

УДК 547:541.124

ХИМИЯ

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

ДЕЗАМИНИРОВАНИЕ ГИДРОГАЛОГЕНИДОВ 1-АМИНОМЕТИЛ-1-ГАЛОГЕН- И 1-АМИНО-1-(ГАЛОГЕНМЕТИЛ)-ЦИКЛОГЕКСАНОВ

Ранее было изучено ^(1, 2) дезаминирование гидрохлоридов 1-аминометил-1-хлорциклогексана (I) и 1-амино-1-(хлорметил)-циклогексана (II), а также гидробромидов 1-аминометил-1-бромциклогексана (III) и 1-амино-1-(бромметил)-циклогексана (IV) азотистой кислотой при 50°. Для выявления закономерностей влияния температурных условий на способы стабилизации промежуточно образующихся карбониевых ионов в данной работе исследовано дезаминирование вышеуказанных соединений I—IV при 0°. Качественный и количественный состав продуктов реакций установлен методом г.ж.х. Полученные результаты представлены в табл. 1—4. Для сравнительного анализа приведены ранее полученные данные при 50°.

Сопоставляя полученные результаты по различным параметрам, можно установить ряд закономерностей:

1. Изменение температурных условий практически не влияет на общий вклад нуклеофильных перегруппировок для первичных карбониевых ионов, однако соотношение между различными типами перегруппировок (в частности, 1,2-миграция галогена и C—C-связи) несколько изменяется и зависит от природы галогена. Для соединения I (табл. 1)

Таблица 1
Дезаминирование гидрохлорида 1-аминометил-1-хлорциклогексана (I)

Тип перегруппировки	Тип реакции	Продукты реакции	Выход, %	
			50°	0°
Без перегруппировки	S_N	V. 1-Оксиметил-1-хлорциклогексан	следы	4,8
		(VI. Циклогексанон	3	3,3
	Φ^*	VII. 1-Хлор-1-циклогексен	следы	следы
1,2-миграция хлора		(VIII. 1,1-Дихлорциклогексан	следы	—
	S_N	IX. 1-Хлорметил-1-циклогексанол	43	45,6
		X. 1-Хлор-1-хлорметилциклогексан	11,5	6
	E	XI. 1-Хлорметил-1-циклогексен	17,5	29,4
		(XII. (Хлорметилен)-циклогексан	3	3,2
	E, S_N	XIII. 1-Оксиметил-1-циклогексен	следы	—
Перегруппировка Демьянова	S_N	XIV. Циклогептанон	13	6,3
		XV. 1,1-Дихлорциклогептан	3,5	—
	E	XVI. 1-Хлор-1-циклогептен	5,5	1,4

* Φ — фрагментация.

с повышением температуры реакции увеличивается количество продукта, образующегося при атаке конкурирующим нуклеофилом Cl^- , уменьшается степень перегруппировки с 1,2-миграцией хлора и увеличивается степень перегруппировки Демьянова (миграция C—C-связи). Для соединения III (табл. 3) увеличивается вклад вторичных процессов (последовательные миграции) и несколько уменьшается степень перегруппировки, сопровож-

Дезаминирование гидрохлорида 1-амино-1-хлорметилциклогексана (II)

Тип перегруппировки	Тип реакции	Продукты реакции	Выход, %	
			50°	0°
Без перегруппировки	S_N	{ IX. 1-Хлорметил-1-циклогексанол X. Хлор-1-хлорметилциклогексан XI. Хлорметил-1-циклогексен	58 11 15,5	24,8 3,2 26,8
Последовательно 1,2-миграция хлора и перегруппировка Демьянова	E	XII. (Хлорметилен)-циклогексан	15,5	18,6
	E, S_N	XIII. 1-Оксиметил-1-циклогексан	следы	—
	S_N	{ XIV. Циклогептанон XV. 1,1-Дихлорциклогептан	следы следы	12,6 14,0

Таблица 3

Дезаминирование гидробромида 1-аминометил-1-бромциклогексана (III)

Тип перегруппировки	Тип реакции	Продукты реакции	Выход, %	
			50°	0°
Без перегруппировки	Φ	{ VI. Циклогексанон XVII. 1-Бром-1-циклогексен	1,4 1,6	3 —
1,2-миграция брома	S_N	{ XVIII. 1-Бромметил-1-циклогексанол XIX. 1-Бром-1-бромметилциклогексан	47 14,4	48,4 12,2
	E	XX. (Бромметилен)-циклогексан	1,7	—
	E, S_N	XIII. 1-Оксиметил-1-циклогексен	3,5	3,6
Последовательно 1,2-миграция брома и гидрида	S_N	{ XXI. Циклогексилформальдегид XXII. (Дибромметил)-циклогексан	1,7 2,6	5,7 —
	S_N	XXIII. 1-Бром-2-бромметилциклогексан	8,2	1,9*
	S_N	XIV. Циклогептанон	12,8	25,2
Перегруппировка Демьянова	E	XXIV. 1-Бром-1-циклогептен	5,1	—

* Соединению приписано строение 1-бром-2-оксиметилциклогексана.

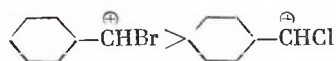
Таблица 4

Дезаминирование гидробромида 1-амино-1-бромметилциклогексана (IV)

Тип перегруппировки	Тип реакции	Продукты реакции	Выход, %	
			50°	0°
Без перегруппировки	S_N	{ XVIII. 1-Бромметил-1-циклогексанол XIX. 1-Бром-1-бромметилциклогексан	41,2 4,1	60,8 8,2
1,2-миграция брома	E	XX. (Бромметилен)-циклогексан	9,8	17,1
	E	XIII. 1-Оксиметил-1-циклогексен	9	12,6
	Φ	{ VI. Циклогексанон XVII. 1-Бром-1-циклогексен	3,5 2	0,6 —
	S_N	{ XIV. Циклогептанон XXIV. 1-Бром-1-циклогептен	6,6 7,1	следы —
Последовательно 1,2-миграция брома и перегруппировка Демьянова	S_N	{ XXI. Циклогексилформальдегид XXII. (Дибромметил)-циклогексан	1,4 4,7	0,7 следы
	S_N	XXIII. 1-Бром-2-бромметилциклогексан	10,6	следы
	S_N			

дающей расширением цикла. Для 1-бромметилциклогексил-катиона (табл. 4) с увеличением температуры реакции сохраняется общая тенденция к увеличению вторичных процессов, причем увеличивается степень 1,2-миграций гидрид-иона. Отклонение от указанных закономерностей наблюдалось в случае третичного карбониевого иона, образующегося из соединения II, — с повышением температуры реакции происходит подавление вторичных процессов (последовательные 1,2-миграции хлора и расширение цикла). Таким образом, влияние температурных условий реакции следует рассматривать с точки зрения повышения при 0° (по сравнению с 50°) избирательности процесса, а следовательно, большего значения энергетической разницы в термодинамической стабильности первично и конечно образующихся органических катионов.

2. С учетом вышесказанного влияние природы галогена (Cl или Br) на направление реакции более целесообразно проследить на примере первичных карбониевых ионов, возникающих в реакциях дезаминирования при 0° (см. табл. 1 и 3). С увеличением нуклеофильного содействия β-заместителя (Br > Cl) несколько увеличивается общая доля продуктов нуклеофильных перегруппировок, причем увеличивается также и степень перегруппировки Демьянова, что вполне согласуется с литературными данными о соответствующем влиянии β-заместителя с неподеленной электронной парой⁽³⁾. Появляются вторичные процессы — последовательные миграции брома и гидрид-иона как из боковой цепи, так и из цикла. Все вышеуказанные изменения в реакционной способности 1-галогенциклогексилметил-катионов можно связать с различием в их термодинамической стабильности в зависимости от природы галогена. Как правило, β-бромалкил-катионы более стабильны по сравнению со своими хлорзамещенными аналогами:



(возникают в результате последовательных 1,2-миграций галогена и гидрид-иона из боковой цепи), $\text{Cyclohexyl-CH}_2\text{Br}^+ > \text{Cyclohexyl-CH}_2\text{Cl}^+$ (последовательные миграции галогена и гидрид-иона из цикла), $\text{Cycloheptyl-Br}^+ > \text{Cycloheptyl-Cl}^+$ (перегруппировка Демьянова).

3. Влияние природы карбониевого иона (первичный или третичный). Для первичных карбокатионов (табл. 1 и 3) характерны процессы с перегруппировками (миграции галогена, расширение цикла и гидридные перемещения), для третичных (табл. 2 и 4) типичны процессы без перегруппировок.

Исходные соединения (I—IV) и эталоны для г.ж.х. получены в ранних работах^(1, 2). Г.ж.х. анализ реакционных смесей осуществляли на хроматографе ЛХМ 8М, ДПИ. Стеклоанная колонка 240 см×3 мм, твердый носитель — целит 545 (80—100 меш), жидкая фаза ПЭГ 20 000 (5%). Температура колонки 100°, скорость азота (газ-носитель) 45—50 мл/мин.

Методика дезаминирования аналогична ранее опубликованной^(1, 2).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
26 VI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. С. Гудкова, О. А. Реутов и др., ДАН, 210, № 3 (1973). ² А. С. Гудкова, К. Утениязов, О. А. Реутов, ДАН, 214, № 3 (1974). ³ G. Elphimoff-Felkin, B. Tchoubar, C. R., 237, 762 (1953).