

УДК 547:541.124

ХИМИЯ

А. С. ГУДКОВА, К. УТЕНИЯЗОВ, академик О. А. РЕУТОВ

ДЕЗАМИНИРОВАНИЕ
ГИДРОБРОМИДОВ 1-АМИНОМЕТИЛ-1-БРОМ-
И 1-АМИНО-1-(БРОММЕТИЛ)-ЦИКЛОГЕКСАНОВ

Методом г.ж.х. исследовано дезаминирование азотистой кислотой при 50° гидробромидов 1-аминометил-1-бромциклогексана (I) и 1-амино-1-(бромметил)-циклогексана (II). Дезаминирование протекает с промежуточным образованием 1-бромциклогексилметил-катиона (III) и 1-(бром-

Таблица 1

Дезаминирование гидробромидов 1-аминометил-1-бромциклогексана (I)

Тип перегруппировки	Тип реакции	Продукты реакции	Выход, %
1,2-Миграция брома	Φ^*	V. Циклогексанон	1,4
		VI. 1-Бром-1-циклогексен	1,6
	S_N	VII. 1-Бромметил-1-циклогексанол	47
		VIII. 1-Бром-1-бромметилциклогексан	14,4
Последовательно 1,2-миграции брома и гидрид-иона из боковой цепи из цикла	E	IX. (Бромметил)-циклогексан	1,7
	E, S_N	X. 1-Оксиметил-1-циклогексен	3,5
	S_N	XI. Циклогексилформальдегид	1,7
	S_N	XII. (Дибромметил)-циклогексан	2,6
Перегруппировка Демьянова		XIII. 1-Бром-2-бромметилциклогексан	8,2
	S_N	XIV. Циклогептанон	12,8
	E	XV. 1-Бром-1-циклогептен	5,1

* Φ — фрагментация.

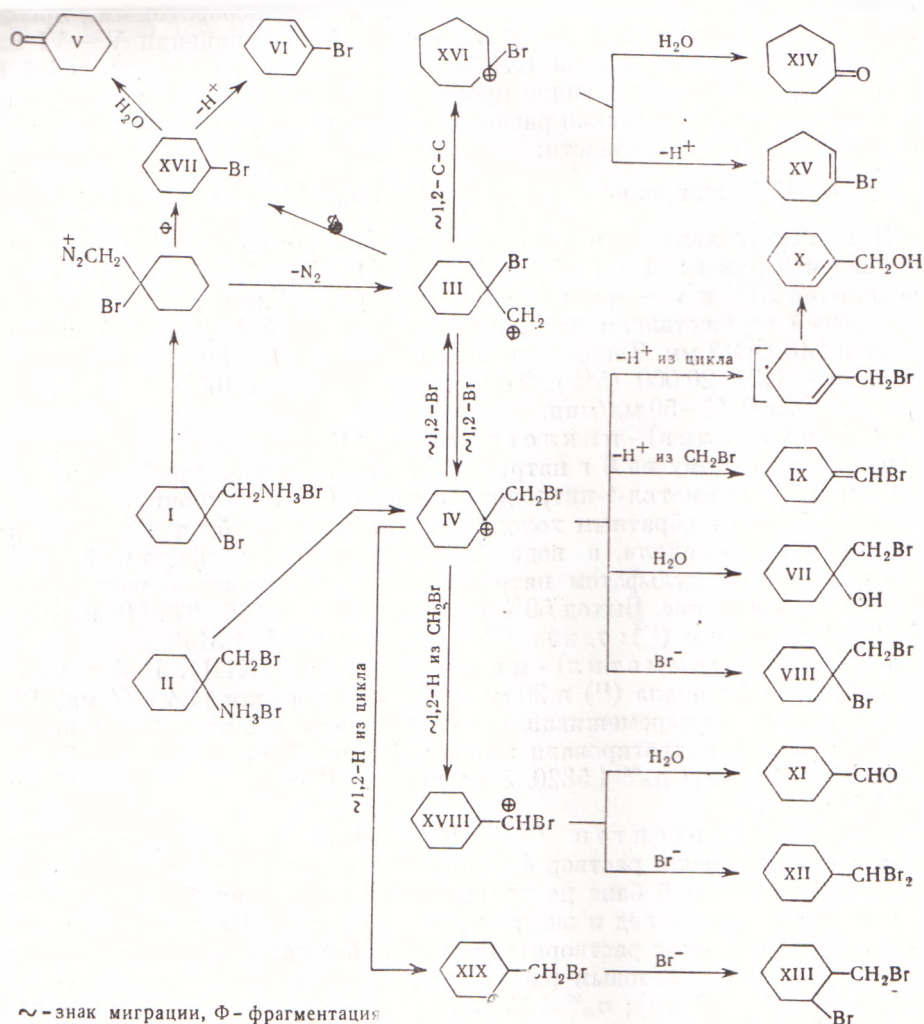
Таблица 2

Дезаминирование гидробромидов 1-амино-1-(бромметил)-циклогексана (II)

Тип перегруппировки	Тип реакции	Продукты реакции	Выход, %
1,2-Миграция брома	S_N	VII. 1-Бромметил-1-циклогексанол	41,2
		VIII. 1-Бром-1-бромметилциклогексан	4,1
	E	IX. (Бромметил)-циклогексан	9,8
	E, S_N	X. 1-Оксиметил-1-циклогексен	9
Последовательно 1,2-миграция брома и перегруппировка Демьянова	Φ	V. Циклогексанон	3,5
		VI. 1-Бром-1-циклогексен	2
	S_N	XIV. Циклогептанон	6,6
	E	XV. 1-Бром-1-циклогептен	7,1
1,2-миграция гидрид-иона из боковой цепи из цикла	S_N	XI. Циклогексилформальдегид	1,4
		XII. (Дибромметил)-циклогексан	4,7
	S_N	XIII. 1-Бром-2-бромметилциклогексан	10,6

метил)-циклогексил-катиона (IV) соответственно, и в конечном результате приводит к сложной смеси продуктов реакции (см. табл. 1 и 2). Смеси состоят из одних и тех же веществ, но количественный состав разный, что, по-видимому, определяется строением карбониевых ионов III и IV. Нам представляется наиболее вероятной схема образования соединений V—XV:

Схема образования продуктов реакции V—XV
при дезаминировании аминов I—II



Из данных табл. 1 и схемы видно, что при стабилизации первичного карбониевого иона III преобладают процессы, связанные с перегруппировками и превращением в более стабильные вторичные или третичные органические катионы. При 1,2-миграции брома образуется третичный карбониевый ион IV, при перегруппировке Демьянова — вторичный ион XVI. Далее по доле вклада располагаются реакции без перегруппировок и фрагментация. Следует отметить, что фрагментация, по-видимому, протекает с промежуточным образованием вторичного карбокатиона XVII. На первый взгляд трудно объяснить протекание вторичных процессов (последовательные 1,2-миграции брома и гидрид-иона), поскольку они связа-

ны с превращением третичного иона IV в первичный катион XVIII или вторичный ион XIX. Это случай так называемых эндотермических перегруппировок. Однако имеются данные ⁽¹⁾ о недостаточной стабильности циклогексильных катионов вследствие стерических факторов. Придерживаясь этой точки зрения, можно понять порядок реакционных процессов при стабилизации третичного карбониевого иона IV (см. табл. 2). В данном случае, хотя и преобладают процессы без перегруппировок, но общая доля миграций также значительна. Из процессов перегруппировок наиболее трудно объяснима 1,2-миграция брома с образованием первичного катиона III. Вероятно, это связано с дальнейшими необратимыми превращениями, сопровождающимися фрагментацией в соединении V — VI или перегруппировкой Демьянова (XIV — XV). Сравнивая между собой по степени вклада конкурирующие процессы перегруппировок, участвующие группы и заместители можно расположить в ряд по убыванию относительной миграционной способности:

$\text{Br} > \text{C} - \text{C}$ (расширение цикла) $> \text{H}^-$ (из цикла) $> \text{H}^-$ (из боковой цепи).

Исходные соединения и некоторые эталоны для г.ж.х. получены по известным методикам: I ⁽²⁾, II ⁽³⁾, VI ⁽⁴⁾, VII ⁽⁵⁾, VIII ⁽⁶⁾, X ⁽⁷⁾, XI ⁽⁸⁾. Соединения XIV и V — промышленные продукты. Г.ж.х. анализ реакционных смесей осуществляли на хроматографе ЛХМ 8М, ДПИ. Стеклоанальная колонка 240 см $\times$ 3 мм. Твердый носитель — целит 545 (80–100 меш), жидкая фаза — ПЭГ 20 000 (5%). Температура колонки 100°, скорость газаносителя (азот) 45–50 мл/мин.

(Бромметилен) - циклогексан (IX). К раствору метилата натрия, полученному из 8 г натрия в 100 мл метанола, прибавлено 25 г (0,1 г-мол) 1-бромметил-1-нитроциклогексана ⁽⁹⁾. Реакционную смесь нагревали 1,5 часа с обратным холодильником, затем разбавили водой, органический слой отделили, а водный — экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки сушили сульфатом натрия и после упаривания растворителя перегоняли в вакууме. Выход 50% от теории. Т. кип. 65–67° (10 мм); n_D^{20} 1,5150. Лит. данные ⁽¹⁰⁾: т. кип. 62–64° (5 мм); n_D^{20} 1,5143.

1-Бром-2-(бромметил) - циклогексан (XIII). К 4 г 1-оксиметил-2-циклогексанола ⁽¹¹⁾ в 20 мл пентана прибавили 11,4 г (4 мл) PBr_3 при охлаждении и перемешивании, затем нагревали 2 часа. Смесь вылили в воду, трижды экстрагировали эфиром. Выход 75% от теории. Т. кип. 102–103° (10 мм); n_D^{20} 1,5320. Лит. данные ⁽¹²⁾: т. кип. 115° (15 мм); n_D^{25} 1,5370.

1-Бромциклогептен (XV). К 19 г PBr_3 при охлаждении и перемешивании прибавили раствор 4 г циклогептанона в 5 мл пентана. Смесь нагревали на водяной бане до прекращения выделения бромистого водорода, затем вылили в лед и экстрагировали эфиром. После высушивания экстракта и испарения растворителя остаток без дальнейшей очистки подвергли обработке спиртовым раствором щелочи. Выход 40% от теории. Т. кип. 77–79° (22 мм); n_D^{20} 1,5326. Лит. данные ⁽¹³⁾: т. кип. 66,5–67,5° (13 мм); 191° (760 мм).

Деаминирование гидробромидов 1-аминометил-1-бромциклогексана и 1-амино-1-(бромметил) - циклогексана. Для деаминирования брали по 3 навески: 1 г амина (I или II) растворяли в 5 мл дистиллированной воды и нагревали в колбочке с обратным холодильником до 50°, затем прибавляли 0,5 мл 48% бромистоводородной кислоты и 0,25 г нитрита натрия. Реакционную смесь выдерживали 3 часа при 50°, затем охлаждали и экстрагировали эфиром. Экстракт сушили сульфатом магния, упаривали до 1 мл и подвергали г.ж.х. анализу.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
26 VI 1973

¹ J. G. Traynham, O. S. Pascual, *Tetrahedron*, **7**, 169 (1959). ² О. А. Реутов, А. С. Гудкова и др., *ДАН*, **202**, 101 (1972). ³ О. А. Реутов, А. С. Гудкова и др., *ДАН*, **201**, 1369 (1971). ⁴ H. Goering, L. L. Sims, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6274 (1957). ⁵ A. Sisty, *J. Org. Chem.*, **33**, 3954 (1968). ⁶ J. Wolinsky, R. Novak, K. Erickson, *J. Org. Chem.*, **34**, 494 (1969). ⁷ B. Lythgoe, S. Trippet, J. C. Watkins, *J. Chem. Soc.*, 1956, 4060. ⁸ D. Jerchel, H. Fisher, M. Kracht, *Ann.*, **575**, 162 (1951). ⁹ M. S. Heller, R. A. Smiley, *J. Org. Chem.*, **23**, 772 (1958). ¹⁰ J. Wolinsky, K. Erickson, *J. Org. Chem.*, **30**, 2211 (1965). ¹¹ A. Blomquist, J. Wolinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6028 (1957). ¹² J. Colongne, H. Robert, *Bull. Fr.*, **1960**, 463. ¹³ E. Kohler, M. Tishler et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1059 (1939).