

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.127.952+547.12.333

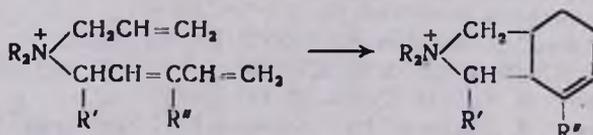
КИНЕТИКА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ СОЛЕЙ
 ДИАЛКИЛАЛЛИЛ (ПРОПАРГИЛ)-2,4-АЛКАДИЕНИЛАММОНИЯ

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

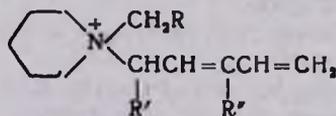
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 X 1975

Нами было показано, что для внутримолекулярной циклизации солей четырехзамещенного аммония, содержащих наряду с группой аллильного или пропаргильного типа метилзамещенную 2,4-пентадиенильную группу, требуется более длительное нагревание [1], чем для их аналогов, содержащих незамещенную 2,4-пентадиенильную группу [2].



Настоящее исследование посвящено кинетике циклизации указанных солей общей формулы А с целью количественной оценки влияния метильного заместителя.



[A]

$R=CH=CH_2$, $C \equiv CH$ R' и $R''=H, CH_3$.

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 [3].

Константа скорости вычислялась с графиков $[-\lg(D_t - D_\infty)] - (t)$ и по уравнению

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

где D_0 , D_t , D_∞ — начальная, текущая и конечная оптические плотности.

Результаты, приведенные в таблице, свидетельствуют об отрицательном влиянии метильного заместителя в положениях 1 и 3 диеновой группы. Особенно заметно это у солей, содержащих в качестве «диенофильной» пропаргильную группу.

Таблица

Константы скорости циклизации аллил(пропаргил)-2,4-алкадиенил-пиперидиновых солей в воле при 85°

Исходная соль	$10^2 \cdot k, \text{ мин}^{-1}$	
	R	
	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$
$(\text{CH}_2)_5\text{N}^+\begin{matrix} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$	0,57	22,10
$(\text{CH}_2)_5\text{N}^+\begin{matrix} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	0,22	0,84
$(\text{CH}_2)_5\text{N}^+\begin{matrix} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	0,31	1,30

Эти результаты противоречат литературным данным, согласно которым, в межмолекулярных реакциях Дильса-Альдера активность диеновой группы увеличивается при введении метильного заместителя [4].

Наблюдаемое нами уменьшение скорости реакции при введении метильного заместителя в «диеновую» группу можно объяснить пространственными затруднениями, возникающими при внутримолекулярном процессе.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. Ц. Тагмазян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 10, 2082 (1974).
2. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Г. О. Торосян, ЖОрХ, 9, 1156 (1973).
3. Г. О. Торосян, К. Ц. Тагмазян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 27, 752 (1974).
4. E. J. Wilt, G. T. Lester, G. A. Ropp, J. Am. Chem. Soc., 78, 2101 (1956).