ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVII, № 9, 1974

УДК 541.127+547.333.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CVI. КИНЕТИКА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ СОЛЕЙ ДИАЛКИЛАЛЛИЛ (ПРОПАРГИЛ)-2,4-ПЕНТАДИЕНИЛАММОНИЯ

Г. О. ТОРОСЯН, К. Ц. ТАГМАЗЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

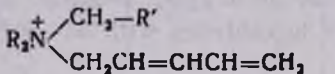
Поступило 18 XII 1973

По положительному влиянию на циклизацию алкильные группы диалкилаллил (пропаргил)-2,4-пентадиениламмониевых солей располагаются в порядке: $(CH_2)_5 > (C_2H_5)_2 > O[(CH_2)_2]_2 > (CH_3)_2$. Замена аллильной группы на пропаргильную резко увеличивает скорость циклизации, заместители же в β,γ-непредельной группе уменьшают ее. Предложена возможная схема реакции.

Рис. 1, табл. 3, библ. ссылок 8.

Четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с 2,4-пентадиенильной группу аллильного или пропаргильного типа, при нагревании их водных, диметилформамидных или ацетонитрильных растворов подвергаются внутримолекулярной циклизации [1—3].

Настоящая работа посвящена изучению кинетики циклизации четвертичных аммониевых солей общей формулы (а) с целью уточнения влияния структурных факторов на скорость реакции.



(a)

$R_2 = (CH_3)_2$; $(C_2H_5)_2$; $(CH_2)_5$; $O[(CH_2)_2]_2$; $R' = -C=C<$; $C\equiv C-$.

Кинетика циклизации изучалась спектрофотометрическим методом на СФ-4А в водной среде при длине волны 230—235 *нм*, соответствующей максимальной разности поглощения исходной и циклизованной солей. Для всех исходных и циклизованных солей наблюдается выполнимость закона Ламберта-Бера. Водный раствор 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

$$k = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{D_0 - D_\infty}{D - D_\infty},$$

где D_0, D_∞, D — начальная, конечная и текущая оптические плотности. Результаты приведены в таблицах.

Таблица 1

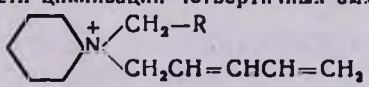
Константы скорости циклизации четвертичных аммониевых солей I—VIII общей формулы $R_2\overset{+}{N}(CH_2{-}R')(CH_2CH{=}CHCH{=}CH_2)$ при 85° в воде

Соединение	R_2	R′	$K\cdot10^2$, $мин^{-1}$	Соединение	R_2	R′	$K\cdot10^2$, $мин^{-1}$
I	$(CH_3)_2$	CH=CH₂	0,098	V	$(CH_3)_2$	C≡CH	11,58
II	$O[(CH_2)_2]_2$		0,19	VI	$O[(CH_2)_2]_2$		14,70
III	$(C_2H_5)_2$		0,21	VII	$(C_2H_5)_2$		17,40
IV	$(CH_2)_5$		0,57	VIII	$(CH_2)_5$		22,10

На примере солей I—VIII изучено влияние природы алкильных групп при азоте, а также в β, γ-непредельной группе на скорость реакции. Данные приведены в табл. 1, из которой видно, что скорость циклизации возрастает при переходе от диметильных (I, V) к морфолиниевым (II, VI), диэтильным (III, VII) и пиперидиниевым (IV, VIII) солям. Замена аллильной группы пропаргильной приводит к резкому увеличению скорости реакции.

Влияние заместителей в β, γ-непредельной группе изучалось на примере пиперидиниевых солей. Как показывают данные табл. 2, метильный и фенильный заместители уменьшают скорость циклизации.

Таблица 2

Константы скорости циклизации четвертичных аммониевых солей общей формулы  при 85° в воде

Соединение	R	$K\cdot10^2$, $мин^{-1}$	Соединение	R	$K\cdot10^2$, $мин^{-1}$
IV	CH=CH₂	0,57	VIII	C≡CH	22,10
IX	CH=CHCH₃	0,037	XIV	C≡CCH₃	0,62
X	CH=C(CH₃)₂	очень медленно	XV	C≡CC₆H₅	0,011
XI	C(CH₃)=CH₂	0,092			
XII	C(C₆H₅)=CH₂	0,022			
XIII	CH=CHC₆H₅	0,29			

Уменьшение скорости реакции в случае соли XI объясняется, по-видимому, увеличением электронной плотности на γ-углеродном атоме, в случае же солей IX и X оно, вероятно, связано с пространственными факторами. Этим можно объяснить подавление скорости циклизации и в остальных случаях.

Таблица 3

Кинетические данные циклизации четвертичных аммониевых солей (V—VIII) общей формулы $R_2\overset{+}{N}<^{CH_2C\equiv CH}_{CH_2CH=CHCH=CH_2}$ в водной среде

Соединение	R_2	T, °C	$K\cdot10^2$, $мин^{-1}$	E, ккал	lg A	ΔS^*, энтр. ед.	$K\cdot10^2$, $мин^{-1}$
V	$(CH_3)_2$	56,2 63,9 75,0 85,0	0,89 1,63 5,65 11,58	21,50	12,20	— 4,70	0,0332
VI	$O[(CH_2)_2]_2$	55,1 65,0 74,5 85,0	1,38 3,23 6,40 14,70	18,30	10,32	—13,30	0,0824
VII	$(C_2H_5)_2$	54,2 64,9 76,0 85,0	1,47 3,51 8,13 17,40	19,05	10,85	—10,78	0,0861
VIII	$(CH_2)_5$	57,2 66,2 74,9 85,0	2,58 (1,43)* 5,07 11,30 22,10	17,70	10,19	—13,88	0,146

* В среде этанола.

В табл. 3 приведены кинетические данные циклизации диалкилпропаргил-2,4-пентадиениламмониевых солей и вычислены значения констант скорости при 25°. Во всех случаях ΔS^* имеет отрицательное значение — свидетельство полярности переходного состояния. Об этом говорит и снижение скорости реакции при замене водного раствора этанольным.

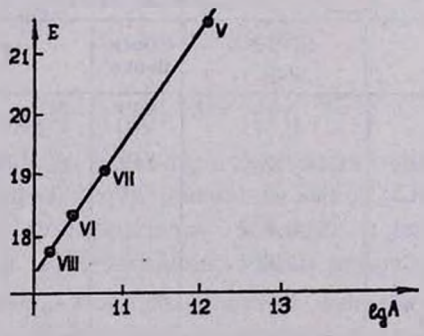


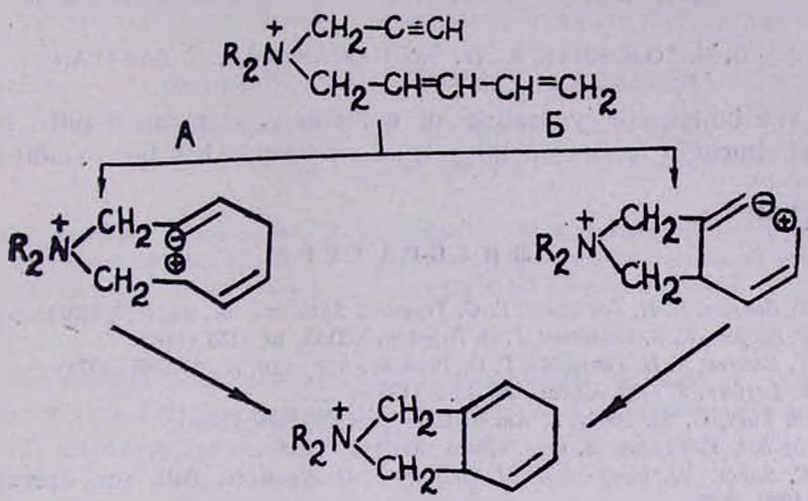
Рис. Зависимость между lg A и энергией активации аммониевых солей V—VIII.

Как видно из рисунка, зависимость между lgA и E является линейной. По-видимому, имеем дело с изокинетической серией [4], т. е. циклизация солей протекает через однотипное переходное состояние.

График зависимости $\lg K - \varphi(1/T)$ для этих солей образует пучок прямых, пересекающихся в точке, соответствующей изокинетической температуре $\beta = 365$ К, рассчитанной также по уравнению $\beta = \frac{dE|dl_gA}{4{,}574}$.

Изучение кинетики реакции циклизации в щелочной среде оказалось невозможным из-за побочных реакций [2].

Процесс циклизации можно представить по схеме



Согласно [5—8], можно отдать предпочтение направлению (А).

Исходные аммониевые соли получены по прописям [1, 2, 3].

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CVI. Դիալկիլալիլ (պրոպարգիլ)-2,4-պենտադիենիլ ամոնիումային աղերի ներմոլեկուլային ցիկլացման կինետիկան

Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Կ. Ե. ԹԱՀՄԱԶՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ներկա աշխատանքը նվիրված է ալիլ կամ պրոպարգիլ տիպի խմբի հետ մեկտեղ 2,4-պենտադիենիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերի ներմոլեկուլային ցիկլացման ռեակցիայի կինետիկայի ուսումնասիրմանը։ Ցույց է տրված, որ դիալկիլալիլ (պրոպարգիլ)-2,4-պենտադիենիլ ամոնիումային աղերում ալկիլ խմբերը ցիկլացման ռեակցիայի վրա թողած իրենց դրական ազդեցությամբ դասավորվում են հետևյալ հաջորդականությամբ՝

$$(CH_3)_3 > (C_2H_5)_2 > O[(CH_2)_2]_2 > (CH_3)_2,$$

Հաստատված է, որ չորրորդային ամոնիումային աղերում ալիլային խմբի փոխարինումը պրոպարգիլայինով խիստ մեծացնում է ռեակցիայի

արագությունը։ β, γ-Չհագեցած խմբում տեղակալիչները ցիկլացման արագության վրա ունեն բացասական ազդեցություն։

Բերված փաստերի և գրականական տվյալների հիման վրա առաջարկված է ցիկլացման ռեակցիայի ենթադրյալ սխեմա։

STUDIES ON AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CVI. THE KINETIC OF INTERMOLECULAR CYCLIZATION OF SALTS OF DIALKYLALLYL(PROPARGYL)(2,4-PENTADIENYL)AMMONIUM

G. H. TOROSSIAN, K. Ts. TAGMAZIAN and A. T. BABAYAN

The kinetics of cyclization of quaternary ammonium salts, the effect of structural factors on the rate of cyclization has been studied.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Г. О. Торосян,* Арм. хим. ж., 24, 1077 (1971).
2. *А. Т. Бабаян, К. О. Тагмазян, Г. О. Торосян,* ЖОрХ, 10, 1156 (1973).
3. *А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Г. О. Торосян,* Арм. хим. ж., 27, 485 (1974).
4. *J. E. Leffler,* J. Org. Chem., 20, 1202 (1955).
5. *E. F. Luts, G. M. Bally,* J. Am. Chem. Soc., 86, 3899 (1964).
6. *T. Inukai, T. Kojima,* J. Org. Chem., 31, 1121 (1966).
7. *J. C. Soula, D. Lumbroso, M. Hellin, F. Goussemant,* Bull. Soc. Chim. France, 1966, 2065.
8. *J. C. Soula, D. Lumbroso, M. Hellin, F. Goussemant,* Bull. Soc. Chim. France, 1966, 2059.