

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И  
 АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CVII. КИНЕТИКА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ СОЛЕЙ  
 ДИАЛКИЛАЛЛИЛ(ПРОПАРГИЛ)- $\alpha$ -ФУРИЛМЕТИЛАММОНИЯ

К. Ц. ТАГМАЗЯН, Р. С. МКРТЧЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

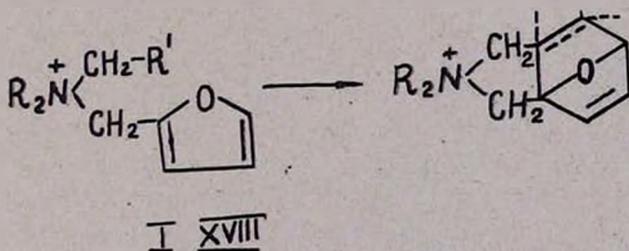
Поступило 28 II 1974

Алкильные группы по своему положительному влиянию на циклизацию диалкилаллил(пропаргил)- $\alpha$ -фурилметиламмониевых солей располагаются в порядке:  $(\text{CH}_2)_5 > \text{O}[(\text{CH}_2)_2]_2 > (\text{C}_2\text{H}_5)_2 > (\text{CH}_3)_2$ . Замена аллильной группы на пропаргильную приводит к уменьшению скорости циклизации. Заместители в диенофильной группе подавляют скорость циклизации. Предложена возможная схема реакции.

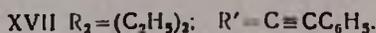
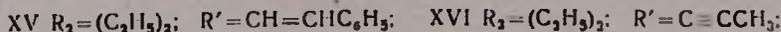
Табл. 3, библиографических ссылок 6.

Нами было установлено, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с  $\alpha$ -фурилметильной группой аллильную или пропаргильную группу, при нагревании их водных, диметилформаимидных или ацетонитрильных растворов на кипящей водяной бане подвергаются внутримолекулярной циклизации [1, 2].

Настоящая работа посвящена изучению кинетики циклизации четвертичных аммониевых солей I—XVII с целью количественной оценки влияния структурных факторов на скорость циклизации.



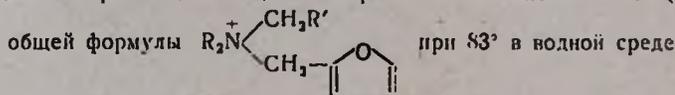
- I  $R_2=(\text{CH}_3)_2$ ;  $R'=\text{CH}=\text{CH}_2$ ; II  $R_2=(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ;  $R'=\text{CH}=\text{CH}_2$ ; III  $R_2=\text{O}[(\text{CH}_2)_2]_2$ ;  $R'=\text{CH}=\text{CH}_2$ ; IV  $R_2=(\text{CH}_2)_5$ ;  $R'=\text{CH}=\text{CH}_2$ ; V  $R_2=(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ ;  $R'=\text{CH}=\text{CH}_2$ ; VI  $R_2=(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ ;  $R'=\text{CH}=\text{CH}_2$ ; VII  $R_2=(\text{CH}_3)_2$ ;  $R'=\text{C}\equiv\text{CH}$ ; VIII  $R_2=(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ;  $R'=\text{C}\equiv\text{CH}$ ; IX  $R_2=\text{O}[(\text{CH}_2)_2]_2$ ;  $R'=\text{C}\equiv\text{CH}$ ; X  $R_2=(\text{CH}_2)_5$ ;  $R'=\text{C}\equiv\text{CH}$ ; XI  $R_2=(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ;  $R'=\text{CH}=\text{CHCH}_3$ ; XII  $R_2=(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ;  $R'=\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ;



Кинетика циклизации изучалась спектрофотометрическим методом в водной среде при длине волны 235 мμ, соответствующей максимальной разности поглощений исходной и циклизованной солей. На примере солей I—X изучалось влияние природы заместителей у азота, а также характера кратной связи в «диенофильной» группе на скорость циклизации. Результаты приведены в табл. 1, из которой видно, что по своему положительному влиянию на циклизацию заместители у азота располагаются в следующем порядке:  $(\text{CH}_2)_5 > \text{O}[(\text{CH}_2)_2]_2 > (\text{C}_2\text{H}_5)_2 > > \text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2) > (\text{CH}_3)_2 > (\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ .

Замена аллильного радикала (I—IV) на пропаргильный (VII—X) приводит к заметному уменьшению скорости циклизации.

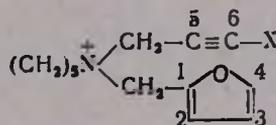
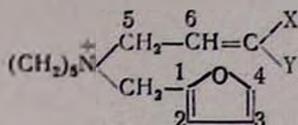
Таблица 1  
Константы скорости циклизации четвертичных аммониевых солей (I—X)



Соли	$R_2$	$R'$	$K \cdot 10^3, \text{ мин}^{-1}$	Соли	$R_2$	$R'$	$K \cdot 10^3, \text{ мин}^{-1}$
I	$(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH} = \text{CH}_2$	1,88	VI	$\text{CH}_3$	$\text{CH} = \text{CH}_2$	4,230
II	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{CH} = \text{CH}_2$	5,99	VII	$\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$	$\text{C} \equiv \text{CH}$	0,065
III	$\text{O}[(\text{CH}_2)_2]_2$	$\text{CH} = \text{CH}_2$	8,34	VIII	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{C} \equiv \text{CH}$	0,265
IV	$(\text{CH}_2)_5$	$\text{CH} = \text{CH}_2$	9,06	IX	$\text{O}[(\text{CH}_2)_2]_2$	$\text{C} \equiv \text{CH}$	0,288
V	$\text{CH}_3$ $\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH} = \text{CH}_2$	0,705	X	$(\text{CH}_2)_5$	$\text{C} \equiv \text{CH}$	0,383

Наблюдающееся значительное снижение скорости реакции при переходе от аллильного радикала (I—IV) к пропаргильному (VII—X) может быть объяснено трудностью подхода реагирующих групп [3].

Известно, что электронодонорные заместители в диенофиле затрудняют циклизацию [4]. Аналогичную картину можно было ожидать и в изучаемой нами реакции (XI—XVII), рассматриваемой в качестве внутримолекулярного аналога реакции Дильса-Альдера. Результаты приведены в табл. 2. Действительно, во всех случаях наличие электронодонорного заместителя в диенофильной группе приводит к значительному снижению скорости реакции. По-видимому, увеличение электронной плотности на углеродном атоме 6 (соли XII, XIV) снижает скорость реакции. Уменьшение скорости в случае солей XI, XIII, XV—XVII, вероятно, связано с пространственными факторами, а именно, с большей связанностью в переходном состоянии атомов 4 и 6.



X=H; Y=CH<sub>3</sub> (XI); X=H; Y=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (XV)

X=Y=CH<sub>3</sub> (XIII)

X=CH<sub>3</sub> (XVI); C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (XVII)

На примере соли II показано, что проведение реакции в водно-спиртовой (94% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O) или ацетонитрильной среде взамен водной приводит лишь к 3- и 7-кратному снижению скорости реакции, соответственно (табл. 3). Отсутствие значительного влияния полярности растворителя на скорость реакции является аргументом в пользу согласованности электронного переноса [5].

Таблица 2

Константы скорости циклизации четвертичных аммониевых солей (XI—XVII)

общей формулы  $(C_2H_5)_3N^+ \begin{matrix} CH_2R \\ CH_2 \end{matrix}$  при 83° в водной среде



Соли	R	$K \cdot 10^4$ , мин <sup>-1</sup>	Соли	R	$K \cdot 10^4$ , мин <sup>-1</sup>
XI	CH=CCH <sub>3</sub>	0,226	XV	CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2,040
XII	C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	0,701	XVI	C≡CCH <sub>3</sub>	0,0145
XIII	CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,021	XVII	C≡CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,067
XIV	C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )=CH <sub>2</sub>	0,541			

На основании полученных данных циклизацию солей I—XVII можно представить по схеме:

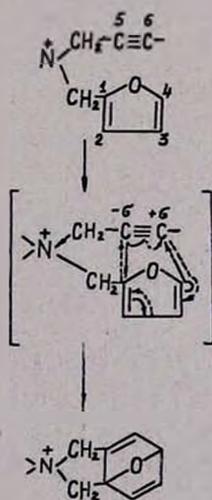
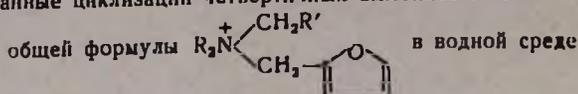


Таблица 3

Кинетические данные циклизации четвертичных аммониевых солей I—XII, XIV, XV



Соли	$R_2$	$R'$	$T, ^\circ C$	$K \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	$E, \text{ккал/моль}$	$\lg A$	$\Delta S^\ddagger, \text{энтр. ед.}$	$K \cdot 10^4, \text{мин}^{-1} (25^\circ)$
I	$(CH_3)_2$	$CH=CH_2$	83,0	1,88	21,2	11,7	- 6,94	0,465
			75,5	0,978				
			64,0	0,291				
			54,0	0,117				
II	$(C_2H_5)_2$	$CH=CH_2$	83,0	5,99	21,6	12,1	- 5,18	1,7
			76,4	3,35				
			67,0	1,40				
			57,2	0,52				
III	$O[(CH_2)_2]_2$	$CH=CH_2$	83,0	8,34	20,5	11,1	-9,82	3,62
			73,5	3,79				
			62,3	1,65				
			54,7	0,74				
IV	$(CH_2)_5$	$CH=CH_2$	83,0	9,06	19,6	10,5	-15,54	3,88
			74,8	4,41				
			65,3	1,90				
			51,3	0,53				
V	$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}$	$CH=CH_2$	83,0	0,705	17,0	8,2	-22,8	0,66
			73,5	0,328				
			64,0	0,173				
			54,0	0,082				
VI	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2CH=CH_2 \end{matrix}$	$CH=CH_2$	83,0	4,23	22,0	12,2	- 4,7	0,95
			73,5	1,80				
			64,0	0,75				
			54,0	0,26				
VII	$(CH_3)_2$	$C \equiv CH$	83,0	0,065	15,5	6,4	-31,41	0,098
			75,5	0,035				
			64,0	0,019				
			54,2	0,009				
VIII	$(C_2H_5)_2$	$C \equiv CH$	83,0	0,265	19,0	8,8	-20,39	0,129
			75,5	0,115				
			64,0	0,055				
			54,2	0,025				
IX	$O[(CH_2)_2]_2$	$C \equiv CH$	83,0	0,288	17,5	8,2	-22,95	0,186
			75,5	0,130				
			64,0	0,068				
			54,2	0,032				
X	$(CH_2)_5$	$C \equiv CH$	83,0	0,383	19,1	9,4	-17,6	0,204
			75,5	0,171				
			64,0	0,082				
			54,2	0,036				
XI	$(C_2H_5)_2$	$CH=CHCH_3$	83,0	0,226	25,3	12,9	- 1,31	0,038
			73,5	0,085				
			64,0	0,03				
XII	$(C_2H_5)_2$	$C(CH_3)=CH_2$	83,0	0,559	23,4	12,2	- 4,92	0,085
			73,5	0,213				
			64,0	0,084				
XIV	$(C_2H_5)_2$	$C(C_6H_5)=CH_2$	83,0	0,158	18,4	8,5	-21,5	0,101
			73,5	0,078				
			64,0	0,036				
XV	$(C_2H_5)_2$	$CH=CHC_6H_5$	83,0	2,04	26,42	14,2	- 4,45	0,151
			73,5	0,756				
			64,0	0,254				

Таким образом, мы имеем дело с внутримолекулярным синхронным процессом [6], движущей силой которого является нуклеофильная атака углеродного атома 4 по атому 6.

В табл. 3 приведена температурная зависимость констант скоростей циклизации солей I—XV. Там же даются вычисленные значения энергии, энтропии активации и констант скоростей при 25°.

### Описание эксперимента

Измерения велись на спектрофотометре СФ-4А. Для всех исходных и циклизованных солей наблюдается выполнимость закона Ламберта-Бера. Исходные аммониевые соли получены по [1,2].

Применялась следующая методика эксперимента. Водный раствор соли при концентрации  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  *н* термостатировался в кварцевых кюветах. Измерения велись при волне 235 *нм*, константы скорости вычислялись с графиков  $[-\lg [D - D_{\infty}] - (t)]$  и по формуле

$$K = \frac{2,303}{t} \lg \frac{D_0 - D_{\infty}}{D_t - D_{\infty}},$$

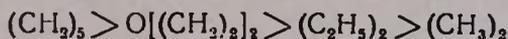
где  $D_0$ ,  $D_{\infty}$  и  $D_t$  — начальная, конечная и текущая оптические плотности. Результаты приведены в таблицах.

### ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

#### СVII. ԴԻԱԿԻԼ(ՊՐՈՊԱՐԳԻԼ)- $\alpha$ -ՖՈՐԻԼԻՄԵԹԻԼ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱԶԵՐԻ ՆԵՐՄՈՆԵԿՈՒԱՅԻՆ ՑԻԿԼԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Կ. Մ. ՔԱԼՄԱՋՅԱՆ, Ռ. Ս. ՄԿՐՏՅԱՆ և Ա. Ք. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ դիակիլիլիլ(պրոպարգիլ)- $\alpha$ -ֆորիլմեթիլ ամոնիումային աղերում ալիլիլ խմբերը ցիկլացման ռեակցիայի վրա թողած իրենց դրական ազդեցությունը դասավորվում են հետևյալ հաջորդականությամբ՝



Հաստատված է, որ շորորդային ամոնիումային աղերում ալիլային խմբի փոխարինումը պրոպարգիլայինով բացասաբար է ազդում ռեակցիայի արագության վրա:  $\beta$ ,  $\gamma$ -Չհագեցած խմբում տեղակալիչները ցիկլացման արագության վրա ունեն բացասական ազդեցություն:

Նկատված փաստերի և զրականական տվյալների հիման վրա առաջարկված է ցիկլացման ռեակցիայի սխեման:

## INVESTIGATION OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CVII. THE INTERMOLECULAR CYCLIZATION KINETICS OF DIALKYLALLYL-(PROPARGYL)- $\alpha$ -FURYL METHYL AMMONIUM SALTS

K. Ts. TAHMAZIAN, R. S. MKRTCHIAN and A. T. BABAYAN

The cyclization kinetics of quaternary ammonium salts with the general formulas I—XVII has been studied with the purpose of determining the effect of structure on the cyclization rate. A probable cyclization scheme has been proposed.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Р. С. Мкртчян, ДАН Арм. ССР; 4 (1972).
2. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Р. С. Мкртчян, ЖОРХ (в печати).
3. R. Hoffman, Acc. Chem. Res., 4, 1 (1971).
4. J. Souer, H. West, Angew. Chem., 74, 353 (1962).
5. A. Wasserman, Trans. Faraday Soc., 34, 128 (1938).
6. R. B. Woodward, R. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., 87, 395, 4388 (1965).