

Т. Н. ШАТКИНА, Е. В. ЛЕОНТЬЕВА, Э. Т. ЛИПШАА,
Т. ПЕХК, академик О. А. РЕУТОВ

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ УХОДЯЩЕЙ ГРУППЫ НА ИЗОМЕРИЗАЦИЮ КАРБКатионов, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СОЛЬВОЛИЗЕ АРИЛСУЛЬФОНАТОВ

При изучении сольволиза циклогексил- и циклопентилкарбинил-*n*-толуолсульфонатов, меченных C^{12} или C^{14} , нами было показано, что промежуточно образующиеся катионы претерпевают изомеризацию за счет миграции гидрид-ионов (^{1, 2}). Установлено, что с увеличением понижующей способности среды — от уксусной кислоты к муравьиной — резко увеличивается общий процент изомеризации промежуточно образующихся катионов (табл. 1, оп. №№ 1, 2, 3, 4). Исследование ацетоллиза циклогексил-1- C^{14} -*n*-толуолсульфоната при 50 и 100° дало возможность установить значительное влияние температуры на изомеризацию катиона (табл. 1, оп. № 5). В свете этих данных определенный интерес представляло исследование влияния на изомеризацию катионов природы уходящей группы. С этой целью нами был изучен сольволиз (ацетоллиз и формоллиз) *n*-нитробензолсульфонатов (²⁻⁴).

В случае ацетоллиза циклопентилкарбинил- C^{13} - и циклогексил- C^{14} -*n*-нитробензолсульфонатов получены данные, показывающие, что степень изомеризации катионов в ~2 раза больше, чем в ацетоллизе цикло-

Таблица 1

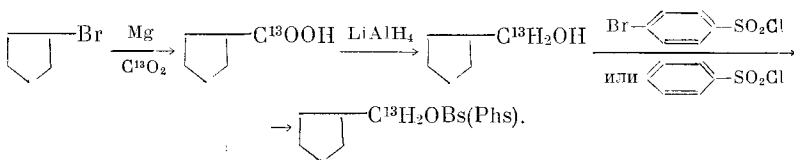
№№ опыта	Исходное соединение	Среда	Т-ра опыта, °С	Степень изомеризации	№№ опыта	Исходное соединение	Среда	Т-ра опыта, °С	Степень полимеризации
1		А	50	7	8		Б	100	53
2		Б	50	60	9		А	100	24
3		А	100	25	10		А	100	30
4		Б	50	80	11		А	100	20
5		А	100	17	12		А	100	24
6		А	100	47	13		А	110	29
7		А	100	30					

Примечание. А — $CH_3COOH + CH_3COOK$; Б — $HCOOH + HCOONa$. Опыт № 11 — выделение продукта *n*-пентаном; № 12 — выделение продукта нейтрализацией 30% раствором КОН и экстракцией эфиром.

Т а б л и ц а 2
Соотношение спиртов, выделенных
из ацетатов (в процентах)

Исходное соединение			 + 
 -C ¹³ H ₂ OBs	56	40	4
 -C ¹³ H ₂ OPhs	64	38	3

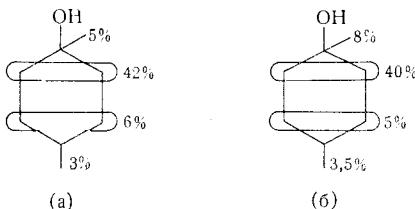
фонатов: циклопентилкарбинил-С¹³-*n*-бромбензолсульфоната и циклопентилкарбинил-С¹³-бензолсульфоната. Указанные сульфонаты были синтезированы аналогично (⁵, ⁶) исходя из ВаСО₃ с обогащением С¹³ 50% по следующей схеме:



Ацетоллиз указанных соединений проводили в ледяной уксусной кислоте в присутствии ацетата калия при 100° в течение 30 час. Состав основных продуктов реакции определяли газо-жидкостной хроматографией после обработки LiAlH₄ фракции, содержащей ацетаты. Фракция, содержащая непредельные углеводороды, не исследовалась. Условия хроматографирования описаны в (¹). Данные анализа продуктов реакции приведены в табл. 2

Распределение С¹³ в молекуле циклогексанола-С¹³ и циклопентилкарбинола-С¹³ определяли методом ядерного магнитного двойного резонанса С¹³ в условиях полной развязки ядер водорода (⁷).

Из спектров я.м.д.р. найдено следующее распределение С¹³ в молекуле циклогексанола:



а — из циклопентилкарбинил-С¹³-*n*-бромбензолсульфоната, б — из циклопентилкарбинил-С¹³-бензолсульфоната. В молекуле циклопентилкарбинола весь С¹³ содержится в метиленовой группе боковой цепи. Данные по изомеризации катионов приведены в табл. 1 (оп. №№ 9, 10). Как видно

из полученных результатов, в изученных соединениях природа уходящей группы не оказывает значительного влияния на степень изомеризации промежуточно образующихся катионов, что явилось неожиданным результатом, исходя из данных по сольволизу *n*-толуол- и *n*-нитробензолсульфоната. Естественно было ожидать, что уходящая группа OBS^- будет оказывать влияние, аналогичное ONs^- . Было проведено повторное исследование ацетоллиза циклопентилкарбинил- C^{13} -*n*-нитробензолсульфоната, в результате чего нами получены отличные от прежних результаты, а именно: степень изомеризации была (в пределах ошибки опыта) аналогичной степени изомеризации катиона в случае *n*-толуолсульфоната *n*-бромбензолсульфоната (оп. № 11).

Для выяснения причин аномального роста изомеризации катионов в первых опытах по ацетоллизу *n*-нитробензолсульфонатов были поставлены дополнительные исследования. К сожалению, все поставленные опыты по выяснению возможного влияния на изомеризацию катиона незначительных отклонений от оптимальных условий реакции (температуры, водности реагентов, времени реакции) не дали положительного ответа (во всех опытах степень изомеризации составляла в среднем 20%).

В связи с тем, что в опытах, проводимых в последнее время, был изменен метод выделения продуктов сольволиза (экстракцией *n*-пентаном, без предварительной нейтрализации 30% раствором КОН, как это делалось в первых опытах) ацетоллиз циклопентилкарбинил- C^{13} -*n*-нитробензолсульфоната был повторен дважды с разными методами выделения продуктов реакции. В обоих случаях получены аналогичные результаты (оп. №№ 11, 12). Только проведение реакции при 110° дало повышение степени изомеризации до 29% (оп. № 13), что находится в соответствии с ранее полученными данными по влиянию температуры при ацетоллизе *n*-толуолсульфонатов.

Таким образом, причину получения первоначально завышенных результатов по изомеризации катиона, образующегося в ацетоллизе циклопентилкарбинил- C^{13} - и циклогексил-1- C^{14} -*n*-нитробензолсульфонатов, и наблюдаемое различие в настоящее время объяснить не представляется возможным.

В связи с тем, что первые опыты ацетоллиза циклопентилкарбинил- и циклогексил-*n*-нитробензолсульфонатов проводились одновременно, а повторные спустя два года, можно лишь предполагать, что на ход реакции могло оказать влияние качество исходной уксусной кислоты для ацетата калия. Тем более, что полученные нами результаты по изомеризации катиона, промежуточно образующегося в ацетоллизе циклопентилкарбинил- C^{13} -*n*-нитробензолсульфоната в отсутствие ацетата калия, показывают значительный рост изомеризации катиона (с 20 до 84%).

Таким образом, приведенные выше факты свидетельствуют о том, что на изомеризацию катионов, промежуточно образующихся при сольволизе (ацетоллизе и формоллизе) циклопентилкарбинил- и циклогексил-арилсульфонатов, меченных C^{13} или C^{14} , оказывают существенное влияние ионизирующая способность среды и температура и слабое влияние оказывает природа уходящей группы.

Экспериментальная часть

Синтез циклопентилкарбинил- C^{13} -*n*-бромбензолсульфоната. 1. Получение цикlopentanкарбоновой- C^{13} кислоты и циклопентилкарбинола- C^{13} см. (2).

2. Получение циклопентилкарбинил- C^{13} -*n*-бромбензолсульфоната. Смесь 38 г *n*-бромбензолсульфохлаорида в 30 мл абс. бензола, 5,9 г циклопентилкарбинола- C^{13} в 100 мл абс. пиридина перемешивали при 0° в течение 8 час., оставляли на 16 час. К смеси добавляли при 0° 250 мл воды, экстрагировали эфиром, экстракт промывали 10% HCl , 5% раствором

NaHCO₃, водой и сушили. После отгонки эфира вес циклопентилкарбинил-C¹³-*n*-бромбензолсульфоната 15,3 (76% от теории).

Найдено %: С 45,07; Н 4,87; Br 25,04
C₁₂H₁₅O₃SBг. Вычислено %: С 45,14; Н 4,70; Br 26,16

Лит. данные (5): Br 24,61; С 45,37; Н 4,94.

3. Получение циклопентилкарбинил-C¹²-бензолсульфоната. К 7,5 г циклопентилкарбинола-C¹³ в 25 мл абс. пиридина при 0—5° прибавляли 13,8 г бензолсульфохлорида, затем 15 мл хлористого метилена и перемешивали дополнительно 1,5 часа. При 10—12° прибавляли 30 мл 10% H₂SO₄, экстрагировали хлористым метиленом, промывали 10% H₂SO₄, водой, сушили. Растворитель отогнали в вакууме, вес циклопентилкарбинил-C¹³-бензолсульфоната 15,65 г (86% от теории)

Найдено %: S 12,69. C₁₂H₁₆O₃S. Вычислено %: S 13,33

4. Получение циклопентилкарбинил-C¹³-*n*-нитробензолсульфоната см. (2). Ацетоллиз арилсульфонатов. а) 100 мл 0,4 *M* раствор циклопентилкарбинил-C¹³-арилсульфоната в ледяной уксусной кислоте и 0,064 *M* CH₃COOK нагревали при 100° в течение 30 час. Смесь экстрагировали *n*-пентаном, экстракт промывали 10% раствором Na₂CO₃, водой и сушили. После отгонки растворителя собирали фракцию т. кип. 72—74° (25 мм). Лит. данные (9, 10): циклогексилацетат т. кип. 74—75°/25 мм, циклопентилкарбирилацетат т. кип. 172,5°/741 мм. Выделение продукта реакции с предварительной нейтрализацией реакционной смеси 30% раствором КОН см. (1). б) Восстановление ацетатов спиртов, выделенных из реакции ацетоллиза, проводят в обычных условиях LiAlH₄.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
29 X 1971

Институт кибернетики
Академии наук ЭССР
Таллин

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. Н. Шаткина, Е. В. Леонтьева, О. А. Реутов, ДАН, 177, 373 (1967).
² О. А. Реутов, Т. Н. Шаткина и др., ДАН, 183, 846 (1968). ³ Т. Н. Шаткина, О. А. Реутов, ДАН, 183, 612 (1968). ⁴ Т. Н. Шаткина, Е. В. Леонтьева, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2838. ⁵ H. Felkin, G. Le Ny, Bull. Soc. chim. France, 1957, 1169. ⁶ C. G. Begstrom, S. Siegel, J. Am. Chem. Soc., 74, 145 (1952). ⁷ О. А. Реутов, Т. Н. Шаткина и др., ДАН, 181, 1400 (1968).
⁸ Т. Н. Шаткина, А. Н. Ловцова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, № 2.
⁹ A. Vogel, J. Chem. Soc., 1948, 1825. ¹⁰ S. Sarel, M. S. Newman, J. Am. Chem. Soc., 78, 5416 (1956).