

УДК 547.1.541+547.59

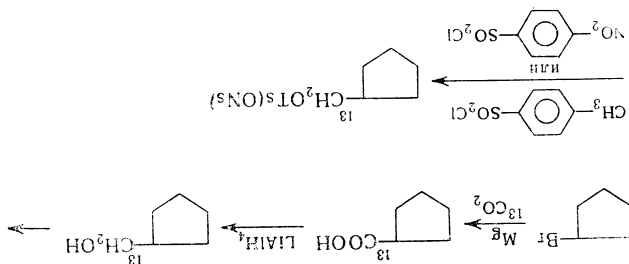
Академик О. А. Ревтов, Т. Н. Шаткина,
Е. В. Леонтьева, Э. Т. Липина, Т. И. Пех

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОТЕКСИЛ-КАТИОНА В РЕАКЦИИХ АПТОЛИЗА ЦИКЛОПЕНТИЛКАРБИНИЛ-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 промежуточного образующегося циклотексил-катиона в сильнокислотной среде не зависит от природы уходящей группы и состава ионизирующей среды в 53—60%.

Настоящее сообщение посвящено исследованию реакции аптолиза циклопентилкарбинил-С₁₃-*n*-толуолсульфоната и *n*-нитробензолсульфоната с целью выяснения влияния уходящей группы на изомеризацию образующегося катиона в слабо ионизирующей среде — уксусной кислоте.

Циклопентилкарбинил-С₁₃-*n*-толуолсульфонат и *n*-нитробензолсульфонат были получены аналогично (3—5), исходя из Ва¹³С₂ с обогащением С¹³ на 50% по следующей схеме:



Аптолиз указанных соединений проводили в ледяной уксусной кислоте в присутствии аптата при 100° в течение 30 час. Состав осадков продуктов реакции определяли газожидкостной хроматографией после обработки LiAlH₄ фракции, содержащей аптат и спирты. Условия хроматографирования описаны в (1). Данные анализа продуктов реакции приведены в табл. 1.

Таблица 1

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

Исходное соединение	53	43	35	2	3

УДК 547.1.541+547.59

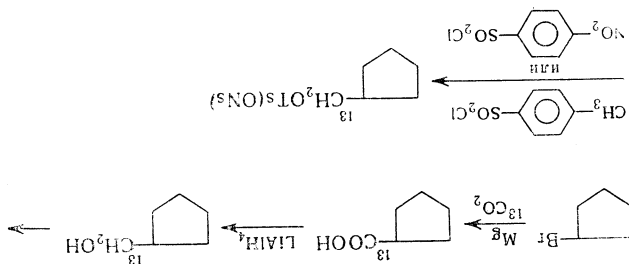
ХИМИЯ

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

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОТЕКСИЛ-КАТИОНА В РЕАКЦИИХ АЦЕТОЛИЗА ЦИКЛОПЕНТИЛКАРБЕНИЛ-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 сильнокислотной среде не зависит от природы уходящей группы и состава ионизирующей среды в 53—60%.

Настоящее сообщение посвящено исследованию реакции ацетоллиза циклопентилкарбенил-С¹³-*n*-толуолсульфоната и *n*-нитробензолсульфоната с целью выяснения влияния уходящей группы на изомеризацию образующегося катиона в слабо ионизирующей среде — уксусной кислоте. Циклопентилкарбенил-С¹³-*n*-толуолсульфонат и *n*-нитробензолсульфонат были получены аналогично (3—5), исходя из Ва¹³СО₂ с обогащением С¹³ 50% по следующей схеме:



Ацетоллиз указанных соединений проводили в ледяной уксусной кислоте в присутствии ацетата калия при 100° в течение 30 час. Состав осадка после обработки LiAlH₄ фракции, содержащей ацетат и спирты. Условия хроматографирования описаны в (1). Данные анализа продуктов реакции приведены в табл. 1.

Таблица 1

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

Исходное соединение	53	43	35	2	3

ОНА В РЕАКЦИЯХ
ИНН-1-С₁₃-*n*-
ЗОЛСУЛЬФОНАТА

из пиктоген-1-С₁₄-*n*-
то показано, что степень
пиктоген-катона в силь-
датель группы и состав-
яно реакции ацетониза-
и-нитробензолсульфоната
изомеризацию образую-
кислотной нитро-
и *n*-нитробензолсульфо-
а¹³С₁₃ с обогащением С₁₃

теяной уксусной кис-
чение 30 час. Состав ос-
костной хроматографии
ветаты и спирты. Усло-

а анализа прокуров ре-

Таблица 1

в (в процентах)	
<chem>CH3</chem>	<chem>CH3</chem>
<chem>OH</chem>	<chem>OH</chem>

Распределение С₁₃ в молекулах пиктогенсанола и пиктопенилкарби-
нола определяли методом ядерного магнитного резонанса С₁₃ в
условиях полной развязки ядер водорода (3). При этом не требуется пред-
варительного выделения указанных соединений из реакционной смеси.
Процент С₁₃ в каждом положении пиктогенсанола определяли как сред-
нее отношение высот соответствующих пиков спектра абсорбции С₁₃ пик-

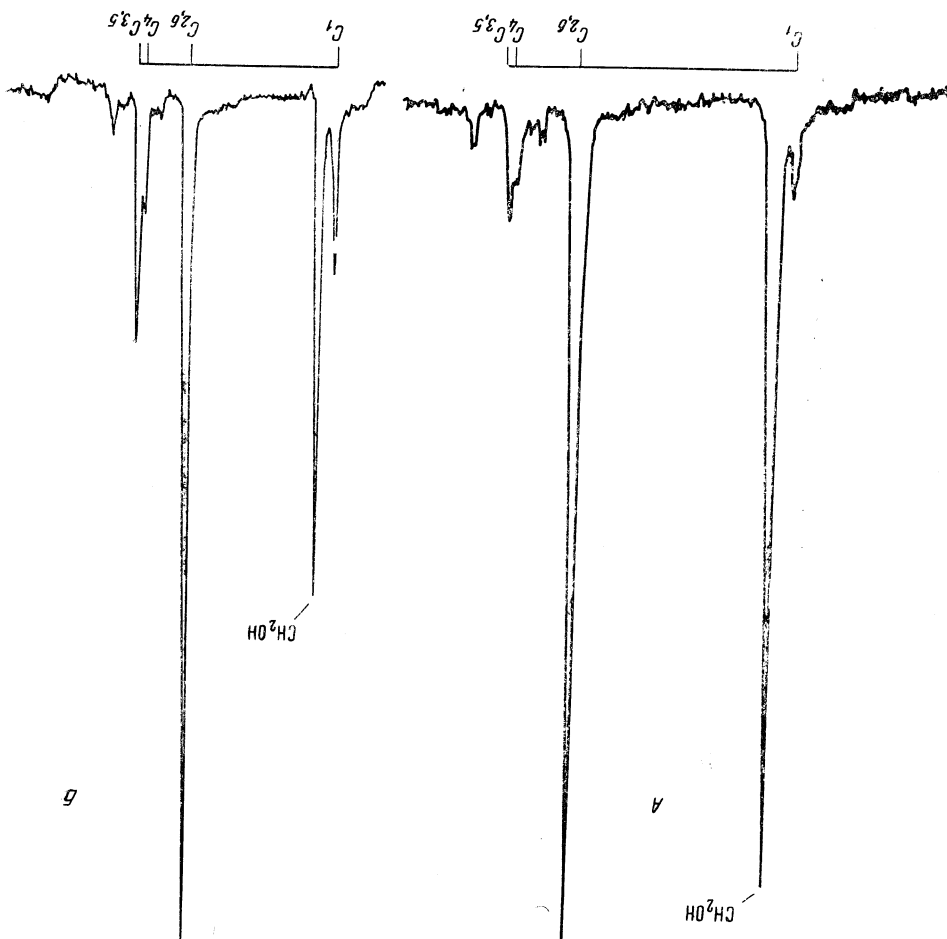


Рис. 1. Абсорбционные спектры ядерного магнитного резонанса С₁₃ пикто-
генсанола и пиктопенилкарбинола, полученных в реакции ацетониза пиктопенил-
карбинил-С₁₃-*n*-толуолсульфоната (А) и пиктопенилкарбинил-С₁₃-*n*-нитробензолсульфо-
ната (В)

пиктогенсанола, полученного в реакции (рис. 1), и пиктогенсанола обычного
изотопного состава. Из спектров я.м.р. найдено следующее распределение
С₁₃ в молекуле пиктогенсанола:

а) из пиктопенилкарбинил-С₁₃-6 из пиктопенилкарбинил-С₁₃-*n*-
нитробензолсульфоната



