

УДК 541.124+547.431+543.544.45

ХИМИЯ

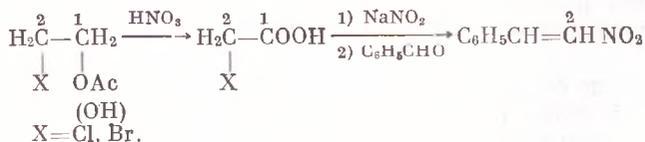
Т. А. СМОЛИНА, А. А. МЕДВЕДЕВ, Л. Н. БАТЮК, Л. Я. ИГНАТОВ,  
академик О. А. РЕУТОВ

### НУКЛЕОФИЛЬНАЯ МИГРАЦИЯ ГАЛОИДА ПРИ ДЕЗАМИНИРОВАНИИ 2-ГАЛОИДЭТИЛАМИНОВ-1

Целью настоящей работы было исследование влияния природы растворителя и заместителя на степень нуклеофильной 1,2-миграции галоида в реакции дезаминирования 2-галоидэтиламинов-1.

В качестве модельных соединений использовались соответствующие галоидгидраты хлор- и бромзамещенных аминов (меченные радиоуглеродом  $C^{14}$  по метиленовой группе, связанной с  $NH_2$ ), которые подвергались дезаминированию в безводных апротонных растворителях различной полярности — бензоле и тетрагидрофуране. Реакция проводилась в присутствии эквимольного по отношению к амину количества безводной уксусной кислоты при температуре кипения растворителя. В качестве дезаминирующего агента был использован этилнитрит. Состав продуктов реакции определялся методом газожидкостной хроматографии. Низкокипящая фракция (т. кип.  $<80^\circ C$ ) не исследовалась. Было доказано образование соответствующих 2-галоидэтилацетатов-1, этиленгалоидгидринов, дигалоидэтанов, диацетата этиленгликоля, а в случае хлорзамещенного амина — и моноацетата этиленгликоля. Некоторые из этих продуктов образуются непосредственно в процессе дезаминирования галоидэтиламинов, тогда как другие являются, по-видимому, продуктами вторичных реакций замещения. Было доказано, что 2-галоидэтилацетаты-1 и этиленгалоидгидрины являются продуктами основного процесса и не образуются из других компонентов реакционной смеси в условиях реакции.

Соответствующие галоидгидраты 2-хлор- и 2-бромэтиламинов-1- $C^{14}$  были получены из цианистого натрия, меченного  $C^{14}$  (2). Образующиеся 2-галоидэтилацетаты-1 и 2-галоидэтанола-1 выделялись из реакционной смеси фракционной перегонкой и подвергались окислению азотной кислотой до галоидуксусных кислот, которые превращались в нитрометан, а последний (при конденсации с бензальдегидом) — в  $\omega$ -нитростирол:



Вторичная миграция радиоактивной метки на всех этих стадиях превращения исключена (1). Относительное содержание  $C^{14}$  во втором положении углеродного скелета, а следовательно, и степень нуклеофильной 1,2-миграции галоида, определялось по соотношению удельных радиоактивностей  $\omega$ -нитростирола и галоидуксусной кислоты.

Было установлено, что дезаминирование соответствующих галоидгидратов 2-хлор и 2-бромэтиламина сопровождается нуклеофильной 1,2-миграцией галоида, степень которой зависит как от природы растворителя, так и от природы самого галогена (табл. 1). Как следует из приведенных результатов, степень нуклеофильной перегруппировки выше при применении менее полярного растворителя — бензола, а также значительно возрастает

тает при переходе от хлора к брому. Вероятное объяснение этих экспериментальных фактов заключается в следующем.

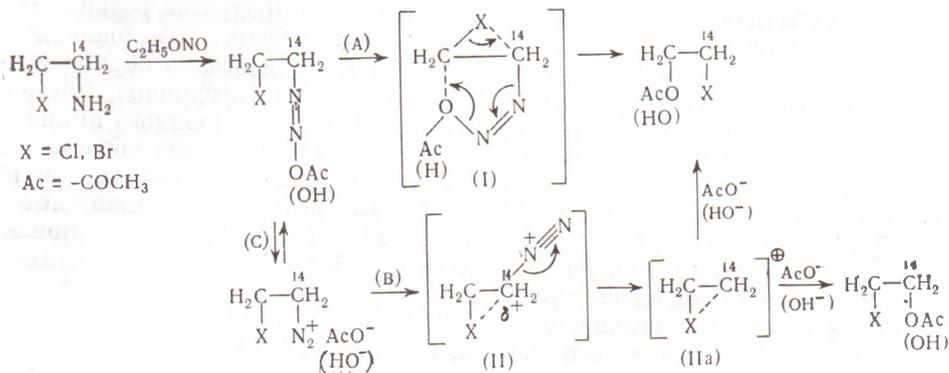
Деаминарование аминов в апротонных растворителях, по-видимому, может осуществляться как через стадию образования более или менее раз-

Таблица 1

Степень нуклеофильной 1,2-миграции галоида при деаминаровании 2-галойдэтиламина-1

Галойдэтиламин	Растворитель	Степень миграции галоида, %
ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	Бензол	4,4±0,5
	Тetraгидрофуран	3,4±0,2
BrCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	Бензол	36±2
	Тetraгидрофуран	25±2

витого карбониевого иона (IIa), так и без промежуточного образования карбониевого иона (как кинетически независимой частицы) — через циклическое переходное состояние типа (I) (3, 4):



Согласно этой схеме, соотношение перегруппированного и неперегруппированного продуктов должно зависеть от вкладов путей (A) и (B) в общий результат реакции. Путь (A) ведет к перегруппированному, а путь (B) — к неперегруппированному и к перегруппированному продуктам реакции.

При переходе от бензола к более полярному тетрагидрофурану относительный вклад пути (B) возрастает. Это обусловлено смещением равновесия (C) в сторону диазониевого соединения и большим, за счет сольватации, понижением энергии переходного состояния (II) \*. Увеличение вклада пути (B) приводит к уменьшению степени перегруппировки в тетрагидрофуране, так как не каждый элементарный акт реакции (IIa) с нуклеофилом протекает с миграцией галоида.

Величина перегруппировки (<50%) указывает на то, что в обоих растворителях путь (B) преобладает и что нуклеофильное содействие галогена не приводит к образованию симметричного галогенониевого иона. В противном случае, атака обоих положений углеродного скелета была бы равновероятной, и степень перегруппировки составила бы 50% или при определенном вкладе пути (A) >50%.

\* Переходное состояние (II) более полярно, чем (I).

Большая нуклеофильность брома по сравнению с хлором и меньшая прочность связи С—Br облегчают, с одной стороны, участие брома в образовании (I) и, с другой стороны, приводят к большей симметрии (IIa). Это обуславливает значительное увеличение степени миграции галоида при переходе от хлорзамещенного амина к бромзамещенному.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
1 VIII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> О. А. Реутов, Т. А. Смолина и др., Изв. АН СССР, ОХН, **197**, 604 (1971).  
<sup>2</sup> О. А. Реутов, Т. А. Смолина, О. Ю. Полевая, ДАН, **191**, 366 (1970).  
<sup>3</sup> H. Felkin, Bull. Soc. chim. France, **1960**, 1582. <sup>4</sup> R. S. Bayly, J. G. Burr, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2951 (1953).