

КИНЕТИКА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

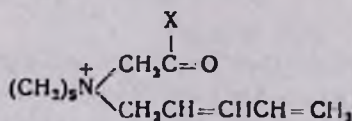
К. Ц. ТАГМАЗЯН, Г. О. ТОРОСЯН, Р. С. МКРТЧЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

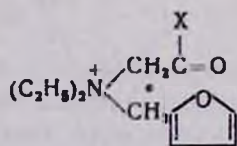
Поступило 1 X 1975

Четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с 2,4-пентадиеной (фурфурильной) группой фенацильную, ацетонильную или карбметоксиметильную группы, циклизуются при продолжительном нагревании их растворов в диметилформамиде (воде) с образованием оксопроизводных ди- и тетрагидронэониндолия [1,2].

Настоящая работа посвящена определению констант скоростей циклизации четвертичных аммониевых солей Ia-в и IIa-в с целью количественной оценки влияния заместителей у карбонильной группы на скорость циклизации.



Ia-в



IIa-в

X = CH₃ (а), C₆H₅ (б), OCH₃ (в).

В таблице приведены константы скорости, определенные спектрофотометрическим методом [3], а также константы скорости циклизации аллильных аналогов.

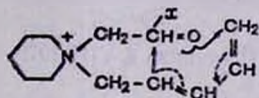
Таблица
 Константы скорости циклизации солей Ia-в при 85° и IIa-в при 83° в воде

Исходная соль	10 ³ · K, мин ⁻¹			
	R			
	CH=CH ₂ *	C-CH ₂ O	C-C ₆ H ₅ O	C-OC ₆ H ₅ O
$\text{(CH}_3\text{)}_3\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{R} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$	0,57	1,00	1,38	очень медленно
$\text{(C}_2\text{H}_5\text{)}_3\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{R} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$	5,99	0,025	0,54	очень медленно

* Приводятся из [1, 2] для сравнения.

Как видно из этих данных, скорость циклизации солей Ia и Ib превышает таковую аллильных аналогов. Обратная картина наблюдается в случае солей IIa и IIб, что, по-видимому, может быть объяснено существованием в переходном состоянии дополнительных Р-Р взаимодействий между неподеленными парами электронов кислородных атомов фурфурильной и карбонильной групп. Метоксиловый заместитель (Iв, IIв) в обоих типах солей отрицательно влияет на скорость циклизации.

Полученные результаты говорят в пользу циклизации как внутримолекулярного синхронного процесса, движущей силой которого является нуклеофильная атака по углеродному атому карбонильной группы.



ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Г. О. Торосян, Арм. хим. ж., 27, 485 (1974).
2. К. Ц. Тагмазян, Р. С. Мкртчян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 10, 1642 (1974).
3. Г. О. Торосян, К. Ц. Тагмазян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 27, 752 (1974).
4. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, А. И. Иоффе, Р. С. Мкртчян, Г. О. Торосян, ДАН Арм. ССР, 58, 275 (1974).