

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И  
 АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХХІХ. КИНЕТИКА ЦИКЛИЗАЦИИ АЛЛИЛ-2,4-ПЕНТАДИЕНИЛ(ФУРФУРИЛ)-  
 АМИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В 2-АЦИЛ-  
 ТЕТРАГИДРО(6,7-ЭПОКСИТЕТРАГИДРО)ИЗОИНДОЛИНЫ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 V 1976

Спектрофотометрическим методом изучена кинетика циклизации аллил-2,4-пентаденил(фурфурил)амидов карбоновых кислот в водной среде. По своему положительному влиянию на скорость циклизации ацильные группы располагаются в следующем порядке:

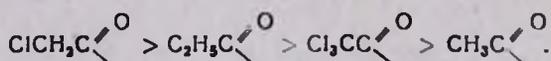
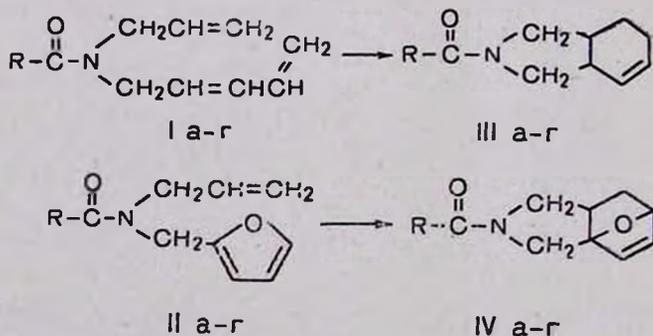


Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылки. 3.

Аллил-2,4-пентаденил(фурфурил)амиды карбоновых кислот подвергаются внутримолекулярной циклизации с образованием производных 2-ацилтетрагидроизоиндолина (5,7а-эпокситетрагидроизоиндолина) [1, 2].



R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, ClCH<sub>2</sub>, Cl<sub>3</sub>C.

В настоящей работе для выяснения механизма циклизации и установления влияния природы ацильных групп на скорость циклизации изучены кинетические закономерности циклизации аллил-2,4-пентаденил(фурфурил)амидов карбоновых кислот в водной и водно-спиртовой средах.

## Экспериментальная часть

Аллил-2,4-пентадиенил(фурфурил)амиды получены по [2].

Кинетика циклизации была изучена спектрофотометрическим методом на приборе СФ-4а при длинах волны 225-235 нм, соответствующих максимальной разности поглощения исходных и циклизованных амидов. Для всех соединений наблюдается выполнимость закона Ламберта-Бера.

Таблица

Кинетические данные циклизации амидов Ia-г и IIa-г в водном растворе

Соединение	R	T, °C	$K \cdot 10^3$ , мин	E, ккал	lg A	$-S^*$ , внтр. ед.	$K \cdot 10^3$ , мин 25°
Ia	CH <sub>3</sub>	55,2	0,0146	20,36	9,78	10,18	0,00061
		64,3	0,034 (0,029)*				
		70,1	0,066 (0,054)*				
		86,2	0,202				
Iб	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	56,0	0,039	16,85	8,71	20,34	0,00266
		65,2	0,076				
		73,1	0,176				
		86,3	0,350				
Iв	ClCH <sub>2</sub>	53,4	0,101	16,17	7,87	24,53	0,00734
		65,2	0,234				
		75,6	0,440				
		86,0	0,980				
Iг	Cl <sub>2</sub> C	57,3	0,044	15,38	7,06	28,22	0,00331
		66,5	0,081				
		74,9	0,140				
		86,2	0,300				
IIa	CH <sub>3</sub>	55,5	0,061	18,00	8,79	20,31	0,00352
		64,8	0,120 (0,110)*				
		75,5	0,290 (0,240)*				
		85,9	0,590				
IIб	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	55,3	0,071	18,45	9,71	16,10	0,0135
		65,5	0,0360				
		75,2	0,360				
		85,3	0,770				
IIв	ClCH <sub>2</sub>	58,1	0,230	16,92	8,57	21,60	0,0130
		67,5	0,490				
		74,5	0,940				
		84,6	1,480				
IIг	Cl <sub>2</sub> C	56,1	0,110	14,75	6,88	29,04	0,0104
		66,2	0,220				
		75,5	0,380				
		84,5	0,660				

\* Водным этанолом.

Водный раствор амидов концентрации  $10^{-3} - 10^{-4}$  м термостатировался в кварцевых кюветках. Кинетические кривые описываются уравнением для необратимых реакций первого порядка. Эффективные константы скорости ( $K_{эф}$ ) вычислялись по уравнению

$$K_{эфф} = \frac{2,3}{t} \lg \frac{D_0 - D_{\infty}}{D - D_{\infty}}$$

где  $D_0$ ,  $D$ ,  $D_{\infty}$  — начальная, текущая и конечная оптические плотности реакционной смеси.  $K_{эфф}$  сохраняет постоянство вплоть до глубоких степеней превращения исходного амида в продукт циклизации.

Из зависимости  $[\lg K - 1/T \cdot 10^{-3}]$  вычислялись энергии активации,  $\lg A$  и  $-\Delta S^{\ddagger}$ , а также значения констант скорости при  $25^{\circ}$  (табл.).

### Обсуждение результатов

Из приведенных в таблице данных видно, что скорость циклизации возрастает при переходе от аллил-2,4-пентадиенил(фурфурил)ацетамида (Ia, IIa) к аллил-2,4-пентадиенил(фурфурил)прихлорацетамиду (Iг, IIг), аллил-2,4-пентадиенил(фурфурил)пропионамиду (Iб, IIб) и аллил-2,4-пентадиенил(фурфурил)моноклорацетамиду (Iв, IIв).

Во всех случаях  $\Delta S^{\ddagger}$  имеет большое отрицательное значение — свидетельство о высокоупорядоченном синхронном переходном состоянии. Об этом говорит и ничтожная разница в величинах  $K_{эфф}$  при замене растворителя (воды — водным этанолом).

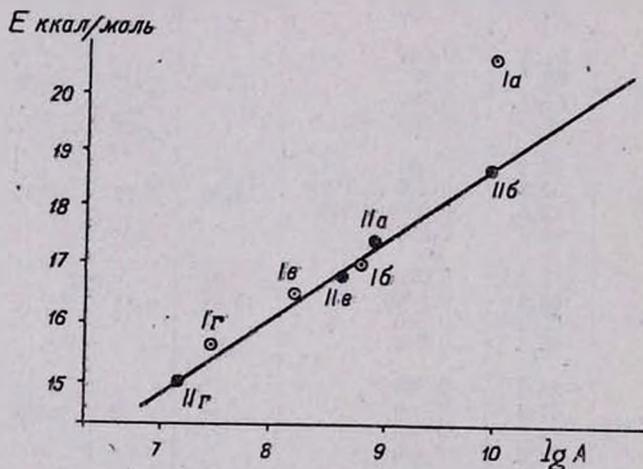
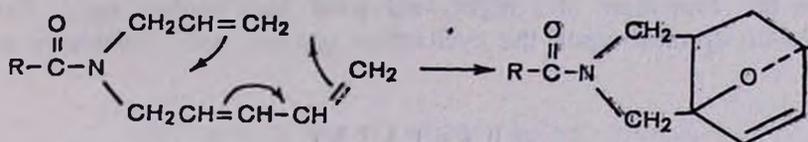


Рис. График зависимости между  $\lg A$  и энергией активации амидов Ia-г и IIa-г.  $\circ$  — аллил-2,4-пентадиенилациламиды (Ia-г),  $\bullet$  — аллилфурфурилациламиды (IIa-г).

Как видно из рисунка, зависимость между  $\lg A$  и  $E$  для Iб-г и IIб-г является линейной. По-видимому, имеем дело с изокINETической серией, т. е. циклизация амидов протекает через однотипное переходное состояние [3]. Амиды Ia и IIa выпадают из этой серии.

Реакция не катализируется кислотами Льюиса ( $ZnCl_2$ ,  $CuCl$ ).

Процесс циклизации можно представить схемой



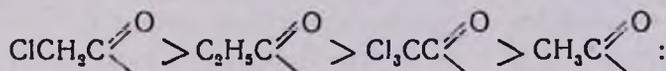
На модели («Courtauld Atomic Models») видно, что трихлорацетильная группа в амидах Iг и IIг создает пространственные затруднения. Этим, по-видимому, можно объяснить уменьшение скорости реакции в случае Iг и IIг.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱԹՈՒՄ

CXXIX. 2-ԱՅԻԼՏԵՏՐԱԶԻԻՐՈ (5,7-ԷՊՕՄԻՏԵՏՐԱԶԻԻՐՈ) ԻՋՈՒՆԻՈԼԻՆՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԿԱՐԲՈՆԱԹՐՈՒՆԵՐԻ ԱԼԻԼ-2,4-ՊԵՆՏԱԴԻԵՆԻԼ- (ՖՈՒՐՖՈՒՐԻԼ) ԱՄԻԿՆԵՐԻ ՑԻԿԼՄԱՄԸ

Տ. Ռ. ՄԵԼԻԺՅԱՆ, Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ռ. Ս. ՄԿՐՏՅԱՆ,  
Կ. Ծ. ԲԱԶՄԱԶՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Աշխատանքը նվիրված է կարբոնաթթուների ալիլ-2,4-պենտադիենիլ(ֆուրֆուրիլ)ամիդների ցիկլման կինետիկայի ուսումնասիրմանը: Ցույց է տրված, որ ացիլ խմբերը ցիկլման վրա թողած իրենց դրական ազդեցությամբ դասավորվում են հետևյալ հաջորդականությամբ՝



Ստացված կինետիկական տվյալները խոսում են ցիկլման այնպիսի մեխանիզմի օգտին, ըստ որի առաջանում է բարձրկարգավորված միջանկյալ վիճակ: Հավաքված մոդելից երևում է, որ տրիքլորացետիլ խումբը ստեղծում է տարածական դժվարություններ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXXIX. KINETICS OF 2-ACYL-TETRAHYDRO-(5,7a-EPOXYTETRAHYDRO)-ISOINDOLINE FORMATION THROUGH CYCLIZATION OF ALLYL-2,7-PENTADIENYL(FURFURYL)CARBOXYLIC ACID AMIDES

T. R. MELIKIAN, G. H. TOROSSIAN, R. S. MKRTCHIAN, K. Ts. TAHMAZIAN and A. T. BABAYAN

The work has been devoted to kinetic studies of allyl-2,4-pentadienyl(furfuryl)carboxylic acid amide cyclization. The positive influence of the acyl groups on the cyclization has been determined and classified. The data obtained are in favour of such a mechanism which in-

volves the formation of a highly regulated intermediate state. The influence of structure upon the cyclization rate has been considered too.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмазян, Г. О. Торосян, Т. Р. Меликян, Арм. хим. ж., 29, 90 (1976).
2. А. Т. Бабалян, Т. Р. Меликян, Г. О. Торосян, Р. С. Мкртчян, К. Ц. Тагмазян, Арм. хим. ж., 29, 389 (1976).
3. I. E. Leffler, J. Org. Chem., 20, 1202 (1955).