

УДК 542.952+546.02

ХИМИЯ

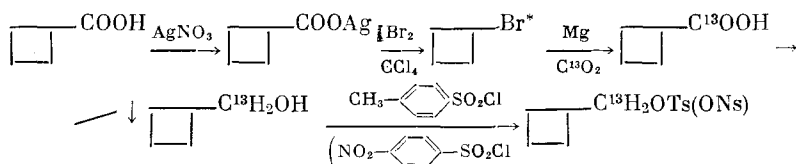
Т. Н. ШАТКИНА, Е. В. ЛЕОНТЬЕВА, Э. Т. ЛИПМАА, Т. И. ПЕХК,
академик О. А. РЕУТОВ

АЦЕТОЛИЗ ЦИКЛОБУТИЛКАРБИНИЛ-С¹³_n-ТОЛУОЛСУЛЬФОНАТА И ЦИКЛОБУТИЛКАРБИНИЛ-С-¹³-НИТРОБЕНЗОЛСУЛЬФОНАТА

Ранее (¹) при изучении ацетолиза циклопентилкарбиниларилсульфатов, меченных С¹³, было найдено, что промежуточно образующиеся катионы претерпевают перегруппировку с расширением цикла на 60–70% и изомеризацию за счет миграции гидрид-ионов.

В настоящей работе изучен ацетолиз циклобутилкарбинил-*n*-толуолсульфоната и *n*-нитробензолсульфоната с использованием в качестве метки С¹³. В литературе (^{2–4}) описан ацетолиз циклобутилкарбинил-*n*-толуолсульфоната только с целью исследования кинетики реакции, способность промежуточно образующихся катионов к изомеризации не исследовалась. Циклобутилкарбинил-*n*-нитробензолсульфонат в литературе не описан и получен нами впервые.

Циклобутилкарбинил-С¹³-*n*-толуолсульфонат и *n*-нитробензолсульфонат были синтезированы аналогично (⁵), исходя из ВаС¹³О₃ с обогащением С¹³ 25 и 50% по следующей схеме:



Ацетолиз указанных арилсульфонатов проводили в ледяной уксусной кислоте в присутствии ацетата калия при 100° в течение 20 час. Состав продуктов реакции устанавливали методом я.м.р. Фракция, содержащая неопределенные углеводороды, не исследовалась. Данные анализа продуктов реакции приведены ниже.

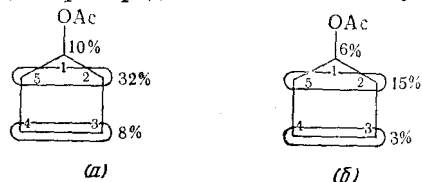
Состав смеси продуктов ацетолиза циклобутилкарбинил-С¹³-*n*-толуолсульфоната и *n*-нитробензолсульфоната (в отн. %):

Исходное соединение	 -OAc	 -CH ₂ OAc
 -C ¹³ H ₂ OTs	75	25
 -C ¹³ H ₂ ONs	94	6

Распределение С¹³ в молекуле циклопентилацетата определяли методом ядерного магнитного двойного резонанса С¹³ в условиях полной развязки ядер водорода (⁶). Спектры я.м.д.р. приведены на рис. 1.

* Циклобутилбромид отделен на препаративном хроматографе от циклопропилметил- и аллилкарбонилбромида.

Из спектров найдено распределение C^{13} в молекуле пентилацетата.



а) из циклобутилкарбинил- C^{13} -*n*-толуолсульфоната, б) из циклобутилкарбинил- C^{13} -*n*-нитробензолсульфоната.

Как видно из полученных данных, циклопентилацетат содержит C^{13} не только в положении 2 (как это было бы в случае отсутствия изоме-

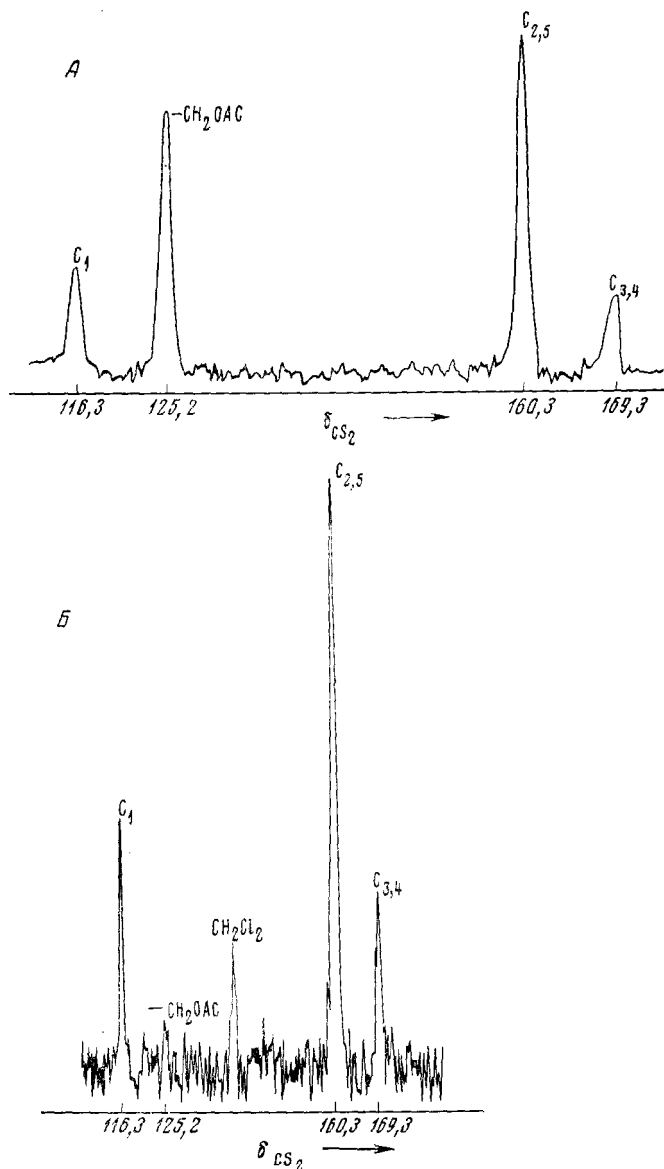


Рис. 1. Адсорбционные спектры я.м.д.р. C^{13} -циклопентилацетата и циклобутилкарбилацетата из реакции ацетоллиза циклобутилкарбинил- C^{13} -*n*-толуолсульфоната (А) и циклобутилкарбинил- C^{13} -*n*-нитробензолсульфоната (Б)

Таблица 1

Распределение C^{13} и изомеризация в циклопентилацетате, %

Исходное соединение	Распределение C^{13}			Общая изомеризация
	C_1	$C_2 + C_4$	$C_3 + C_5$	
 - $C^{13}H_9OTs$	20	64	16	36
 - $C^{13}H_9ONs$	25	62,5	12,5	37,5

ризации катиона), но и во всех положениях, что свидетельствует об изомеризации катиона за счет миграции гидрид-ионов. В табл. 1 приведены содержание C^{13} в циклопентановом кольце и общий процент изомеризации.

При сравнении приведенных данных следует отметить значительное влияние природы уходящей группы на перегруппировку, сопровождаемую расширением цикла, и, напротив, отсутствие этого влияния на изомеризацию, происходящую в циклопентановом кольце за счет гидридных сдвигов.

Циклопентанкарбоновая кислота получена аналогично (7) окислением циклопентана SeO_2 и 30% H_2O_2 в трет.-бутаноле, т. кип. 89–91°/10 мм. Лит. данные (7): 74–76°/2,5 мм. Циклобутилбромид получен по реакции Хундликера из Ag-соли циклобутанкарбоновой кислоты (8). Бромид очищен методом препаративной г.ж.х. (колонка 2 м, d 24 мм, ПЭГ 2000 на хромосорбе W, гелий). Циклобутанкарбоновая-1- C^{13} кислота получена аналогично (9). Циклобутилкарбинол- C^{13} получен восстановлением циклобутанкарбоновой- C^{13} кислоты $LiAlH_4$, т. кип. 141–142°. Лит. данные (5): 65–66°/20 мм. Циклобутилкарбинил- C^{13} - n -толуолсульфонат получен аналогично (5) из 2,5 г циклобутилкарбинола- C^{13} , вес 4,6 г (65%). Циклобутилкарбинил- C^{13} - n -нитробензолсульфонат получен из 3 г циклобутилкарбинола- C^{13} , вес 6,2 г (65%), т. пл. 72–73°.

Найдено %: C 48,70; H 4,88; N 4,60; S 11,49
 $C_{11}H_{13}NO_3S$. Вычислено %: C 48,70; H 4,79; N 5,16; S 11,80

Реакции ацетолита. а) Циклобутилкарбинил- C^{13} - n -толуолсульфонат. 4,6 г циклобутилкарбинил- C^{13} - n -толуолсульфоната в 46 мл ледяной уксусной кислоты и 3 г ацетата калия нагревали в ампуле при 100° в течение 20 час. Смесь выливали в 250 мл ледяной воды, экстрагировали пентаном, экстракт промывали 5% Na_2CO_3 водой и сушили $MgSO_4$. После отгонки пентана собирали фракцию при 49–51°/12 мм, вес 0,38 г. Лит. данные (10): циклопентилацетат, т. кип. 52–53°/12 мм.

б) Циклобутилкарбинил- C^{13} - n -нитробензолсульфонат. 8 г циклобутилкарбинил- C^{13} - n -нитробензолсульфоната в 70 мл ледяной уксусной кислоты и 4,2 г ацетата калия нагревали при 100° 20 час. Смесь обрабатывали, как указано выше. Вес 0,14 г.

Институт элементоорганических соединений
 Академии наук СССР
 Москва
 Институт кибернетики
 Академии наук ЭстССР
 Таллин

Поступило
 17 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Т. Н. Шаткина, Е. В. Леонтьева и др., ДАН, 203, 852 (1972). 2 K. Wiberger, B. Hess jr., J. Am. Chem. Soc., 88, 4433 (1966). 3 W. Dauben, J. Chittwood, J. Am. Chem. Soc., 90, 3835 (1968). 4 A. Krapcho, R. Johanson, J. Org. Chem., 36, 146 (1971). 5 О. А. Реутов, Т. Н. Шаткина, Е. В. Леонтьева, ДАН, 183, 846 (1968). 6 О. А. Реутов, Т. Н. Шаткина, Э. Т. Липина, ДАН, 181, 1400 (1968). 7 G. Rayne, C. Smith, J. Org. Chem., 22, 1680 (1957). 8 J. Cason, R. Way, J. Org. Chem., 14, 32 (1949). 9 О. А. Реутов, Т. Н. Шаткина и др., ДАН, 183, 846 (1968). 10 J. Loevenich, H. Utsch, Ber., 62, 3090 (1929).