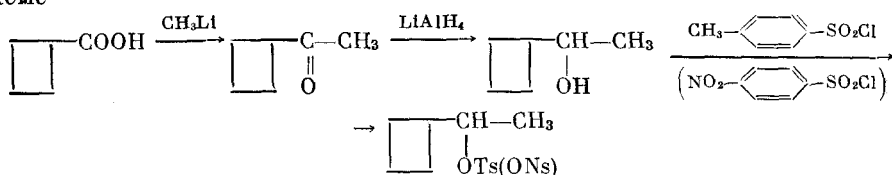


Т. Н. ШАТКИНА, Е. В. ЛЕОНТЬЕВА, академик О. А. РЕУТОВ

АЦЕТОЛИЗ ЦИКЛОБУТИЛМЕТИЛКАРБИНИЛ-*n*-ТОЛУОЛСУЛЬФОНАТА И ЦИКЛОБУТИЛМЕТИЛКАРБИНИЛ-*n*- НИТРОБЕНЗОЛСУЛЬФОНАТА

В продолжение исследований по сольволизу циклобутилкарбинилсульфонатов ⁽¹⁾ нами изучен ацетолиз циклобутилметилкарбинил-*n*-толуол- и *n*-нитробензолсульфоната.

Исходные арилсульфонаты были синтезированы аналогично ⁽²⁾ по схеме



Ацетолиз проводили в ледяной уксусной кислоте в присутствии избытка ацетата калия при 50° в течение 20 час *. Анализ продуктов ацетолиза (ацетаты) проводили методом г.ж.х. на капиллярной колонке (полипропиленгликоль 1500, 90 м, *d* = 0,3 мм, 120°, *p* = 1,5 атм). Состав непредельных углеводородов полностью установить не удалось из-за трудности синтеза эталонных соединений. Нам удалось показать только присутствие 1-метилциклопентена и метиленициклопентана. Состав ацетатов устанавливали с помощью специально синтезированных эталонных соединений. Цис- и транс-2-метилциклопентанол получали восстановлением 2-метилциклопентанона во влажном эфире Na ⁽³⁾ или LiAlH₄ ⁽⁴⁾. 1-Метилциклопентанол синтезировали из циклопентанона и метилмагнийиодида ⁽⁴⁾. Циклизацией β-метиладипиновой кислоты до 3-метилциклопентанона ⁽⁵⁾ с последующим восстановлением LiAlH₄ получали смесь цис- и транс-3-метилциклопентанола. Из полученных спиртов получали соответствующие ацетаты аналогично ^(6, 7).

Результаты анализа приведены в табл. 1, г.ж.х. — на рис. 1.

Рассмотрение данных, приведенных в табл. 1, показывает, что в процессе ацетолиза циклобутилметилкарбинил-*n*-толуолсульфоната и *n*-нитробензолсульфоната образует-

ся значительное количество перегруппированных продуктов. Образование 1-метилциклопентанола указывает на значительный вклад конкурентно

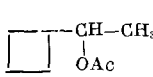
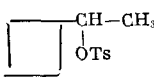
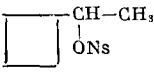
* В связи с тем, что циклобутилметилкарбинил-*n*-нитробензолсульфонат при стоянии разлагается, его вводили в реакцию сразу же после синтеза.

протекающей со скелетной перегруппировкой миграции гидрид-иона, приводящей к образованию третичного карбониевого иона. В значительно меньшей степени происходит изомеризация катиона, промежуточно образующегося при расширении цикла и приводящего к 3-метилциклопентанолу.

Обращает на себя внимание тот факт, что в случае ацетолита циклобутилметилкарбинил-*n*-нитробензолсульфоната перегруппировка, сопровож-

Таблица 1

Состав смеси продуктов ацетолита циклобутилметилкарбинил-*n*-толуолсульфоната и *n*-нитробензолсульфоната

Исходное соединение	Продукты реакции, отн. %					Расшире- ние, %
						
			цис	транс		
	23,0	22,0	20,0	33,0	2,0	77
	5,0	37,0	20,0	34,0	4,0	95

дающаяся расширением цикла, происходит в большей степени, чем в случае ацетолита циклобутилметилкарбинил-*n*-толуолсульфоната, что указывает на существенное влияние на эту перегруппировку природы уходящей группы.

Циклобутилметилкарбинол получен восстановлением циклобутилметилкетона (получение см. ⁽⁸⁾) LiAlH₄, т. кип. 137–138°. Лиг. данные ⁽⁹⁾: т. кип. 137–139°. Циклобутилметилкарбинил-*n*-толуолсульфонат получен из 5,7 г циклобутилметилкарбинола, вес 10,9 г (61%).

Найдено %: С 61,41; Н 7,23; S 12,68
C₁₃H₁₈O₃S. Вычислено %: С 61,41; Н 7,08; S 12,60

Циклобутилметилкарбинил-*n*-нитробензолсульфонат получен из 2,3 г циклобутилметилкарбинола, вес 6,2 г (77%).

Реакция ацетолита. а) Циклобутилметилкарбинил-*n*-толуолсульфоната. 10 г циклобутилметилкарбинил-*n*-толуолсульфоната в 100 мл ледяной уксусной кислоты и 4,7 г ацетата калия нагревали в ампуле при 100° 20 час. Смесь разбавляли 400 мл воды и экстрагировали пентаном. Экстракт промывали 5% Na₂CO₃ водой и сушили MgSO₄. Вес остатка 0,8 г. б) Циклобутилметилкарбинил-*n*-нитробензолсульфоната. 6,4 г циклобутилметилкарбинил-*n*-нитробензолсульфоната в 64 мл ледяной уксусной кислоты и 3,8 г ацетата калия нагревали при 100° 20 час. Смесь обрабатывали, как указано выше. Вес остатка 0,5 г.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
17 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. Н. Шаткина, Е. В. Леоптьева и др., ДАН, **207**, № 5 (1972).
- ² О. А. Реутов, Т. Н. Шаткина и др., ДАН, **183**, № 4, 846 (1968).
- ³ W. Hückel, E. Mögle, Lieb Ann., **649**, 13 (1961).
- ⁴ J. B. Umland, M. I. Jefferies, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2788 (1956).
- ⁵ H. Godchot, T. Cauquil, Bull. Soc. chim. France, **6**, 1357 (1939).
- ⁶ A. Spassow, Org. Synth., **20**, 21 (1940).
- ⁷ J. Loevenich, Ber., **62**, 3090 (1929).
- ⁸ И. Г. Болесов, У Ии Сейн и др., Вестн. Московск. ун-ва, Химия, № 4, 78 (1968).
- ⁹ Т. А. Фаворская, И. П. Яковлев, ЖОХ, **22**, 122 (1952).