



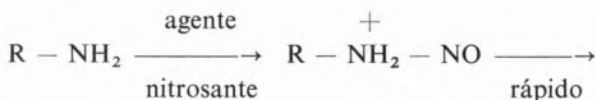
MECANISMO DA DESAMINAÇÃO DE AMINAS ALIFÁTICAS PELO ÁCIDO NITROSO

I — Desaminação da *trans-trans*-2-decalilamina em ácido acético e em ácido acético diluído com água

Fez-se o estudo da desaminação pelo ácido nitroso da trans-trans-2-decalilamina em ácido acético e em ácido acético diluído com água, efectuando-se a análise das proporções relativas de produtos por cromatografia gasosa. Procuram-se tirar conclusões sobre os passos determinantes da formação de produtos nesta reacção.

I — INTRODUÇÃO

A desaminação de aminas primárias pelo ácido nitroso envolve um passo inicial lento em que a amina é nitrosada (1), ao qual se seguem passos rápidos em que a nitrosoamina se transforma em produtos. No caso das aminas aromáticas formam-se sais de di-azónio relativamente estáveis e isoláveis, ao passo que nas aminas alifáticas só muito raramente (2) foi possível isolar iões di-azónio ou provar a sua existência. Nestas aminas a desaminação pode-se representar pela seguinte equação:

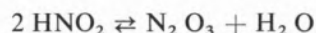


—→ Produtos de Substituição + Produtos de Eliminação + Azoto

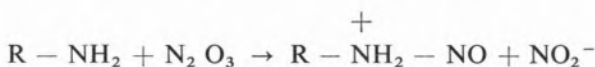
Pretende-se descrever neste artigo a pesquisa efectuada no Departamento de Química da Universidade de Pittsburgh pelo autor, na linha em parte seguida no mesmo local pelo Dr. EDMOND JANKOWSKI (3). Esta pesquisa visa a elucidação dos passos de formação de produtos na desaminação de aminas alifáticas de conformação relativamente rígida e foi efectuada em parte segundo orientação dada pelo Professor Theodore Cohen.

2 — MECANISMO DA REACÇÃO

A nitrosação foi extensamente estudada por HUGHES, INGOLD e RIDD (4) tendo estes autores chegado à conclusão de que era o passo determinante da velocidade de reacção e irreversível. Para os valores relativamente baixos de acidez do meio ($\text{pH} > 2$), que utilizámos, o agente nitrosante é o anidrido nitroso (1) que se forma a partir do ácido nitroso por uma reacção relativamente lenta e reversível:

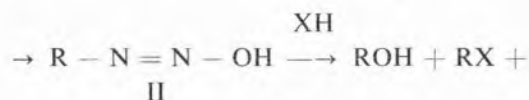
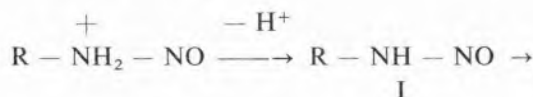


à qual se segue a nitrosação irreversível:



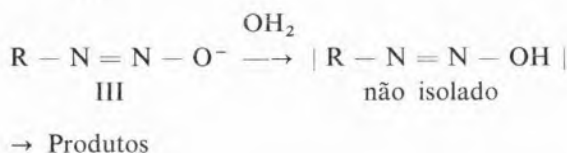
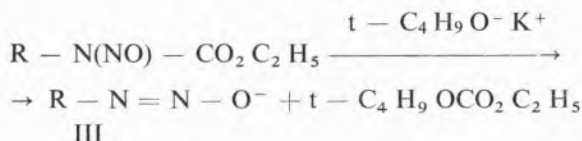
Como a nitrosação é o passo lento não é possível seguir cineticamente os passos de formação de

produtos e quaisquer conclusões têm que ser obtidas a partir das proporções relativas de produtos conforme a amina utilizada e as condições de reacção. O mecanismo correntemente aceite (5, 6) envolve a formação da nitrosoamina I que sofre rearranjo para dar o di-azo-hidróxido II (*cis* e/ou *trans*) seguindo-se a decomposição deste intermediário para dar produtos:



+ Alcenos (¹) + Azoto

Ao contrário das nitrosoaminas derivadas de aminas secundárias, as nitrosoaminas correspondentes a aminas primárias não são estáveis à temperatura ambiente (²) transformando-se rapidamente em di-azo-hidróxidos. Os di-azo-hidróxidos são compostos que nunca foram isolados, embora tenham sido observados espectroscopicamente na reacção de um sal de p-nitrobenzeno-di-azónio com o ião hidróxido (7) a diversos valores de pH. Os compostos conhecidos, por terem sido isolados e analisados, são os di-azotatos (III) correspondentes a diversos sais de di-azónio aromáticos, que podem existir nas duas formas *cis* e *trans* conforme proposta original de HANTZSCH (8). Em parte para provar que os di-azo-hidróxidos são intermediários na desaminação de aminas alifáticas primárias, Moss e seus colaboradores prepararam estes compostos por uma via independente pela reacção de N-nitroso-carbamatos com o butóxido terciário de potássio, seguida da decomposição dos di-azotatos assim obtidos em água a diversos valores de pH e em misturas de água e éter (9):



A decomposição é muito rápida (< 4 seg.) mesmo em meios fortemente básicos dando origem a produtos de substituição (álcoois), alcenos, di-azo-alcenos e azoto. Exceptuando a formação de di-azoalcano (instável a baixo pH), os resultados obtidos são comparáveis aos obtidos na desaminação das correspondentes aminas pelo ácido nitroso (9).

3 — SISTEMA ESCOLHIDO. TÉCNICA USADA

Diversos investigadores (10, 11, 12) que recentemente estudaram os passos de formação de produto, embora apresentem esquemas diferentes para explicar essa formação, são unânimes em considerar as energias de activação correspondentes a esses passos como bastante baixas, o que está de acordo com a elevada velocidade a que se processam. Foi escolhida por isso uma amina de conformação relativamente fixa, a *trans-trans*-2-decalilamina (IV), no pressuposto que não haveria alteração de conformação durante os passos de formação de produtos ou seja que a ligação C₂ — N permanecerá orientada axialmente na amina e nos intermediários formados na respectiva desaminação, isto devido às barreiras energéticas relativamente elevadas para a interconversão de conformações neste sistema (13). Com a utilização desta amina procurou-se também verificar e compreender a generalização proposta por BOSE, MILLS e DAUBEN (14) para a desaminação de ciclo-hexilaminas de conformação relativamente fixa. De acordo com esta generalização as aminas «equatoriais» dariam produto de substituição com predominante retenção de configuração e pequena percentagem de eliminação, e as aminas «axiais» produtos de substituição com e sem retenção de configuração em quantidades comparáveis e elevada percentagem de eliminação.

As reacções foram efectuadas usando concentrações variáveis de amina dissolvida em ácido acético diluído com água, num balão mergulhado em banho termostático a 30,5 °C ± 0,2 °C durante 14 a 18 horas. Usaram-se 3 a 5 moles de nitrito de sódio por mole de amina, o qual foi adicionado

(1) Por vezes formam-se também ciclopropanos como produtos de eliminação.

(2) Pela acção do cloreto de nitrosilo sobre a metilamina a -80 °C foi recentemente preparada a N-nitroso-metilamina por MULLER e HAUSS, vide *Chem. Ber.*, **95**, 1255 (1962).

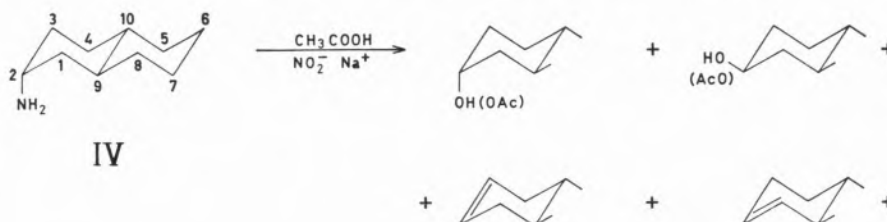
lentamente, com agitação, à solução de amina, mantendo o sistema de reacção fechado para o exterior.

Após tratamento (vide Parte Experimental) os produtos da reacção dissolvidos em n-hexano foram analisados por cromatografia gasosa. A melhor separação foi conseguida com uma coluna de 3 % Carbowax que permite uma análise completa da mistura. Utilizaram-se também outras colunas, entre as quais uma de 3 % OV-17, observando-se reproducibilidade de resultados independentemente das colunas usadas; a calibração do aparelho foi efectuada com amostras autênticas dos produtos.

4 — RESULTADOS

A reacção de desaminação da *trans-trans*-2-decalilamina pode representar-se pelo Esquema 1.

As razões (razões mínimas, *vd.* secção seguinte) de produto de eliminação *versus* produto de substituição encontram-se na Tabela I, e as proporções relativas de produtos de substituição com o grupo



IV

Esquema 1

+ Pequena percentagem de produtos provenientes de rearranjo

substituente na posição 2 da decalina encontram-se na Tabela II.

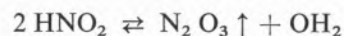
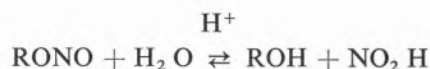
Além de produtos de substituição na posição 2, obtiveram-se pequenas quantidades de produto de substituição na posição 1 (1,3 % do produto de substituição na reacção efectuada em ácido puro e 2 % nas reacções efectuadas em solução 3,4 % molecular de ácido). Entre os produtos de eliminação só foram encontradas as octalinas 1 e 2.

5 — TESTES DE CONTROLE. REARRANJO

Testes de controle efectuados anteriormente (3) demonstraram que, nas condições extremas de reacção (condições extremas quanto a tempos de

reacção e concentrações), na ausência de nitrito, não se dão a hidrólise dos acetatos, a esterificação dos álcoois, ou a transesterificação e que os alcenos não dão origem a álcoois ou acetatos; na presença de nitrito os alcenos são parcial e irreversivelmente destruídos e os álcoois transformam-se parcialmente nos correspondentes nitritos. Foi também verificado que esta transformação era reversível e que pela remoção quase total dos vapores nitrosos do balão de reacção se conseguia regenerar quantitativamente o álcool destruído.

Explica-se a formação de nitrito e a regeneração do álcool pelos seguintes equilíbrios:



No trabalho de TANADIER e COLE (15) encontra-se um precedente para esta transformação reversível de álcool em nitrito.

Tabela I

Produtos de eliminação

Reacção n.º	Percentagem molecular de ácido (1)	Eliminação/substituição (2)
1	100	1,61
4 (3)	75	1,36
8, 10	3,4	4,3 ± 0,7

(1) Água + ácido acético = 100 %.

(2) Número de moles de octalina-1 e octalina-2 a dividir pelo número de moles de álcoois e acetatos na posição 2.

(3) Experiência efectuada por E. J. Jankowski (3).

Tabela II

Produtos de substituição

Reacção n.º	Percentagem molecular de ácido (¹)	Produtos de substituição (substituinte na posição 2 do anel)			
		Retenção (²) (axial)		Inversão (²) (equatorial)	
		álcool	acetato	álcool	acetato
1	100	25,2	32,3	2,2	40,3
2 (³)	100	25,1	33,9	2,2	38,8
3 (⁴)	100	28,2	32,1	1,8	37,9
4 (⁵)	75	31,3	29,3	5,1	34,3
5	50	33,0	25,0	11,5	30,5
6	23	34,5	16,8	25,8	22,9
7	10	32,5	8,0	45,0	14,5
8-11 (⁶)	3,4	30,8 ± 2,5	2,6 ± 0,3	62,2 ± 2,5	4,4 ± 0,7

(¹) água + ácido acético = 100 %.

(²) Total de produtos com o substituinte na posição 2 do anel = 100 %. Os valores indicados são percentagens moleculares.

(³) Foi utilizada a amina α deuterada.

(⁴) Foi utilizada a *trans-trans*-2-decalilamina (1,2,2,3,3-²H) preparada por A. R. Daniewski.

(⁵) Experiência efectuada por E. J. Jankowski (3).

(⁶) Devido à baixa reproducibilidade observada nas reacções efectuadas em soluções muito diluídas de ácido, os valores indicados referem-se à média dos resultados obtidos em quatro reacções.

Finalmente para verificar a estabilidade dos produtos nas condições de desaminação e tratamento subsequente, uma mistura sintética de *trans-trans* e *trans-cis*-2-decalois, respectivos acetatos e octalinas 1 e 2, à qual se adicionou como padrão interno n-hexadecano, foi analisada por cromatografia gasosa, dissolvida em ácido acético, submetida às condições de nitroação e subsequente tratamento, após o que foi de novo analisada. A comparação dos resultados das duas análises revelou que as quantidades de álcoois e acetatos permaneceram inalteráveis em relação ao padrão interno e que a quantidade dos dois alcenos sofreu uma diminuição de cerca de 50 %.

Visto a percentagem de produtos formados via di-azoalcano ser pequena ($\approx 3,5$ %) nas desaminações efectuadas em ácido acético (16) que foi o meio menos polar utilizado, resultado de acordo com o obtido por outros investigadores num sistema semelhante (17), procurou-se determinar a contribuição do rearranjo para a formação dos produtos.

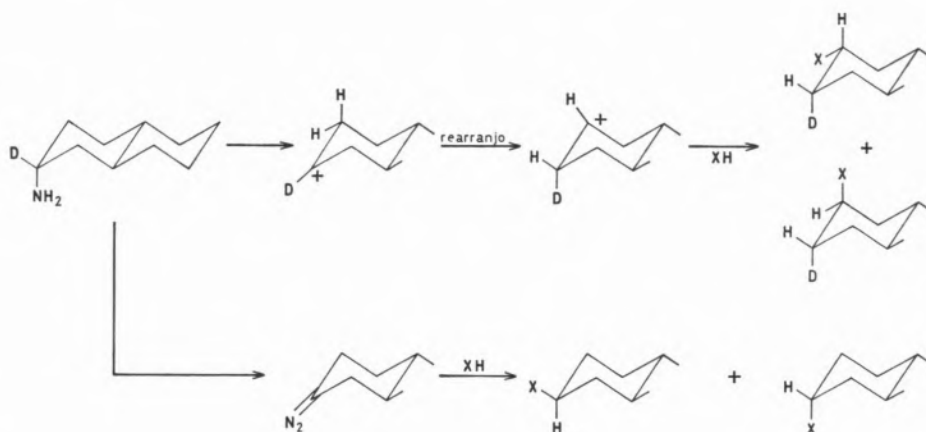
Admitindo que se forma intermediariamente um ião carbénio (11,12) com a carga localizada em C₂, pode observar-se um rearranjo de modo à carga ficar localizada em C₁ ou em C₃.

O rearranjo para C₁ dá origem a produtos de substituição na posição 1, os quais foram sintetizados por E. JANKOWSKI (3) de acordo com o método de MORITANI, NISHIDA e MURAKAMI (18), e às octalinas 1 e 1,9; a análise cromatográfica revelou a presença de produtos de substituição na posição 1, cujas quantidades foram determinadas, e a ausência de octalina 1,9, que contudo pode ter sido selectivamente destruída pelas condições de nitroação (¹).

Devido à simetria do sistema o rearranjo para C₃ dá origem aos mesmos produtos obtidos sem rearranjo e para o detectar recorreu-se ao estudo por R. M. N. dos produtos obtidos na desaminação da *trans-trans*-2-decalilamina α deuterada. A determinação

(¹) O rearranjo para a posição 1 pode ser mascarado por um rearranjo ulterior para a posição 9 que iria dar produtos diferentes.

por R. M. N. baseou-se na diferença dos valores de τ nos acetatos e álcoois entre os prótons do anel em posição α em relação ao grupo substituinte e os restantes prótons do anel, visto a presença de prótons α em relação ao grupo substituinte na desaminação da amina α deuterada ser devida ao rearranjo ou à formação dos produtos via di-azoalcano — Esquema 2.



Esquema 2

Observaram-se os seguintes valores de τ em tetracloreto de carbono:

- prótons α dos acetatos axial e equatorial, respectivamente: 5,03 e 5,4;
- prótons α dos álcoois axial e equatorial, respectivamente: 5,95 e 6,55;
- prótons vinílicos dos alcenos: $\sim 4,5$;
- prótons dos grupos CH_3 nos acetatos axial e equatorial, respectivamente: 8,04 e 8,10;
- próton do grupo hidróxilo dos álcoois; variável de 5,5 a 7,5 conforme a concentração. Adicionaram-se por vezes à solução algumas gotas de piridina para conseguir colocar o sinal deste pico numa posição em que não interferisse com os sinais dos outros prótons;
- outros prótons do anel nos álcoois, acetatos e alcenos: $\sim 8,0$ a 9,2.

Para se efectuar a determinação misturas de álcoois, acetatos e alcenos, cujas composições eram conhecidas por cromatografia gasosa, dissolveram-se em tetracloreto de carbono e os picos dos prótons α

foram integrados *versus* o pico do grupo OH (idêntico para ambos os álcoois). Os valores obtidos na integração deram, após cálculo baseado na composição da amostra, as percentagens de próton α nos produtos de substituição; estas percentagens, após correcções para a quantidade de produto formado via di-azoalcano e para a não deuterização inicial da amina usada (2 %), deram os seguintes

valores para as proporções em que cada produto se formou com rearranjo, na desaminação em ácido puro:

acetato axial	6,5 %
acetato equatorial	7,0 %
álcool axial	2 %

Não foi possível determinar qualquer valor para o álcool equatorial devido a este produto se formar em muito pequena quantidade.

6 — CONCLUSÕES

Uma inspecção rápida das Tabelas I e II revela que os resultados estão de acordo com a generalização de BOSE, MILLS e DAUBEN (14). Várias tentativas para relacionar as concentrações de ácido com as proporções relativas de produtos de substituição revelaram também que havia uma boa correlação entre essas proporções e as concentrações de ácido expressas em percentagem volumétrica

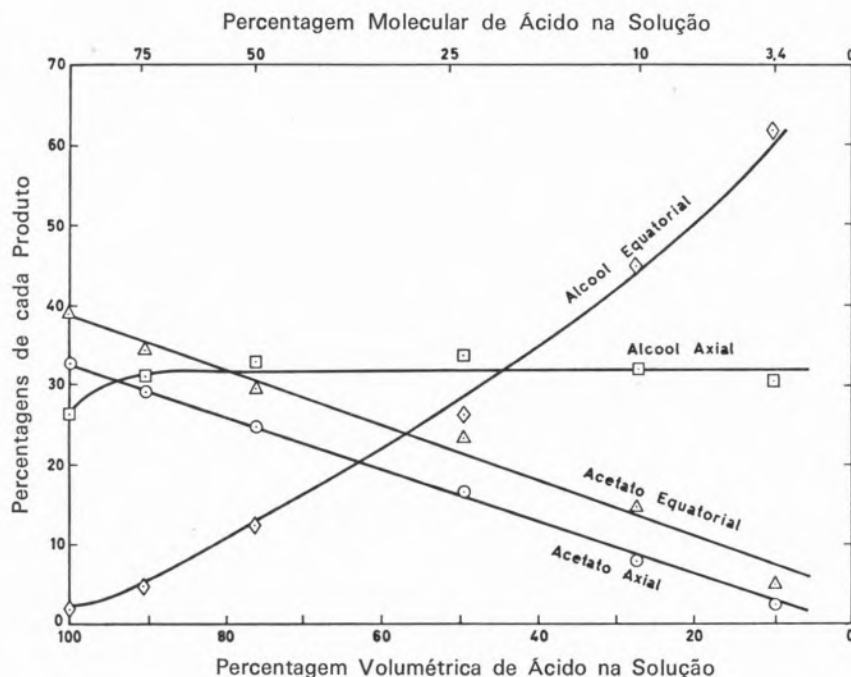


Fig. 1

(fig. 1). A obtenção de linhas rectas aliada à boa reproducibilidade apresentada, em geral, pelos resultados leva-nos a ter confiança nos valores das proporções relativas de produtos de substituição.

A formação de álcool em ácido acético puro não se pode explicar pela existência de traços de água na solução (o ácido foi previamente secado por refluxo com anidrido acético) ou por hidrólise de nitritos formados por ataque do ácido nitroso ou do ião nitrito sobre um ião carbénio. Com efeito:

(a) Usaram-se concentrações variáveis de nitrito de sódio sem que isso alterasse a reproducibilidade dos resultados.

(b) Entre os álcoois obtidos predomina muito o álcool formado com retenção de configuração, ao passo que no ataque de água ou nitrito sobre um ião carbénio se deveriam obter os dois álcoois em proporções comparáveis (o lado «equatorial» do ião carbénio apresenta um menor impedimento estérico ao ataque de um nucleófilo, razão por que seria de prever a formação predominante do álcool equatorial, ao contrário do que efectivamente se observa).

(c) A diluição do ácido com uma quantidade apreciável de água (Experiência n.º 4, Tabela II)

fez aumentar apenas ligeiramente as percentagens de álcoois.

É de registar que noutras desaminações efectuadas em ácido acético puro também se observou (19, 20) a formação de álcool.

Dada a relativamente pouca importância da formação intermediária de di-azoalcano, conclui-se que a quase totalidade dos produtos de substituição e de eliminação resultam do ataque de um nucleófilo sobre uma espécie intermediária, sendo também de excluir a participação de radicais livres (5). Essa espécie intermediária é provavelmente um catião, ião di-azónio ou ião carbénio, e no caso de se tratar de um ião carbénio a sua carga estará localizada em C₂, dada a pequena importância do rearranjo.

A formação de álcool axial, que implica retenção de configuração, não pode ser proveniente do ataque directo sobre um ião di-azónio, em virtude de este ataque resultar em inversão de configuração, pelo que a espécie precursora deste álcool deverá ser o ião carbénio com a carga localizada em C₂. De acordo com os resultados obtidos não existe qualquer razão para excluir este intermediário como precursor de todos os produtos obtidos na reacção, exceptuando a pequena porção formada

via di-azoalcano. Esta conclusão está de acordo com a opinião de outros autores (11,12), que postulam como intermediário da reacção um ião carbénio fracamente solubilizado, de alta energia e com período muito curto de vida, que se formaria na dissociação de um ião di-azónio sem qualquer assistência do solvente; este ião reagiria rapidamente após a sua formação com as espécies nucleofílicas mais próximas, sendo a distribuição de produtos determinada pela relativa proximidade destas espécies, fazendo-se sentir pouco as diferenças de nucleofilicidade entre elas.

Ainda em relação a esta possibilidade há que salientar:

(a) O ião carbénio pode formar-se directamente a partir da espécie precursora do ião di-azónio, o di-azo-hidróxido. Uma elegante formulação desta ideia encontra-se no trabalho de WHITING e colaboradores (21).

(b) Não se pode excluir completamente que o acetato equatorial se tenha formado por ataque de ácido sobre um ião di-azónio, competindo este processo com a formação de ião carbénio. Pensamos contudo que, se assim fosse, se observariam grandes mudanças na distribuição de produtos à medida que o ácido vai sendo diluído com água em vez da mudança suave e gradual observada (veja-se a fig. 1), dada a grande diferença entre as nucleofilicidades da água e do ácido.

(c) A descoberta por COHEN e DANIEWSKI (22) que na desaminação deste sistema em ácido acético a formação de alcenos envolve sobretudo a abstracção do hidrogénio *cis* em relação ao azoto harmoniza-se com a formação de ião carbénio e contraria a ideia de STREITWIESER (10) que preconiza a formação de alceno por eliminação *trans*-di-axial no ião di-azónio.

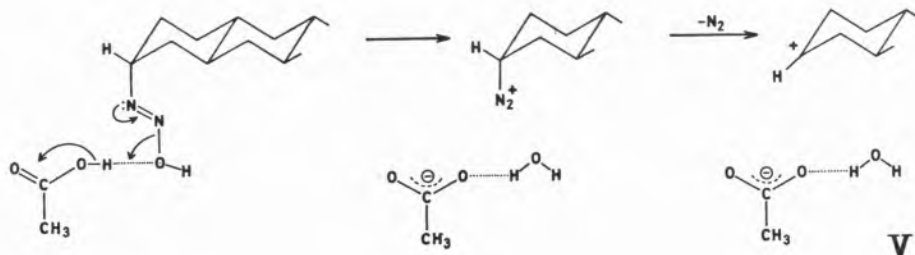
Se partirmos do pressuposto que se forma um ião carbénio, explica-se a obtenção de álcool pela

reacção do átomo de carbono C_2 (electrófilo) com o oxigénio (nucleófilo) ligado originalmente ao azoto do di-azo-hidróxido. Assim se compreende a predominância do álcool axial devida à posição inicial desse oxigénio. Existem vários modos de se formar essa ligação:

(a) Cisão simultânea, ou quase simultânea, das ligações $C-N$ e $N-O$ do di-azo-hidróxido de modo a formar ião carbénio, azoto e ião hidróxido. Esta possibilidade é semelhante à «hipótese de contra-ião» formulada para a decomposição das N-nitroso-amidas e N-nitroso-carbamatos (5) e corresponde a admitir que se forma um par de iões. A reacção destes iões entre si daria álcool (com predominante, mas não exclusiva, retenção de configuração) e a reacção com o solvente daria, conforme a composição deste, álcool e/ou acetato. Experiências (16) em que o ácido foi diluído com um solvente não nucleófilo levaram-nos a afastar essa hipótese.

(b) Cisão simultânea, ou quase simultânea, das ligações $C-N$ e $N-O$ do di-azo-hidróxido protonado de modo a formar ião carbénio, azoto, água e ião acetato. De acordo com esta formulação (5) a protonação do di-azo-hidróxido seria praticamente concomitante com as cisões das ligações $C-N$ e $N-O$, ideia aliás baseada na formulação original de COHEN e JANKOWSKI (23), segundo a qual o ião carbénio ficaria solvatado frontalmente por um ião acetato e uma molécula de água unidos entre si por uma ligação de hidrogénio, V, conforme Esquema 3.

Ataque frontal da água ou do acetato sobre o pouco selectivo ião carbénio conduziriam, tal como observado, a quantidades comparáveis de álcool e acetato axiais. A pequena quantidade de álcool equatorial e possivelmente parte do acetato equatorial seriam formados por inversão intra-



Esquema 3

molecular, conforme esquema similar ao proposto por WHITE e AUFDERMARSH (24) na decomposição das N-nitroso-amidas.

A formação de acetato equatorial em quantidades cada vez menores à medida que diminui a concentração de ácido no solvente e a concomitante formação de cada vez maior quantidade de álcool equatorial (Tabela II e fig. 1) harmonizam-se bem com um ataque do solvente sobre a espécie V. A diminuição correspondente da quantidade de acetato axial pode explicar-se por uma separação cada vez mais rápida dos iões carbénio e acetato à medida que aumenta a constante dieléctrica do meio.

7 — PARTE EXPERIMENTAL

Usaram-se concentrações de amina compreendidas entre 0,1M e 0,2M nas desaminações efectuadas e correspondentes concentrações de nitrito três a cinco vezes superiores. Os volumes usados estavam compreendidos entre 10 e 20 ml. A adição de nitrito foi sempre efectuada lentamente (~ 20 min.), deixando ocasionalmente escapar para a atmosfera alguns vapores nitrosos para aliviar o excesso de pressão. Após um tempo de reacção de 14 a 18 horas, retirou-se o balão de reacção do banho termostático e fez-se passar uma corrente de azoto através da solução para arrastar os vapores nitrosos, tendo o cuidado de passar a corrente gasosa saída do balão de reacção através de um condensador arrefecido com uma mistura de neve carbónica e acetona, a fim de condensar quaisquer produtos arrastados pelo gás. Pela passagem do gás através de uma solução a 20 % de iodeto de potássio em água durante 20 minutos e ausência da cor amarela característica do iodo verificava-se se a mistura de reacção estava ou não livre de vapores nitrosos e, de facto, com base nesta observação, conseguiu-se nos testes de controle regenerar quantitativamente os álcoois. Para obter esta ausência da cor amarela do iodo teve que se fazer passar o gás durante duas a três horas, excepto nas desaminações em ácido de concentração 3,4 % molecular para as quais foram necessários tempos mais longos (8 a 12 horas) (3,16).

O balão de reacção, condensador e acessórios foram seguidamente lavados com hexano e água,

efectuando-se depois a neutralização lenta do ácido acético com hidróxido de potássio a baixa temperatura ($\sim 0^\circ\text{C}$). Separou-se a fase orgânica e a fase aquosa foi extraída com n-hexano, saturada com cloreto de sódio e de novo extraída. A fase orgânica foi extraída com uma pequena porção de ácido clorídrico 0,4N (para retirar a amina que não reagiu), concentrada por destilação e submetida a análise por cromatografia gasosa.

Os compostos utilizados nesta investigação foram obtidos do seguinte modo:

O álcool equatorial, *trans-cis*-2-decalol, por recristalização de uma mistura comercial dos *cis* e *trans*-2-decalois. O álcool axial, *trans-trans*-2-decalol foi obtido por cromatografia de coluna da mesma mistura.

Os acetatos correspondentes a estes álcoois por reacção destes com anidrido acético, seguida de destilação.

A *trans-trans*-2-decalilamina e a *trans-trans*-2-decalilamina ($2\text{-}^2\text{H}$) por amonólise segundo o processo de PINKUS, PINKUS e COHEN (25) dos tosيلات correspondentes ao *trans-cis*-2-decalol e ao *trans-cis*-2-decalol ($2\text{-}^2\text{H}$). Os tosيلات foram obtidos por reacção dos álcoois com o cloreto de tosilo.

Para sintetizar o *trans-cis*-2-decalol ($2\text{-}^2\text{H}$), o *trans-cis*-2-decalol foi oxidado (com ácido sulfúrico-dicromato de potássio) para dar a *trans*-2-decalona (26), que em seguida foi reduzida com o deutereto de alumínio e lítio ($\text{Li}^+ \text{AlD}_4^-$) em éter anidro. A reacção foi praticamente completa obtendo-se uma mistura de *trans-cis* ($\sim 80\text{-}90\%$) e *trans-trans*-2-decalol ($2\text{-}^2\text{H}$) e desta mistura por recristalização obteve-se o *trans-cis*-2-decalol ($2\text{-}^2\text{H}$).

BIBLIOGRAFIA

1. Ridd, J. H., *Quart. Rev. (London)*, **15**, 418 (1961).
2. Mohrig, J. R. e Keegstra, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5492 (1967).
3. Jankowski, E. J., «Ph. D. Thesis», University of Pittsburgh, 1966.
4. Hughes, E. D., Ingold, C. K. e Ridd, J. H., *J. Chem. Soc.*, **58** (1958).
5. White, E. H. e Woodcock, D. J., em «Chemistry of

- the Amino Group», Ed. S. Patai, Interscience, New York, 1968, p. 440-483.
6. Smith, P. A., «Open Chain Organic Nitrogen Compounds», W. A. Benjamin, New York, 1965, p. 33-45.
 7. Lewis, E. S. e Suhr, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1367 (1958).
 8. Hantzsch, A., *Ber.*, **27**, 1702 (1894).
 9. a) Moss, R. A., *J. Org. Chem.*, **31**, 1082 (1966).
b) Moss, R. A. e Lane, S. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5655 (1967).
 10. a) Streitwieser Jr., A. e Schaeffer, W. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2888 (1957).
b) Streitwieser Jr., A., *J. Org. Chem.*, **22**, 861 (1957).
 11. Ciereszko, L. S. e Burr, J. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5431 (1952).
 12. Cram, D. J. e McCarthy, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2866 (1957).
 13. Campbell, N. G. C., Muir, D. R., Hill, R. R., Parish, J. H., Southam, R. M. e Whiting, M. C., *J. Chem. Soc., (B)* 355 (1968).
 14. a) Bose, A. K., *Experientia*, **9**, 256 (1953).
b) Mills, J. A., *J. Chem. Soc.*, 260 (1953).
c) Dauben, W. G., Tweit, R. C. e Mannskants, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4420 (1954).
 15. Tanadier, J. e Cole, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **27**, 4615 (1962).
 16. Botelho, A. D. C., «Ph. D. Thesis», University of Pittsburgh, 1970.
 17. a) Friedman, L. e Bayless, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1790 (1969).
b) Friedman, L., Jurewicz, A. T. e Bayless, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1795 (1969).
 18. Moritani, I., Nishida, S. e Murakami, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3420 (1959).
 19. White, E. H. e Stuber, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2168 (1963).
 20. White, E. H. e Bachelor, F. W., *Tetrahedron Letters*, 77 (1965).
 21. Maskill, H., Southam, R. M. e Whiting, M. C., *Chem. Commun.*, 333 (1963).
 22. Cohen, T. e Daniewski, A. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 533 (1969).
 23. Cohen, T. e Jankowski, E. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4217 (1964).
 24. White, E. H. e Aufdermarsh Jr., C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1179 (1961).
 25. Pinkus, J. L., Pinkus, G. e Cohen, T., *J. Org. Chem.*, **27**, 4356 (1962).
 26. Nikitin, V. I., *Akad. Nauk SSSR, Inst. Organ. Khim., Sintezy Organ. Soedin., Sb.*, **2**, 123 (1952).
Vide C. A. **48**, 657 (1954).

AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao Departamento de Química da Universidade de Pittsburgh a concessão de uma bolsa de estudo e de muitas outras facilidades durante o período do seu doutoramento. Para o Professor Doutor Theodore Cohen vai o seu reconhecimento por toda a ajuda e orientação dada.

ABSTRACT

Research was done on the deamination by nitrous acid of trans-trans-2-decalylamine in acetic acid and in mixtures of acetic acid and water. The relative proportions of the products were determined by gas chromatography. Some conclusions were reached about the product determining steps in this reaction.