> Դ. Մ.  
Շառօրյան, Մ. Մ. Շեմյակոն, Մ. Մ. Կոլոսով, Իզվեստյա ԱՈՒ ՍՏՐ., ՕՒՄ, 1133,  
(1958)