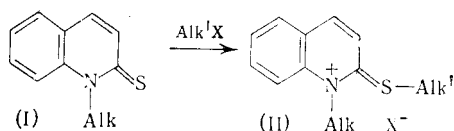


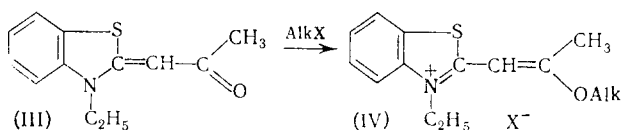
М. С. КИСТЕНЕВА, академик Я. К. СЫРКИН

**КИНЕТИКА АЛКИЛИРОВАНИЯ
N-ЭТИЛ-6-МЕТОКСИДИГИДРОХИНОЛИНТИОНА-2**

При исследовании взаимодействия N-этилзамещенных гетероциклических тионов (I) с алкилирующими агентами, было установлено (¹, ²), что алкильная группа присоединяется к атому серы, причем получают четвертичные соли 2-алкилмеркаптохинолинов (II), например:

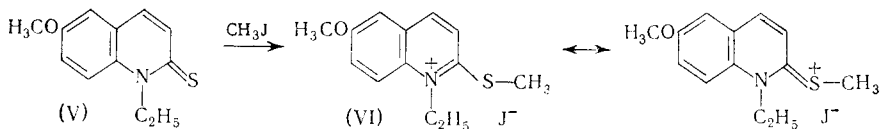


Также протекает реакция алкилирования N-алкил-2(или 4)-ацетилметиленовых производных частично гидрированных азотсодержащих гетероциклических оснований. При этом образуются четвертичные соли алкоксилалкенильных производных (³), например:



Аналогия в результатах, полученных при алкилировании гетероциклических азотсодержащих соединений с группами C=S и C=O, по-видимому, обуславливается тем, что в исходных молекулах имеет место сопряжение между гетероциклическим атомом азота и атомом серы или кислорода. Благодаря этому азот частично заряжен положительно и электронная плотность смещается к атому серы или кислорода.

Нами исследована реакция между 1-этил-6-метоксидигидрохинолинттионом-2 (V) и йодистым метилом в бензольном растворе при температурах 30°, 35°, 42° и 50° С.



В опытах 0,1 M (V) в бензоле нагревался с йодистым метилом (избыток от 20–50%). Нагревание продолжалось от 1 до 7 час. По окончании нагревания раствор разбавлялся эфиром, выпавший осадок (VI) отфильтровывался, промывался эфиром и высушивался до постоянного веса.

Опыты показали, что реакция протекает по уравнению второго порядка. Получены следующие значения удельных скоростей: при 30° С $k=1,15 \cdot 10^{-4}$, при 35° $k=1,61 \cdot 10^{-4}$, при 42° $k=2,63 \cdot 10^{-4}$ и при 50° $k=4,5 \cdot 10^{-4}$ (время дано в секундах, а концентрация в г-молях на 1 л.). Из этих данных, по уравнению Аррениуса, получается энергия активации 13700 кал и предэкспоненциальный член $8,91 \cdot 10^5$.

Как видно, реакция относится к так называемым «медленным» реакциям с резко пониженным значением предэкспонента. Применяя уравнение теории активированного комплекса, найдена энтальпия активации $\Delta H^\ddagger = 13100$ калорий и энтропия активации $\Delta S^\ddagger = -33,4$ э.е.

В изученной нами ранее реакции ⁽⁴⁾ 2-ацетилметилена-3-этилбензтиазолина (III) с йодистым метилом, т. е. в случае *o*-алкилирования, энергия активации оказалась равной 16 800 кал.

В случае алкилирования по сере энергия активации значительно меньше, чем при алкилировании по кислороду. Возможно, что это связано с тем, что в соединении (V) сопряжение сильнее, чем в (III), за счет большого сродства атома серы к электрону (2,07 эв у серы и 1,48 эв у кислорода). Это создает значительный эффективный отрицательный заряд на сере.

Наличие большего отрицательного заряда на сере, по сравнению с кислородом, при подобных сопряжениях с атомом азота, было показано при сопоставлении дипольных моментов мероцианиновых красителей ⁽⁵⁾. Красители, содержащие сопряженные системы, включающие атомы азота и серы, обладают значительно большими дипольными моментами, чем красители, в которых атом серы заменен на кислород. Укажем, что при метилировании как (V), так и (III), энтропии активации близки: $-33,4$ э.е. и $-32,6$ э.е. соответственно.

Следует отметить, что в конечном продукте (VI) делокализация положительного заряда между азотом и серой больше, чем между азотом и кислородом (IV), так как переход серы в сульфониевое состояние (как в VII) происходит легче, чем кислорода в оксониевое. Поскольку, как известно, для реакций с пониженным предэкспонентом, переходное состояние близко к конечному, это также может вызывать понижение энергии активации при алкилировании по сере (V), по сравнению с алкилированием по кислороду (III).

Интересно обратить внимание на то, что в реакции $(C_2H_5)_2S + CH_3J$ в ацетоне, энергия активации равна 12150 кал ⁽⁶⁾, а при алкилировании соединений типа $R^I R^{II} R^{III} N$ по азоту с образованием $R^I R^{II} R^{III} R^{IV} N^+ Hal^-$ (реакции Меншуткина) энергия активации в полярных растворителях часто лежит между 10 000 и 12 000 кал ⁽⁷⁾.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. G. Farbenind, Akt. Ges., Fr. Pat. 758198, 1933; Chem. Zbl., v. 1, 3423 (1934).
² I. D. Kendall, Brit. Pat., 438420, 1933; B. Belenson, F. M. Hamer, J. Chem. Soc., 1939, 143.
³ Н. Н. Свешников, И. И. Левков и др., ДАН, т. 88, 281 (1953). ⁴ М. С. Кустенева, Я. К. Сыркин, ДАН, т. 146, 100 (1962). ⁵ Е. А. Шорт-Львова, Я. К. Сыркин и др., ДАН, т. 145, 1321 (1962). ⁶ Ya. K. Syrkin, A. T. Gladischew, Acta phys.-chim. URSS, v. 2, 291 (1935). ⁷ Ya. K. Syrkin, M. A. Gubarewa, ibid., v. 8, 236 (1938).