Доклады Академии наук СССР
1976. Том 228, № 6

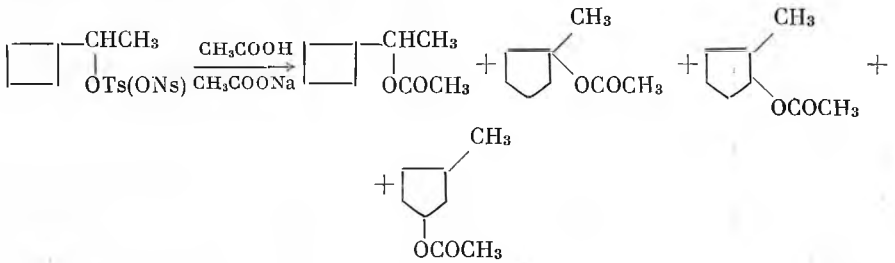
УДК 547.513+542.952

ХИМИЯ

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

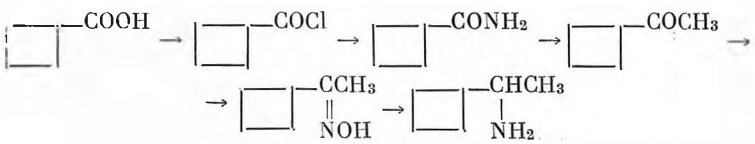
ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЗАМИНИРОВАНИЯ 1-ЦИКЛОБУТИЛ- И 2-ЦИКЛОБУТИЛЭТИЛАМИНА

Ранее нами при исследовании ацетолиза 1-циклобутилэтил-*n*-толуолсульфоната и -*n*-нитробензолсульфоната (1) установлено образование перегруппированных продуктов:

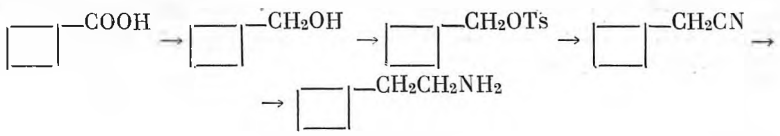


В настоящей работе представлены результаты изучения перегруппировок 1-циклобутилэтилкатиона и 2-циклобутилэтилкатиона, образующихся при дезаминировании соответствующих аминов *.

1-Циклобутилэтиламин синтезировали по схеме:



2-циклобутилэтиламин по схеме:

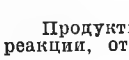
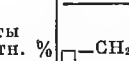
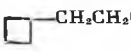
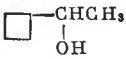
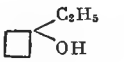
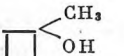
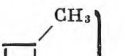
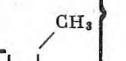
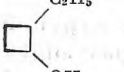


Дезаминирование проводили в водном растворе однозамещенного фосфата натрия при 90° аналогично (3). Состав образующихся спиртов устанавливали методом г.ж.х. (капиллярная колонка 45 м, 0,3 мм, полипропиленгликоль 1500, 105°, 0,75 атм. He). Результаты анализа продуктов реакции приведены в табл. 1 и на хроматограмме (рис. 1). Углеводороды, образующиеся в реакции, не исследовались.

Рассмотрение данных, приведенных в табл. 1, показывает, что при

* Образование продуктов перегруппировки в реакции дезаминирования 2-циклопропилэтиламина-1-^{14}C показано в работе (2).

Таблица 1

Продукты реакции, отн. %	Исходный амин	
		
	37,4	4,4
	4,2	53,4
	17,4	6,9
	18,7	23,5
	14,3	7,6
	~0,3	–
	17,4	6,9
Перегруппировка с расширением цикла	33	31
Общая перегруппировка	62,6	46,4

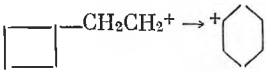
дезаминировании 1-циклобутил- и 2-циклобутилэтиламина образуется значительное количество перегруппированных продуктов. Как видно из табл. 1, состав спиртов, выделенных из первой и второй реакций, идентичен. Однако степень перегруппировки промежуточно образующихся карбкатионов в изученных реакциях различна.

Перегруппировка, сопровождающаяся расширением цикла, составляет в обеих реакциях 31—33%. Помимо скелетной перегруппировки происходит перегруппировка карбкатионов за счет миграции гидрид-ионов. В случае дезаминирования 2-циклобутилэтиламина степень перегруппировки за счет миграции гидрид-ионов, приводящей к продуктам без расширения цикла, выше (39%), чем в случае 1-циклобутилэтиламина (20%).

Очевидно, этого следовало ожидать, так как в первом случае первоначально образующийся первичный карбкатион () должен в большей степени подвергаться перегруппировке во вторичный и третичный карбкатион, чем вторичный карбкатион () в случае дезаминирования 1-циклобутилэтиламина.

Образование в значительных количествах 1-метил- и 2-, 3-метилциклопентанолов в обеих реакциях указывает на большую тенденцию к расширению промежуточно образующихся циклических карбкатионов.

Расширение цикла на два углеродных атома, приводящее к циклогексанолу, происходит лишь в незначительном количестве (~0,3%) только в случае 2-циклобутилэтиламина. Отсутствие циклогексанола в продуктах дезаминирования 1-циклобутилэтиламина говорит в пользу одностадийной перегруппировки карбкатиона:



Синтез 1-циклобутилэтиламина. Циклобутанкарбоновая кислота, хлорангидрид и амид получены аналогично ([3]), метилциклобутилкетон и оксим, как в ([4]). 4,6 г оксима метилциклобутилкетона восстанавливали 1,5 г $LiAlH_4$ в 100 мл абс. эфира при кипячении смеси в течение 6 час. Вес 1-циклобутилэтиламина 1,1 г, т. кип. 135—137°.

Синтез 2-цикобутилэтиламина. Циклобутилацетонитрил получали реакцией циклобутилметил-*n*-толуолсульфоната с NaCN аналогично ([5]). 5,3 г циклобутилацетонитрила восстанавливали 4,6 г $LiAlH_4$ в абс. эфире при 0—2°, смесь дополнительно перемешивали 1 час при 0° и 2 часа

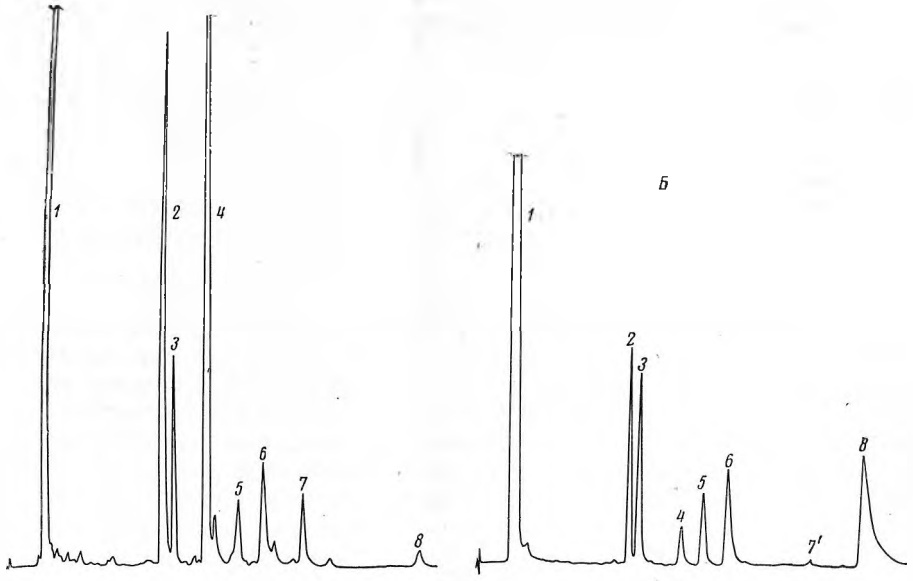


Рис. 1. Хроматограмма продуктов реакции дезаминирования 1-циклобутилэтиламина (*А*) и 2-циклобутилэтиламина (*Б*): *1* – CH_2Cl_2, *2* – 1-метилциклопентанол, *3* – 1-этилциклобутанол, *4* – 1-циклобутилэтанол, *5* – 2-этилциклобутанол, *6* – 2- и 3-метилциклопентанол, *7* – неидентифицированный пик, *7′* – циклогексанол *8* – 2-циклобутилэтанол

при 20°. Циклобутилэтиламин выделяли в виде солянокислой соли. Вес 4,1 г.

	Найдено %:	C 53,21; H 10,10; N 10,32
$C_6H_{14}NCl$.	Вычислено %:	C 53,13; H 10,33; N 10,33

Дезаминирование 1-циклобутилэтиламина. К 1,1 г циклобутилэтиламина в 3 мл воды прибавляли 7,2 г NaH_2PO_4 в 30 мл воды и затем 0,92 г $NaNO_2$ в 3 мл воды. Смесь нагревали при 90° 4 часа, после насыщения NaCl экстрагировали эфиром, промывали 5% H_2SO_4, сушили $MgSO_4$. После удаления эфира остаток хроматографировали (состав спиртов см. табл. 1 и хроматограмму 1*А*).

Дезаминирование 2-циклобутилэтиламина. К 2,7 г солянокислого 2-циклобутилэтиламина в 14 мл воды прибавляли 13 г NaH_2PO_4 в 40 мл воды и затем 1,65 г $NaNO_2$ в 5,5 мл воды. Условия проведения реакции и выделение продуктов см. выше. Состав спиртов приведен в табл. 1 и на хроматограмме 1*Б*.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Т. Н. Шаткина, Е. В. Леонтьева, О. А. Реутов,* ДАН, т. 208, 1370 (1973). [2] *G. E. Cartier, S. C. Bunce,* J. Am. Chem. Soc., v. 85, 932 (1963). [3] *Т. Н. Шаткина, О. А. Реутов,* ДАН, т. 219, 1148 (1974). [4] *B. Goričnik, Z. Majerski,* J. Org. Chem., v. 38, 1881 (1973). [5] *A. Burger,* J. Med. and Pharm. Chem., v. 4, 517 (1961).