

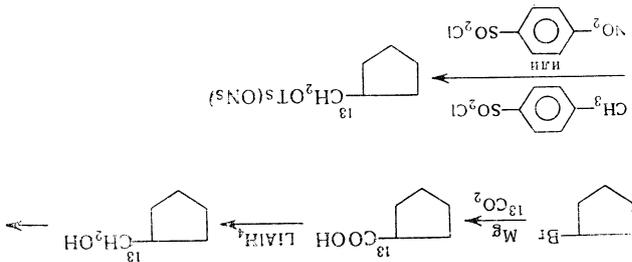
Академик О. А. РЕУТОВ, Т. Н. ШАТКИНА,
Е. В. ЛЕОНТЬЕВА, Э. Т. ЛИПША, Г. И. ПЕХА

**ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОТЕКСИЛ-КАТИОНА В РЕАКЦИИХ
АЦЕТОЛИЗА ЦИКЛОПЕНТИЛКАРБОНИЛ-С¹³-*n*-
ТОЛУОЛСУЛЬФОНАТА И *n*-НИТРОБЕНЗОЛСУЛЬФОНАТА**

Ранее нами (1, 2) на примере реакции формилиза циклотексил-1-С¹⁴-*n*-толуолсульфоната и *n*-нитробензолсульфоната было показано, что степень изомеризации промежуточно образующегося циклотексил-катиона в силь-но низирирующей среде не зависит от природы уходящей группы и состав-ляет в обоих случаях 53—60%.

Настоящее сообщение посвящено исследованию реакции ацетоллиза циклопентилкарбонил-С¹³-*n*-толуолсульфоната и *n*-нитробензолсульфоната с целью выяснения влияния уходящей группы на изомеризацию образую-щегося катиона в слабо низирирующей среде — уксусной кислоте.

Циклопентилкарбонил-С¹³-*n*-толуолсульфонат и *n*-нитробензолсульфо-нат были получены аналогично (3-5), исходя из Ва¹³СО₂ с обогащением С¹³ 50% по следующей схеме:



Ацетоллиз указанных соединений проводили в ледяной уксусной кис-лоте в присутствии ацетата калия при 100° в течение 30 час. Состав ос-новных продуктов реакции определяли газожидкостной хроматографией после обработки LiAlH₄ фракции, содержащей ацетат и спирты. Усло-вия хроматографирования описаны в (1). Данные анализа продуктов ре-акция приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

(Соотношение спиртов, выделенных из ацетатов (в процентах))

Исходное соединение				
53	43	1	2	3
60	35	2	3	3

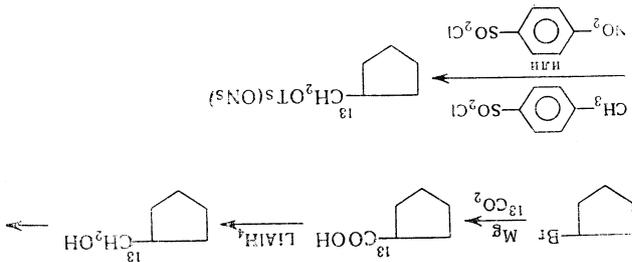
Академик О. А. РЕУТОВ, Т. Н. ШАТКИНА,
Е. В. ЛЕОНТЬЕВА, Э. Т. ЛИПША, Т. И. ПЕХА

**ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОТЕКСИЛ-КАТИОНА В РЕАКЦИЯХ
АЦЕТОЛИЗА ЦИКЛОПЕНТИЛКАРБЕНИЛ-С¹³-*n*-
ТОЛУОЛСУЛЬФОНАТА И *n*-НИТРОБЕНЗОЛСУЛЬФОНАТА**

Ранее нами (1, 2) на примере реакции формолиза циклотексил-1-С¹⁴-*n*-толуолсульфоната и *n*-нитробензолсульфоната было показано, что степень изомеризации промежуточно образующегося циклотексил-катиона в силь-но низирирующей среде не зависит от природы уходящей группы и состав-ляет в обоих случаях 53—60%.

Настоящее сообщение посвящено исследованию реакции ацетолиза циклопентилкарбенил-С¹³-*n*-толуолсульфоната и *n*-нитробензолсульфоната с целью выяснения влияния уходящей группы на изомеризацию образую-щегося катиона в слабо низирирующей среде — уксусной кислоте.

Циклопентилкарбенил-С¹³-*n*-толуолсульфонат и *n*-нитробензолсульфо-нат были получены аналогично (3-5), исходя из Ва¹³СО₂ с обогащением С¹³ 50% по следующей схеме:



Ацетолиз указанных соединений проводили в ледяной уксусной кис-лоте в присутствии ацетата калия при 100° в течение 30 час. Состав ос-новных продуктов реакции определяли газо-жидкостной хроматографией после обработки LiAlH₄ фракции, содержащей ацетат и спирты. Усло-вия хроматографирования описаны в (1). Данные анализа продуктов ре-акция приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

(Соотношение спиртов, выделенных из ацетатов (в процентах))

Исходное соединение				
	53	43	35	60
	1	2	3	3

4. Получение никлопентилкарбинил- C^{13} - n -нитробензолсульфоната. В 9 г никлопентилкарбинола- C^{13} в 100 мл безводного пиридина при перемешивании при 0-5° прибавляют порциями 27 г n -нитробензолсульфохлорида. Смесь дополнительно перемешивают при охлаждении в течение 1 часа, затем выливают в раствор 50 мл конц. HCl в 200 мл льда. Нитробензолсульфонат отфильтровывают, промывают водой и сушат. Вес никлопентилкарбинил- C^{13} - n -нитробензолсульфоната 23 г (90% от теории), т. пл. 90-92°. Лит. данные (8): т. пл. 92-93°.

Реакция ацетониза. а) Никлопентилкарбинил- C^{13} - n -толуолсульфоната. 18 г никлопентилкарбинил- C^{13} - n -толуолсульфоната в 180 мл ледяной уксусной кислоты и 11,5 г ацетата калия нагревают в ампуле при 100° в течение 30 час. Смесь нейтрализуют при охлаждении льдом 30% KOH и экстрагируют многократно эфиром. Эфирные вытяжки промывают водой, 10% Na₂CO₃ и снова водой, сушат MgSO₄. После стонки эфира в вакууме собирают фракцию 72-74°/25 мм; вес 2,6 г. Лит. данные (9, 10): т. кип. никлопентилкарбинил- C^{13} - n -толуолсульфоната 74-75°/25 мм; т. кип. никлопентилкарбинил- C^{13} - n -нитробензолсульфоната 172,5°/74 мм. б) Никлопентилкарбинил- C^{13} - n -нитробензолсульфоната. 23 г никлопентилкарбинил- C^{13} - n -нитробензолсульфоната в 200 мл ледяной уксусной кислоты и 14,6 г ацетата калия нагревают в ампуле при 100° в течение 30 час. Смесь обрабатывают, как указано выше. Вес 3,3 г. в) Восстановление ацетатов спиртов, выделенных из реакции ацетониза, проводят в обычных условиях LiAlH₄; из 2,6 г ацетатов, получен-ных в реакции ацетониза никлопентилкарбинил- C^{13} - n -толуолсульфоната, получено 1,1 г смеси спиртов; из 3,3 г ацетатов, выделенных в реакции ацетониза никлопентилкарбинил- C^{13} - n -нитробензолсульфоната, получено 1,5 г. Соотношение спиртов приведено в табл. 1.

Институт элементорганических соединений

Академия наук СССР

Институт химической Академии наук ЭССР

ИТИРОВАНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Т. Н. Шакина, Е. В. Леонтьева, О. А. Ревтов, ДАН, 177, 373 (1967).
 Т. Н. Шакина, О. А. Ревтов, ДАН, 183, № 3 (1968).
 Шакина и др., ДАН, 181, № 6, 1400 (1968).
 W. Braker, J. Am. Chem. Soc., 69, 866 (1947).
 A. Streitwieser Jr., W. D. Schaeffer, J. Am. Chem. Soc., 79, 6233 (1957).
 Н. Д. Зелинский, Бер., 41, 2627 (1908).
 P. D. Bartlett, W. D. Clousson, T. I. Cogdell, J. Am. Chem. Soc., 87, 1308 (1965).
 A. Vogel, J. Chem. Soc., 1948, 1825.
 S. Sarel, M. S. Newman, J. Am. Chem. Soc., 78, 5416 (1956).

Поступило 4 VII 1968

содержится в метиленовой
 слав никлогексамола следую-
 ил-натона в реакции ацето-
 натов из положения 2,6; 3,5 и
 в изомеризации никлогексил-
 за никлопентилкарбинил- C^{13} -
 нитробензолсульфоната, в
 ~ 2 раза больше, чем в реак-
 ии ацетониза никлопентил-
 карбинил- C^{13} - n -толуолсуль-
 фоната. Отсюда следует, что
 в значительных условиях значи-
 тельное влияние на изомери-
 зацию натона оказывает
 конная группа: OTS- или
 По-видимому, в условиях
 радио концентрирующей среды
 способность образования катио-
 нов лучше определяется в пер-
 концентрирующей способностью
 -натона, образующегося в
 нитробензолсульфоната,
 значительные положения пика,
 ии никлопентилкарбинил-
 нона проходит глубже, чем
 никлопентилкарбинил-
 нитробензолсульфоната.

часть
 C-13-толуолсульфонат
 Реактив Тригьяра
 карбонилуют $C^{13}O_2$
 и перемешивают
 обильным пу-
 эфиром и сушат.
 104,5/11 мм, вес
 216,91/8 мм.
 34 г циклопентил-
 21 г (70% от
 т. кип. 161-

Смесь
 никлопентилкарбино-
 лсульфоната. Смесь
 в течение 4 дней.
 несколько раз
 сушат. Раство-
 ритель остается
 никлопентилкарбинил-