ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՀ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

LVII 1973 2

УДК 541.127+547.759.4

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

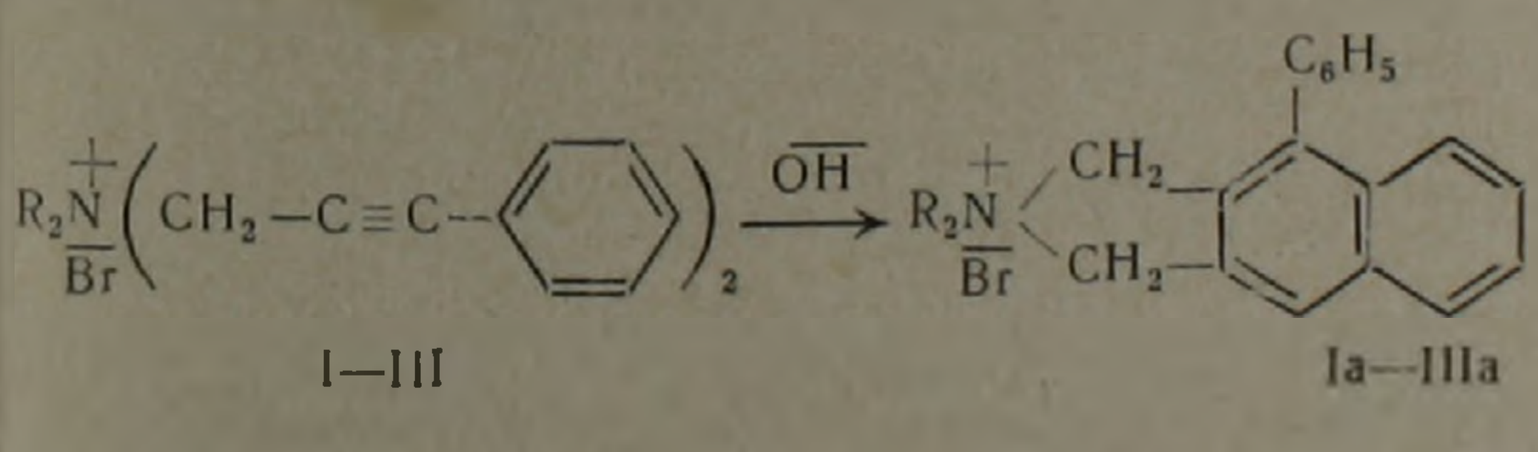
И. А. Абрамян-Бабаян, А. В. Атомян,
академик АН Армянской ССР А. Т. Бабаян

Кинетика внутримолекулярной циклизации диалкилбис (3-фенилпропаргил) аммониевых солей

(Представлено 27/II 1973)

В предыдущем сообщении ([1]), посвященном изучению кинетики катализируемой основаниями циклизации четвертичных аммониевых солей, содержащих наряду с пропаргильной группой 3-арил- или 3-алкенилпропаргильную, было показано, что соли эти составляют две разные изокинетические серии.

В настоящей работе кинетика циклизации изучалась на новых примерах аммониевых солей, содержащих две 3-фенилпропаргильные группы (I—III), циклизация которых приводит к образованию 2,2-диалкил-4-фенил-5,6-бензизоиндолиниевых соединений (Ia—IIIa) ([2]):



I, Ia $R = CH_3$
II, IIa $R = C_2H_5$
III, IIIa $R_2 = (CH_2)_5$

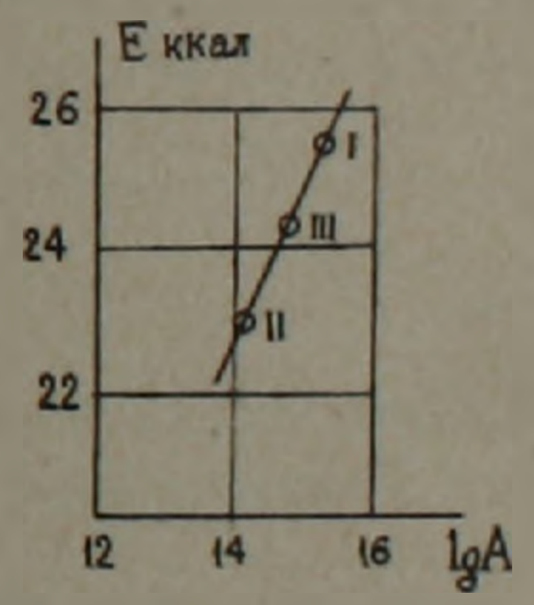


Рис. 1. Зависимость между lgA и E циклизации солей I—III

Измеренные значения констант скорости циклизации солей I—III при различных температурах, а также рассчитанные значения энергий, энтропий активации и констант скорости при 25° приведены в табл. 1. По найденным величинам построена графическая зависимость между логарифмом предэкспоненциального множителя и энергией активации (рис. 1). Как видно из рисунка, точки, соответствующие солям I—III, легли на одну прямую, что, по-видимому, указывает на принадлежность этих солей к одной реакционной серии ([3]).

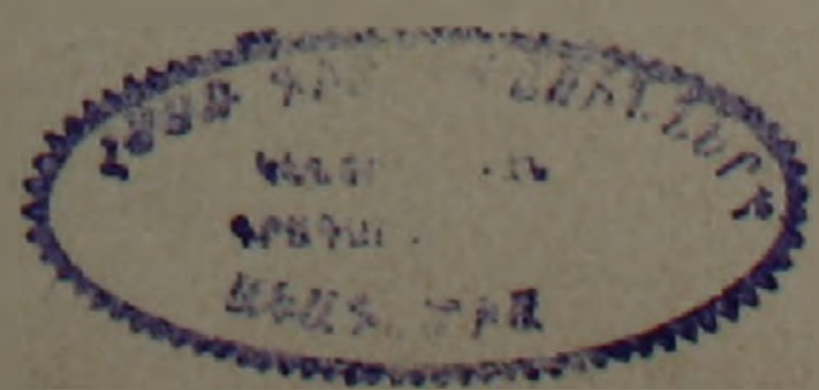


Таблица I

Константы скорости и термодинамические параметры циклизации солей I—III

Исходная соль $R_2\overset{+}{N}(CH_2-C\equiv C-C_6H_5)_2\,\overline{Br}$ №№	R_2	T°C	$k\cdot10^3$, л/мол. сек	E, ккал	lgA	ΔS≠ энтропийные единицы	$k_{25°}\cdot10^3$, л/мол.сек
I	$(CH_3)_2$	44,0	8,13				
		59,0	53,7	25,4	15,4	9,93	0,63
		69,3	179				
		79,0	475				
II	$(C_2H_5)_2$	30,0	5,55				
		39,5	17,3	22,9	14,2	4,62	2,82
		49,7	54,7				
		59,4	167				
III	$(CH_2)_5$	31,0	2,81				
		40,8	10,2	24,2	14,9	7,59	1,26
		48,0	25,2				
		59,6	83,7				

Величина $\beta=\frac{\Delta E/\Delta \lg A}{2{,}3R}$ для этой прямой составляет 477°К и совпадает с изокинетической температурой (≈ 472°К), найденной по точке пересечения прямых, выражающих температурную зависимость констант скорости циклизации солей I—III в аррениусовских координатах. Таким образом, соли I—III составляют новую изокинетическую серию, отличную от двух, найденных ранее.

Сравнение скоростей циклизации солей I—III при 25°С показывает, что этильный аналог циклизуется быстрее метильного, а пентаметиленовая соль занимает промежуточное положение:

$$\underset{I}{(CH_3)_2\overset{+}{N}} < \underset{III}{(CH_2)_5\overset{+}{N}} < \underset{II}{(C_2H_5)_2\overset{+}{N}}$$

Та же последовательность была найдена ранее и для диалкилпропаргил (3-арилпропаргил) аммониевых солей ([1]).

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

Ի. Հ. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ-ԲԱԲԱՅԱՆ, Հ. Վ. ԱՏՈՄՅԱՆ, Հայկական ՍՍՀ
ԳԱ ակադեմիկոս Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

3-տեղակալված պրոպարգիլ խումբ պարունակող ամոնիումական աղերի ներմոլեկուլյար ցիկլացման կինետիկան

Ուսումնասիրված է դիալկիլբիս (3-ֆենիլպրոպարգիլ) ամոնիումական աղերի ներմոլեկուլյար ցիկլացման կինետիկան։ Որոշված են ցիկլացման կինետիկան և ցիկլացման արագության հաստատունները տարբեր ջերմաստիճանների տակ։

Ցույց է տրված, որ դիէթիլամոնիումական աղը ցիկլանում է ավելի ա-

ռագ, քան դիմեթիլամոնիումականը, իսկ պենտամեթիլենային աղը միջանկյալ դիրք է գրավում։

Ցույց է տրված նաև, որ բոլոր ուսումնասիրված աղերը պատկանում են մեկ իզոկինետիկական խմբի։

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *И. А. Абрамян-Бабаян, А. Т. Бабаян*, Арм. хим. жур., т. 25, 19 (1972). [2] *А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Эл. О. Чухаджян*, ДАН Арм. ССР, т. 52, 281 (1971). [3] *I. E. Leffler*, J. Org Chem., 20, 1202 (1955).