

Ю. Г. БУНДЕЛЬ, К. Г. ПАНКРАТОВА, М. Б. ГОРДИН,
академик О. А. РЕУТОВ

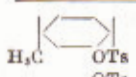
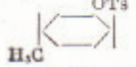
СТЕРЕОХИМИЯ ГИДРИДНЫХ ПЕРЕХОДОВ ПРИ СОЛЬВОЛИЗЕ
ЦИС- И ТРАНС-4-МЕТИЛЦИКЛОГЕКСИЛ-*n*-ТОЛУОЛСУЛЬФОНАТОВ

С целью изучения стереохимических и конформационных отношений при внутримолекулярных гидридных переходах в настоящей работе была исследована изомеризация 4-метилциклогексил-катиона, образующегося в процессе реакций мономолекулярного сольволиза цис- и транс-4-метилциклогексил-*n*-толуолсульфонатов.

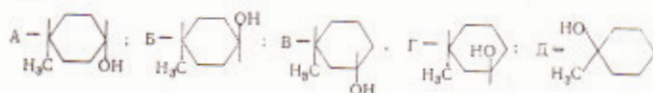
Сольволиз (формолиз и ацетолиз) *n*-толуолсульфонатов проводился в безводной кислоте в стандартных условиях, обеспечивающих завершение реакции, в присутствии натриевой соли соответствующей кислоты. Продукты сольволиза после восстановления до соответствующих спиртов анализировались методом г. ж. х. Результаты анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1

Г. ж. х. анализ продуктов сольволиза изомерных 4-метилциклогексил-*n*-толуолсульфонатов

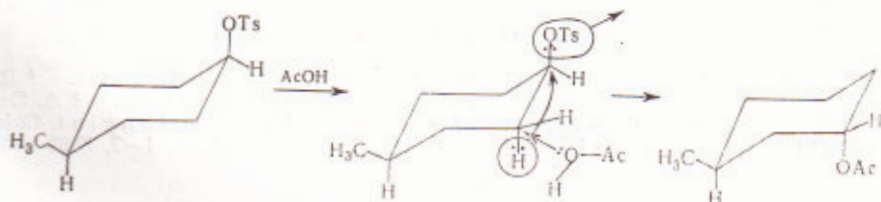
Исходное вещество	Реакция	Продукты реакции после восстановления, %				
		А	Б	В	Г	Д
	Формолиз	14,5 ± 0,4	38,7 ± 0,4	3,9 ± 0,1	41,3 ± 0,3	1,6 ± 0,3
	Ацетолиз	9,1 ± 0,1	66,8 ± 0,3	1,7 ± 0,3	22,3 ± 0,3	Следы
	Формолиз	79,7 ± 0,4	3,7 ± 0,2	7,6 ± 0,2	6,9 ± 0,1	2,1 ± 0,4
	Ацетолиз	89,4 ± 0,9	2,6 ± 0,5	3,9 ± 0,9	4,1 ± 0,4	Следы

Примечание.

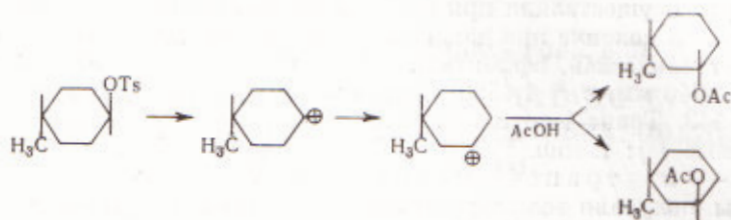


Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что стереохимия исходного *n*-толуолсульфоната оказывает существенное влияние на характер изомеризации. Обращает на себя внимание преобладание транс-3-метилциклогексанола (после восстановления) в продуктах сольволиза цис-4-метилциклогексил-*n*-толуолсульфоната (образование 41,3% производного транс- и 3,9% производного цис-3-метилциклогексанола при формолизе и соответственно 22,3% транс- и 1,7% цис- при ацетолизе).

Этот факт согласуется с предположением Крама и Таданье (1) о преимущественной атаке нуклеофилом вновь возникающего при гидридной миграции карбонового центра со стороны мигрирующего гидрид-иона, например, для ацетолиза:



Отсутствие стереоспецифичности при 1,2-миграции гидрид-иона в случае транс-изомера исходного *n*-толуолсульфоната (образование 7,6% производного цис- и 6,9% производного транс-3-метилциклогексанола в случае формолиза и 3,9% производного цис- и 4,1% производного транс-3-метилциклогексанола в случае ацетолиза) свидетельствует о протекании изомеризации в данном случае в свободном сольватированном 4-метилциклогексил-катионе:

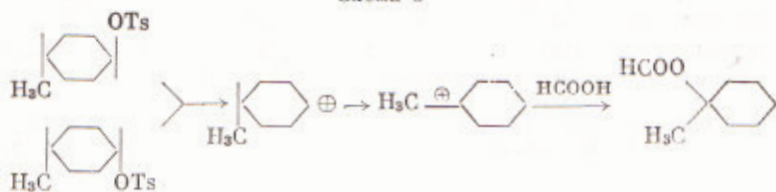


Аналогичным образом может объясняться неполная стереоспецифичность миграции в случае сольволиза цис-4-метилциклогексил-*n*-толуолсульфоната.

Стереохимия замещения у первоначально возникающего карбониевого центра (в положении 4) указывает на значительную степень экранирования центра замещения уходящей группой OTs*, что приводит к преимущественному образованию продукта с обращенной конфигурацией. Особенно наглядно это обнаруживается в случае ацетолиза транс-4-метилциклогексил-*n*-толуолсульфоната, где вследствие неблагоприятного для гидридной миграции расположения связей (*e,e*-конформация) стереохимический результат замещения в положении 4 существенно не осложняется конкурентно протекающим процессом изомеризации.

Как видно из табл. 1, лишь в среде муравьиной кислоты достигает заметной степени 1,4-переход гидрид-иона, приводящий к образованию производного 1-метилциклогексанола (1,6% в случае транс- и 2,1% в случае цис-4-метилциклогексил-*n*-толуолсульфоната). Существенно, что степень изомеризации путем 1,4-гидридного перехода в случае формолиза цис- и транс-изомеров 4-метилциклогексил-*n*-толуолсульфоната оказывается практически не зависящей от конфигурации исходного соединения. Нестереоспецифичность данного процесса может быть следствием того, что гидридный переход происходит после приобретения карбониевым центром тригональной конфигурации.

Схема 3



В случае миграции, синхронной с уходом тозилного остатка, осуществление 1,4-перехода в транс-изомере было бы маловероятно.

В пользу одностадийного механизма 1,4-миграции свидетельствует отсутствие среди продуктов реакции производных 2-метилциклогексанола, образование которых должно предшествовать образованию производных 1-метилциклогексанола в случае осуществления последовательных 1,2-гидридных сдвигов.

В случае реакции дезаминирования 4-метилциклогексиламина карбониевый ион, образующийся при распаде иона диазония, в отличие от эф-

* OTs = OSO₂-C₆H₄-CH₃ (остаток *n*-толуолсульфонислоты).

фактивно сольватированного иона сольволиза, имеет статистически чрезвычайно малое время жизни, вследствие чего вероятность 1,4-перехода гидрид-иона в карбокатионе, образующемся из 4-метилциклогексиламина, значительно меньше, чем в случае сольволиза. В соответствии с этим среди продуктов дезаминирования 4-метилциклогексиламина обнаруживаются лишь следы 1-метилциклогексанола (менее 0,1%).

Разделение 4-метилциклогексанола на цис- и транс-изомеры осуществляли при помощи фракционной перегонки на ректификационной колонке при давлении 40 мм рт. ст. Длина колонки 1 м, насадка металлическая, эффективность 80 т. т. Цис-4-метилциклогексанол: т. кип. 92°/40 мм, n_D^{20} 1,4550; лит. данные (¹): т. кип. 168—169°/745 мм, $n_D^{21,5}$ 1,4543. Транс-4-метилциклогексанол: т. кип. 96°/40 мм n_D^{20} 1,4538; лит. данные (²): т. кип. 172—173°/745 мм, $n_D^{20,7}$ 1,4531.

Цис- и транс-4-метилциклогексил-*n*-толуолсульфонаты получали взаимодействием цис- (транс-) 4-метилциклогексанола при -20° с раствором *n*-толуолсульфохлорида в абс. пиридине с последующей перекристаллизацией 3 раза из пентана при сильном охлаждении (лед с солью). Цис-4-метилциклогексил-*n*-толуолсульфонат: выход 64% от теории, т. пл. 62—64°. Данные элементарного анализа подтверждают формулу $C_{11}H_{21}O_3S$.

Транс-4-метилциклогексил-*n*-толуолсульфонат: выход 92% от теории, т. пл. 68°. Данные элементарного анализа подтверждают формулу $C_{11}H_{21}O_3S$.

Формолиз цис- и транс-4-метилциклогексил-*n*-толуолсульфонатов проводили в безводной HCOOH в ампуле при $50 \pm 0,5^\circ$ в течение 20 час. в присутствии безводного HCOONa. Затем реакционную смесь нейтрализовали содой и экстрагировали 3 раза эфиром. Высушенные эфирные вытяжки концентрировали и концентрат восстанавливали действием четырехкратного избытка $LiAlH_4$.

Ацетоллиз цис- и транс-4-метилциклогексил-*n*-толуолсульфонатов проводили в безводной CH_3COOH в ампуле на кипящей водяной бане в течение 16 час. в присутствии безводного CH_3COONa . После разложения и экстракции эфиром продукты сольволиза восстанавливали действием четырехкратного избытка $LiAlH_4$.

Дезаминирование 4-метилциклогексилламина проводили в среде хлорной кислоты по методике Стрейтвизера и Коверделла (³).

Г. ж. х. анализ продуктов сольволиза после восстановления их до соответствующих спиртов и превращения последних в трифторацетаты действием трифторуксусного ангидрида осуществляли на газо-жидком хроматографе Carloerba модель G-3, колонка Чирмохитачи с полипропиленгликолем в качестве жидкой фазы, длина 90 м, детектор пламенно-ионизационный, температура детектирования 102°.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
14 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. J. Cram, J. Tadanier, J. Am. Chem. Soc., 81, 2737 (1959). ² E. L. Eliel, R. G. Haber, J. Org. Chem., 23, 2041 (1958). ³ A. Streitwieser, C. E. Coverdale, J. Am. Chem. Soc., 81, 4278 (1959).