

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

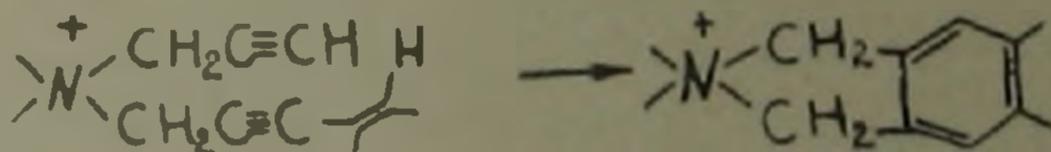
УДК 542.947 + 547.526

Академик АН Армянской ССР А. Т. Бабаян, И. А. Абрамян

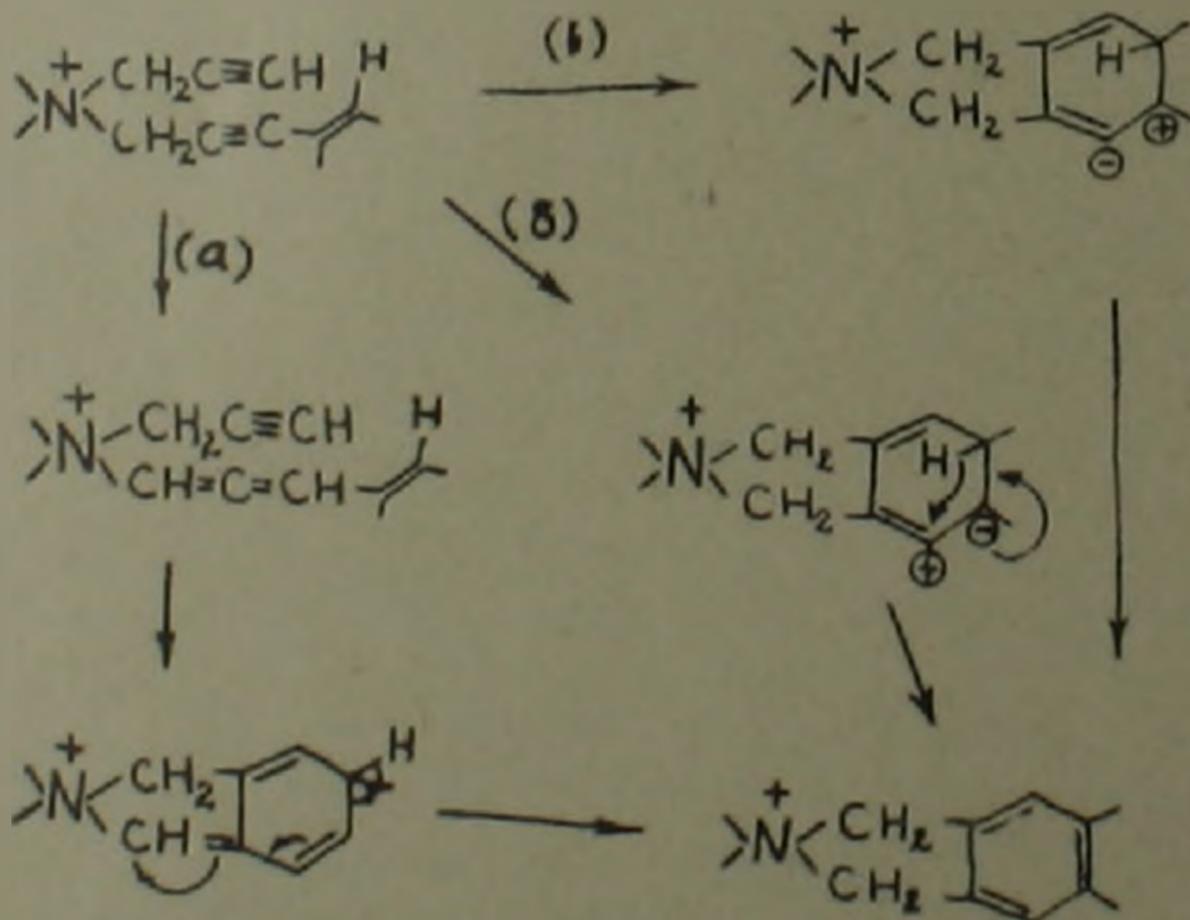
Кинетика внутримолекулярной циклизации дилкилпропаргил-
 -(γ-арил(или алкенил)-пропаргил)-аммониевых солей

(Представлено 29/XI 1969)

Четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с пропаргильной группой γ-арил или γ-алкенилпропаргильную группу, под действием нуклеофильных агентов подвергаются внутримолекулярной циклизации, образуя производные изоиндолиния (1):



Из возможных схем циклизации:



наиболее вероятной кажется схема (а), включающая протонный перенос в γ-замещенной пропаргильной группе с образованием α-аллено-

вой группировки. С целью выяснения механизма этой реакции нами изучалась кинетика циклизации бромидов диметилпропаргил- γ -винилпропаргил — (I), γ -изопропенилпропаргил — (II), γ -пропенилпропаргил (III), γ -фенилпропаргил — (IV), диэтилпропаргил- γ -фенилпропаргиламмония (V), Λ' -пропаргил- N - γ -фенилпропаргилпиперидиния (VI), диэтилпропаргил- γ -винилпропаргиламмония (VII).

Применялась следующая методика эксперимента: реакционная смесь, состоявшая из тигрованных растворов испытуемой соли и едкого кали, термостатировалась; через определенные промежутки времени отбирались пробы, состав которых определялся по их оптическим плотностям при определенных длинах волн ультрафиолетовой части спектра.

Эффективные константы скоростей вычислялись по уравнению:

$$K_{эф} = \frac{2,3}{t} \lg \frac{D_0 - D_\infty}{D_t - D_\infty} \quad (1)$$

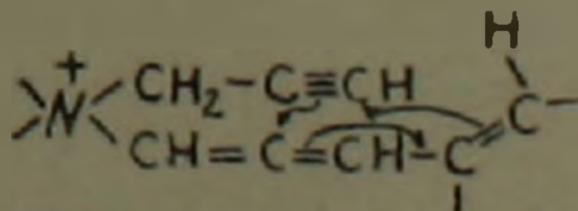
где D_0 , D_∞ и D_t — оптические плотности реакционной смеси в исходном состоянии, после окончания реакции и к моменту времени t соответственно. Истинные константы скоростей вычислялись по уравнению:

$$K_{эф} = K_{ист} \cdot C_{он} \quad (2)$$

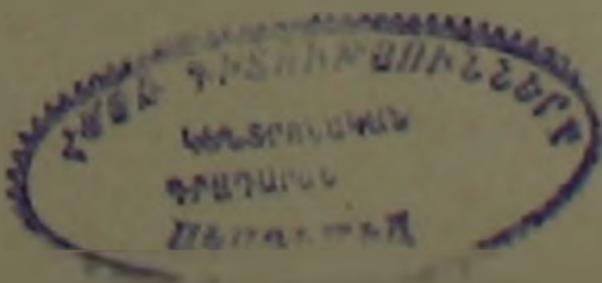
Значения истинных констант, а также энергий активации (E) и логарифмов предэкспоненциальных множителей ($\lg A$), рассчитанных по арренусовой зависимости, приведены в табл. 1. В табл. 2 приведены значения констант скоростей, пересчитанные для 20° С.

Из данных табл. 2 видно, что при одинаковых алкильных заместителях при азоте замена γ -арильной группировки на алкенильную благоприятствует циклизации (соли IV и I, V и VII). Реакция чувствительна также к заместителям в самой алкенильной группировке: метильный заместитель в δ -положении γ -винилпропаргильной группировки способствует циклизации (соли I и II), в положении ϵ замедляет ее (соли I и III). На скорость циклизации влияет также природа остальных связанных с азотом алкильных групп (соли I и VII; IV, V и VI).

По этим данным, лимитирующей стадией может являться либо протонный перенос с образованием α -алленовой группировки, либо процесс циклизации изомеризованной соли через шестичленный циклический перенос электронов в указанном стрелками направлении:



Маловероятным является предположение о том, что протонный перенос с образованием алленовой группировки и процесс циклиза-



ции происходят с соизмеримыми скоростями, так как кинетические кривые изменяются монотонно при изменении концентрации едкого кали в довольно широких пределах и хорошо описываются на всем протяжении уравнениями (1) и (2). (Табл. 3).

Таблица 1
Результаты циклизации аммониевых солей I-VII под действием водной щелочи

Исходная соль	Температура, °C	Константы скоростей реакций, л./моль·сек. · 10 ³	Энергия активации, ккал	Логарифмы предэкспоненциальных множителей
I $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{C}=\text{CH} \\ \text{CH}_2\text{C}=\text{CCH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	24,5	0,821	28,6	17,9
	29,2	1,485		
	34,1	3,295		
	39,0	7,900		
II $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{C}=\text{CH} \\ \text{CH}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2 \end{cases}$	24,5	1,158	22,4	13,5
	30,0	1,983		
	34,5	4,440		
	39,5	6,880		
III $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{C}=\text{CH} \\ \text{CH}_2\text{C}=\text{CCH}=\text{CHCH}_3 \end{cases}$	34,0	2,59	29,7	18,5
	40,5	6,30		
	45,4	12,82		
	50,6	24,80		
IV $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{C}=\text{CH} \\ \text{CH}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	34,5	0,524	25,8	15,1
	39,5	1,025		
	44,5	2,100		
	49,0	3,635		
V $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{C}=\text{CH} \\ \text{CH}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	29,5	1,09	21,4	12,6
	35,0	2,00		
	39,5	3,29		
	44,5	6,80		
VI $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{C}=\text{CH} \\ \text{CH}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	44,0	3,87	27,4	16,5
	49,5	7,00		
	54,5	13,33		
VII $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{C}=\text{CH} \\ \text{CH}_2\text{C}=\text{CCH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	30,0	1,53	18,9	10,8
	34,5	2,55		
	44,4	6,15		

Имеющиеся данные не позволяют сделать окончательных выводов о механизме реакции; исследования продолжаются.

Таблица 2

Константы скоростей циклизации аммониевых солей I—VII, пересчитанные для 20°С

Исходная соль		Константы скоростей л/моль·сек · 10 ³
I	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \begin{cases} \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CH} \\ \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH} - \text{CH}_3 \end{cases}$	0,317
II	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \begin{cases} \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CH} \\ \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	0,631
III	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \begin{cases} \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CH} \\ \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH} - \text{CHCH}_3 \end{cases}$	0,0199
IV	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \begin{cases} \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CH} \\ \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	0,0631
V	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+ \begin{cases} \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CH} \\ \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	0,317
VI	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}^+ \begin{cases} \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CH} \\ \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	0,100
VII	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+ \begin{cases} \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CH} \\ \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH} - \text{CH}_3 \end{cases}$	0,501

Таблица 3

Результаты циклизации соли VI при различных соотношениях соли и едкого кали. T = 44°С, начальная концентрация соли $c_0 = 0,075$ л-моль/л

Соотношение концентрации соли и едкого кали	Константы скоростей, л/моль·сек · 10 ³
1:0,10	3,91
1:0,16	3,83
1:0,50	3,96
1:1,00	3,85
1:2,40	3,87
1:5,00	4,00
1:10,00	3,88

**Գիտելի պրոպագանդի-Կ-այի (կամ ակննի)-պրոպագանդի-ամենիումական
սյուրի ներմուծելույնը ցիկլացման կիճնաիկան**

Նախիճնում ցույց էր տրված, որ պրոպագանդի խմբի հետ մեկտեղ Կ-արի կամ Կ-ակննի պրոպագանդի խումբ պարունակող ամենիումական ազերը նուկլեոֆիլ սեպտենտները ազդեցության տակ ենթարկվում են ներմուծելույնի ցիկլացման, առաջացնելով իզոիզոպրոպանոլի տեղանայակներ (1)։ Ռեակցիայի մեխանիզմը կարելի է պատկերել (2), (3), (4) սխեմաներով։ Այդ սխեմաներին մեկին նախընտրություն տալու համար ուսումնասիրվել է մի շարք ամենիումական ազերի ներմուծելույնի ցիկլացման կիճնաիկան։ Արդյունքները բերված են 1 աղյուսակում։ Միևնույն լերմաստիճանի բերված արագության հաստատուիները համեմատությունը ցույց է տալիս, որ ցիկլացման սեպտենտի արագությունը կախված է ինչպես Կ-տեղակալված պրոպագանդի խմբի, այնպես էլ ազոտի մաս գտնվող ալիլի խմբերի բնույթից (աղյուսակ 2)։ Ապացուցվեց նաև, որ արագության հաստատուներ մնում է նույնը, երբ սեպտենտի ազի և նուկլեոֆիլ սեպտենտի հարաբերությունները փոփոխվում են բավականին ընդարձակ սահմաններում (աղյուսակ 3)։ Համեմատելի այս ավյակների, սեպտենտի գտնվող փուլը կարող է լինել կամ պրոտոնային տեղաշարժը 2-ալիլիային խմբավորման առաջացմամբ, կամ ցիկլացման ընթացքը բոտ սխեման մեջ բերված սյուրիները ազդեցության։

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабаян, И. А. Абрамян, ДАН Арм ССР, т. XLVIII, № 1, 54 (1969).