

Т. Н. ШАТКИНА, академик О. А. РЕУТОВ

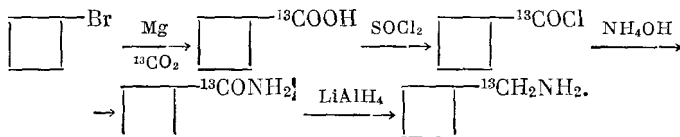
**ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЗАМИНИРОВАНИЯ  
АМИНОМЕТИЛ-<sup>13</sup>С-ЦИКЛОБУТАНА**

Продолжая исследование перегруппировок карбкатионов, промежуточно образующихся при дезаминировании аминов, мы изучили реакцию аминометил-<sup>13</sup>С-циклобутана с азотистой кислотой.

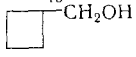
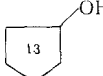
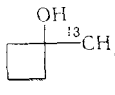
Н. Я. Демьяновым и сотр. (1) было показано, что дезаминирование аминометилциклобутана сопровождается расширением цикла и приводит к образованию циклопентанола и нормальному продукту реакции — циклобутилкарбинолу. Выход и соотношение продуктов авторами не установлены.

На основании ранее исследованного дезаминирования аминометил-<sup>14</sup>С-циклопентана и установленной перегруппировки промежуточно образующегося карбкатиона (2) представляло интерес изучить дезаминирование аминометил-<sup>13</sup>С-циклобутана с целью установления изомеризации карбкатиона, приводящего к расширению цикла.

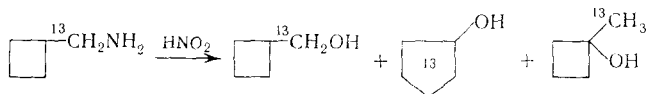
Аминометил-<sup>13</sup>С-циклобутан (с обогащением <sup>13</sup>С 20%) синтезировали по схеме:



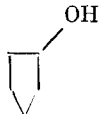
Дезаминирование проводили в водном растворе однозамещенного фосфата натрия при 90° аналогично (2). Состав продуктов реакции устанавливали методом г.ж.х., распределение <sup>13</sup>С в образующихся продуктах реакции определяли я.м.д.р. <sup>13</sup>С (3). Результаты анализа продуктов реакции приведены ниже.

Исходное соединение	Продукты реакции, отн. %		
$\square\text{-13CH}_2\text{NH}_2$			
	62	35	3

Рассмотрение приведенных данных показывает, что при дезаминировании аминометил-<sup>13</sup>С-циклобутана образуется значительное количество перегруппированных продуктов. Перегруппировка, сопровождающаяся расширением цикла, составляет 35%. Образование 1-метилциклобутанола указывает, что, помимо скелетной перегруппировки, происходит изомеризация карбкатиона за счет миграции гидрид-иона, приводящая к образованию третичного катиона:



Из спектра я.м.д.р.  $^{13}\text{C}$  найдено распределение  $^{13}\text{C}$  в молекуле циклопентанола. Ниже приведено содержание  $^{13}\text{C}$  в циклопентановом кольце и общий процент изомеризации.

Исходное соединение	Распределение $^{13}\text{C}$			Общая изомеризация, %
	$\text{C}_1$	$\text{C}_2 + \text{C}_4$	$\text{C}_3 + \text{C}_5$	
	5	11	4	45

Как видно из приведенных данных, циклопентанол содержит  $^{13}\text{C}$  не только в положении 2, но и во всех положениях, что свидетельствует об изомеризации промежуточно образующегося карбкатиона за счет миграции гидрид-иона по кольцу.

При сравнении приведенных данных с данными по изомеризации карбкатиона, образующегося при дезаминировании аминотетраметил- $^{14}\text{C}$ -циклопентана (2), следует отметить значительно большую степень изомеризации за счет гидридных переходов (45% по сравнению с 12,5%) карбкатиона, промежуточно образующегося в изученной реакции, и меньшую способность к расширению цикла (35% по сравнению с 75%).

Циклобутанкарбоновая-1- $^{13}\text{C}$  кислота получена аналогично (4). Хлорангидрид циклобутанкарбоновой-1- $^{13}\text{C}$  кислоты получен, как (5). Амид циклобутанкарбоновой-1- $^{13}\text{C}$  кислоты получен из 12,9 г хлорангидрида аналогично (6), вес 7,85 г (70%). Восстановлением последнего  $\text{LiAlH}_4$ , как (7), получен аминотетраметил- $^{13}\text{C}$ -циклобутан, вес 3,75 г (55%), т.пл. хлоргидрата 183–184°.

Дезаминирование аминотетраметил- $^{13}\text{C}$ -циклобутана. К 3,75 г аминотетраметил- $^{13}\text{C}$ -циклобутана в 5 мл воды прибавляли раствор 24,4 г  $\text{NaN}_2\text{PO}_4$  в 50 мл воды и затем раствор 3,1 г  $\text{NaNO}_2$  в 5 мл воды, смесь нагревали при 90° в течение 4 часов, образовавшийся слой отделяли, водный слой насыщали  $\text{NaCl}$  и экстрагировали эфиром. Соединенные фракции сушили  $\text{MgSO}_4$ , упаривали на роторе, собирали фракцию 71–72°/40 мм, вес 0,95 г. Лит. данные (8–10): т.кип. циклобутилкарбинола 55–56°/28 мм, т.кип. циклопентанола 139–140°, т.кип. 1-метилциклобутанола 117,8–118,3°. Состав спиртов устанавливали г.ж.х. (колонок 3 м, 10% трис- $\beta$ -цианэтоксипропан на хроматоне N-AW, 140°, 80 мл/мин He).

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
12 VII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Я. Демьянов, М. Лушников, ЖРХО, т. 33, 279 (1901). <sup>2</sup> Т. Н. Шапкина, Е. В. Леонтьева, О. А. Реугов, ДАН, т. 173, 113 (1967). <sup>3</sup> О. А. Реугов, Т. Н. Шапкина и др., ДАН, т. 181, 1400 (1968). <sup>4</sup> Т. Н. Шапкина, Е. В. Леонтьева, О. А. Реугов, ДАН, т. 207, 1144 (1972). <sup>5</sup> Org. Synth., v. 33 (1953). <sup>6</sup> R. Jacquier, H. Christol, Bull. Soc. chim. France, v. 1, 600 (1957). <sup>7</sup> R. Kotani, J. Org. Chem., v. 30, 350 (1965). <sup>8</sup> S. Sarel, M. S. Newman, J. Am. Chem. Soc., v. 78, 5416 (1956). <sup>9</sup> C. R. Noller, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., v. 48, 1084 (1926). <sup>10</sup> E. F. Cox, M. C. Caserio, J. Am. Chem. Soc., v. 83, 2721 (1961).