

УДК 542.127.952+547.12.333

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН Армянской ССР А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян,
А. И. Иоффе, Р. С. Мкртчян, Г. О. Торосян

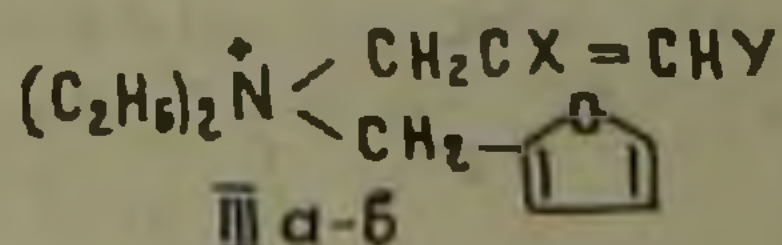
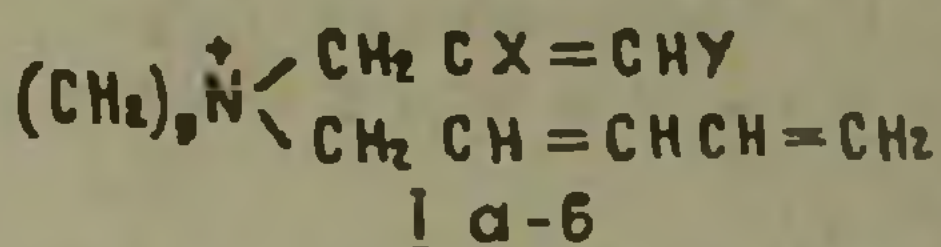
К механизму внутримолекулярной циклизации бромаллилатов
и пропаргилатов диалкил-2,4-пентаденил (2-фурилметил)
аминов

(Представлено 14/III 1974)

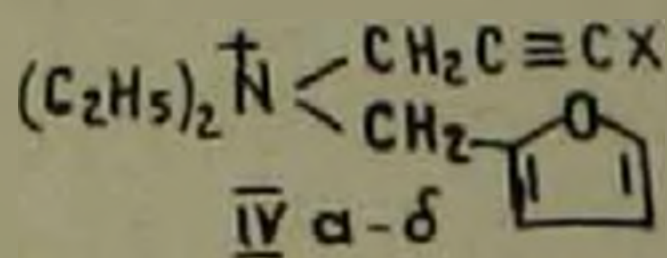
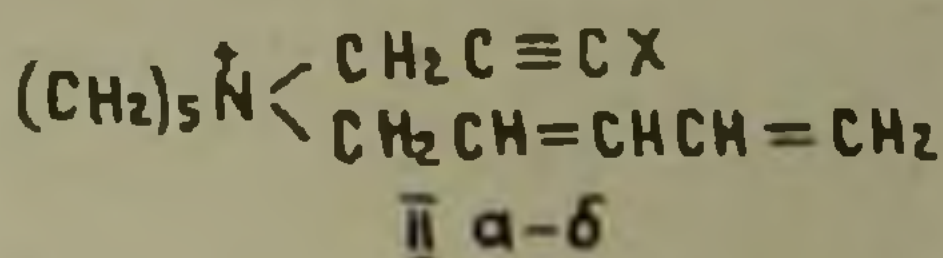
Четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с 2,4-пентаденильной (2-фурилметильной) группой группу аллильного или пропаргильного типа, подвергаются внутримолекулярной циклизации при нагревании их водных, диметилфосфамидных или ацетонитрильных растворов на кипящей водяной бане ^(1,2). Поскольку эта циклизация формально соответствует реакции Дильса-Альдера, а участвующие в ней группы являются типичными для реакции Дильса-Альдера диенами и диенофилами, то на первый взгляд вопрос о механизме этой циклизации не должен вызывать особых сомнений. Однако, как мы указывали ⁽²⁾, в аминах с теми же группами циклизация не идет. Различия в пространственном строении аминов, с одной стороны, и соответствующих им аммониевых и четвертичных аммониевых солей, с другой, не должны приводить к затруднению циклизации в аминах. Следовательно, найденная нами внутримолекулярная циклизация не сводится только к взаимодействию типичных для реакции Дильса-Альдера диена и диенофила: существенная роль в этой реакции принадлежит связывающему реагирующие группы азоту—его валентному состоянию.

Необходимым этапом на пути выяснения роли валентного состояния связывающего реагирующие группы азота является, по нашему мнению, доказательство того факта, что найденная нами внутримолекулярная циклизация соответствует реакции Дильса-Альдера не только формально, но и по своему механизму.

Настоящая работа посвящена изучению влияния структурных факторов на кинетику циклизации солей общей формулы I—IV с целью выяснения механизма последней.



(α) X=Y=H; (δ) X=CH₃, Y=H; (б) X=H, Y=CH₃



(α) X=H; (δ) X=CH₃

Кинетика циклизации изучалась спектрофотометрическим методом, в водной среде, при длине волны 235 нм, соответствующей максимальной разности поглощений исходной и циклизованной солей. Полученные результаты приведены в табл. I.

Таблица I

Константы скорости циклизации ($\times 10^3$) солей Ia—в; IIa—б; IIIa—в; IVa—б при 85° в водной среде

Исходная соль	Значения		$K \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	$\frac{K_{\text{незамещен.}}}{K_{\text{замещен.}}}$	ΔE
	X	Y			
I а	H	H	0.57	1.0	6.22
I б	CH ₃	H	0.092	6.2	
I в	H	CH ₃	0.037	15.4	
II а	H		22.10	1.0	4.97
II б	CH ₃		0.6	36	
III а	H	H	7.15	1.0	6.02
III б	CH ₃	H	2.24	3.2	
III в	H	CH ₃	0.90	7.9	
IV а	H		0.302	1	4.77
IV б	CH ₃		0.014	21.3	

Согласно представлениям современной теоретической органической химии, реакции Дильса-Альдера может происходить либо как супра, супра, либо как антара, антара—присоединение (³), причем первый вариант является более вероятным (⁴). Переходное состояние супра-супра-присоединения характеризуется существованием взаимодействия между верхней занятой МО (ВЗМО) диена (ψ_2) и нижней свободной МО (НСМО) диенофила (ψ_6), а также между НСМО диена (ψ_3) и ВЗМО диенофила (ψ_5) (рис. 1). Взаимодействие же двух ВЗМО (ψ_2) и (ψ_5) и двух НСМО (ψ_3) и (ψ_6), как следует из свойств симметрии этих орбиталей, является неэффективным (рис. 1).

Далее можно отметить, что взаимодействие между ψ_2 и ψ_6 является более существенным, поскольку эти орбитали разделены меньшей энергетической щелью. Таким образом, переходное состояние реакции Дильса-Альдера характеризуется существованием трех занятых МО, причем верхняя из них (χ_2) возникает при взаимодействии ВЗМО диена и НСМО диенофила, более значительном, чем взаимодействие НСМО диена и ВЗМО диенофила, приводящее к χ_3 .

Это соответствует некоторому переносу заряда от диена к диенофилу, что отмечено данными корреляционного анализа (5) и согласуется с нашими данными о снижении скорости внутримолекулярной циклизации при уменьшении диэлектрической постоянной растворителя (табл. 2).

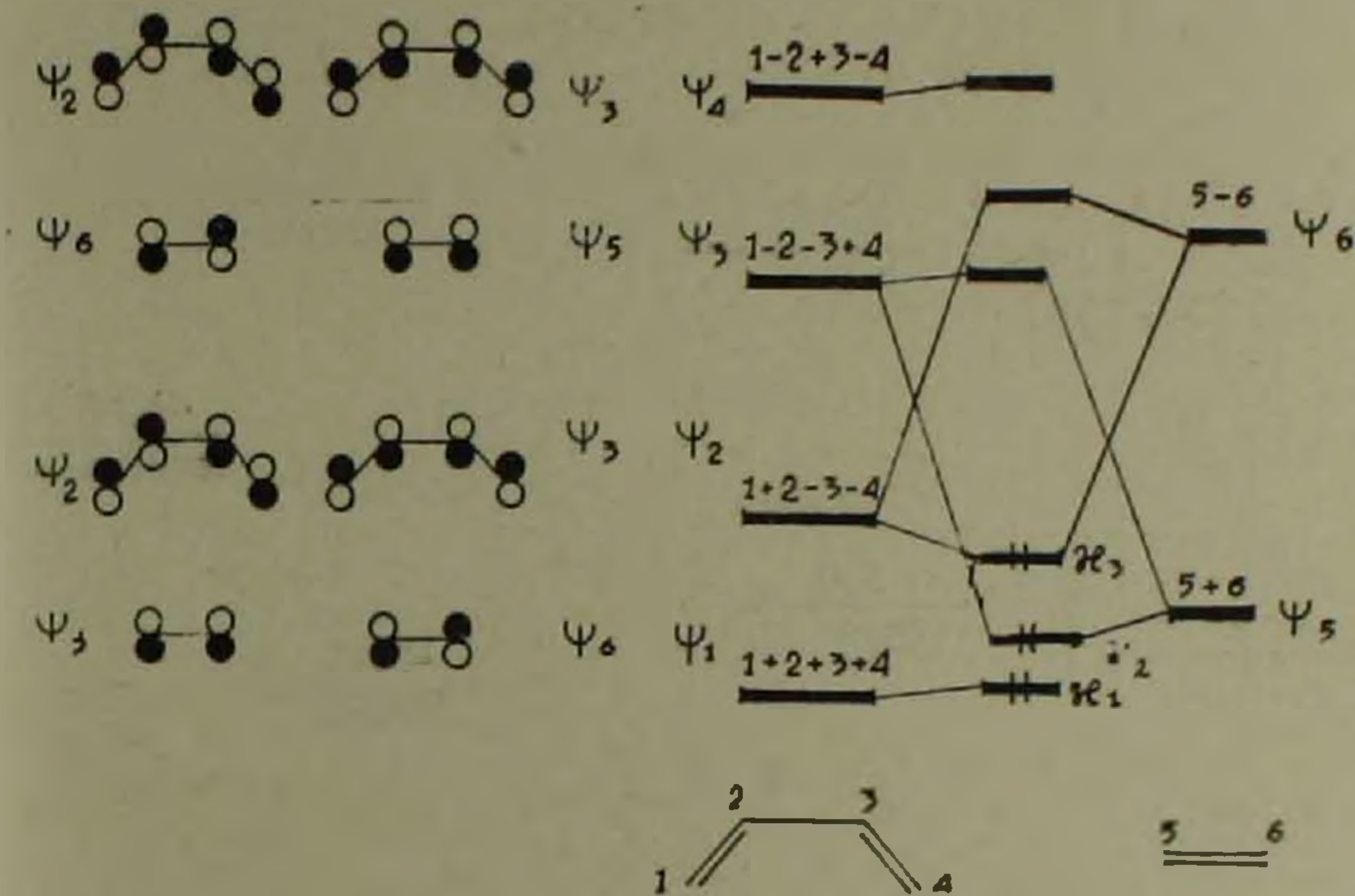


Рис. 1

Таблица 2

Константы скорости циклизации солей IIa, IVa в водной, спиртовой и ацетонитрильной среде при 64°

Испытуемая соль	K. 10 ³ , мин ⁻¹ , среда		
	вода	спирт этилов. 94%	ацетонитрия
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$ (IIa)	2.58	1.43	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ (IIIa)	1.70	0.59	0.25

Таблица 3

Литературные данные потенциалов ионизации (1) и области поглощения (2) соответствующих диенов и диенофилов

Соединение	Потенциал ионизации, эВ	УФ-полоса, нм	Энергетическая щель, эВ
Этилен	10.5	163	7.52
Ацетилен	11.4	173	7.17
Бутадиен	9.2	217	5.72
Фуран	9.0	207	5.99

Переход от аллильного (Ia) к пропаргильному (IIa) диенофилу связан со значительным понижением энергий ВЗМО и НСМО (рис. 2, табл. 3), что уменьшает энергетическую щель между ψ_2 и ψ_6 и должно приводить к увеличению скорости реакции. Аналогичное влияние на скорость реакции должен иметь и переход от пентадиенильного (Ia) к α -фурилметильному (IIIa) диену (при аллиле в качестве диенофила), поскольку в этом случае происходит увеличение энергий ВЗМО и НСМО диена, что также уменьшает энергетическую щель между ψ_2 и ψ_6 .

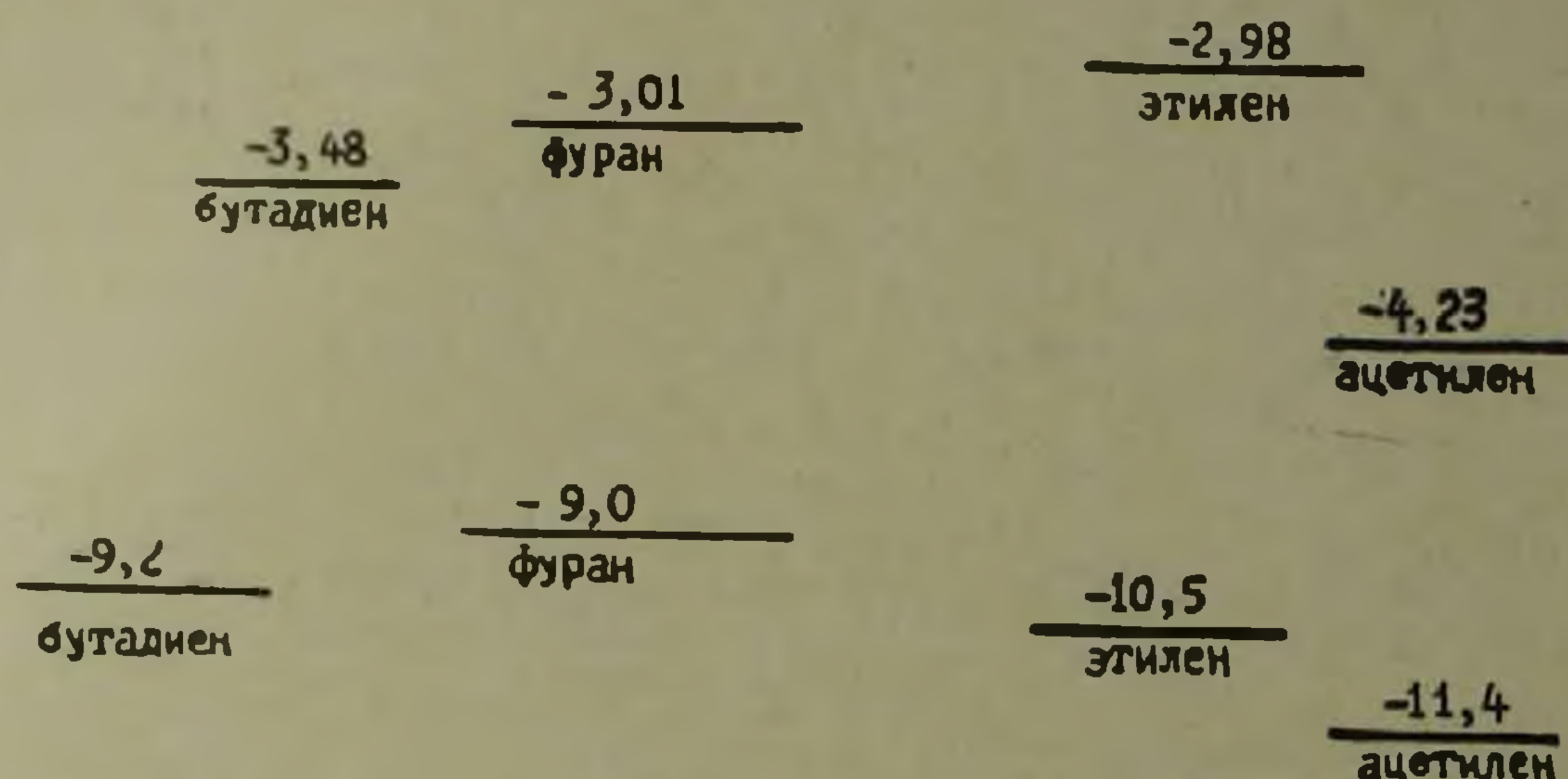


Рис. 2

Наблюдающееся значительное снижение скорости реакции при переходе от 2,4-пентадиенила (IIa) к α -фурилметильному диену (IVa) (при пропаргиле в качестве диенофила) может быть объяснено существованием в переходном состоянии дополнительного взаимодействия между копланарной кольцу неподделенной парой кислорода и второй, не участвующей в реакции Дильса-Альдера π -системой ацетилена.

Симметрия этих орбиталей разрешает лишь π - P -взаимодействие, дестабилизирующее систему ⁽⁸⁾ и являющееся достаточно эффективным противодействием сближению реагирующих компонентов.

Для солей Ia, IIa, и IIIa, IVa наблюдается четкая антибатность между величинами K и ΔE , причем введение электронодонорного метильного заместителя в диенофил (Iб,в; IIб; IIIб,в; IVб), приводящее к росту энергий ВЗМО и НСМО ⁽⁴⁾ и, следовательно, к уменьшению скорости реакции, сказывается тем сильнее, чем меньше энергетическая щель между ψ_2 и ψ_6 , то есть чем активнее соединение (табл. 1).

Тот факт, что наши экспериментальные данные могут быть интерпретированы с точки зрения теории, разработанной для согласованного (одностадийного) 4-2-циклоприсоединения, свидетельствует в пользу того, что рассматриваемая циклизация является истинной внутримолекулярной реакцией Дильса-Альдера ⁽⁴⁾.

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

Հայկական ՍՍՀ ԳԱ ակադեմիկոս Ա. Ք. ԲԱԲԱՅԱՆ, Կ. Մ. ԹԱԶՄԱԶՅԱՆ,

Ա. Ի. ԻՈՅՅԻ, Ռ. Ս. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ

Դիսպիրիտացիոն (կամ պրոպագիդ) 2,1-պենտադիենի (կամ α -ֆուրիմերի) սմոնիումական աղերի ներմուկկուլյալին օդակալորման մեխանիզմը

Ուսումնասիրված են մի շարք ամոնիումական աղերի ներմուկկուլյալին օդակալորման արագությունները Քանի որ ստացված փորձնական արդյունքները հնարավոր է բացատրել միանվագ համաձայնեցված 4—2 օդակալորման տեսությամբ, ուստի ուսումնասիրված օդակալորումը կարելի է դիտել որպես Դիսի-Սկոլերի ռեակցիայի ներմուկկուլյալին օրինակը:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ А. Т. Бобаян, К. Ц. Тагмазян, Г. О. Торосян, ЖОрХ, 9, 1156 (1973). ² А. Т. Бобаян, К. Ц. Тагмазян, Р. С. Мкртчян, ЖОрХ, 6 (1974). ³ Р. Б. Вудворд, Р. Хоффман, Сохранение орбитальной симметрии, «Мир», М., 1971. ⁴ N. D. Epiotis, J. Am. Chem Soc., 94, 1924, 1935, 1941, 1946(1972); 95, 1191, 1200, 1206, 1214 (1973). ⁵ Kresze, J. Firl, H. Zimmer, U. Wollnik, Tetrahedron, 20, 1605(1964). ⁶ Энергии разрыва хим. связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, Справочник, Изд. АН СССР, М., 1962. ⁷ Л. А. Казуцына, Н. Б. Куплетская, Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии, «Высшая школа», М., 1971. ⁸ R. Hoffman, ACC. Chem. Reg., 4, 1(1971).