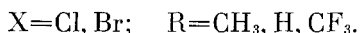


Т. А. СМОЛИНА, А. А. МЕДВЕДЕВ, Е. Д. ГОПИУС,  
академик О. А. РЕУТОВ

НУКЛЕОФИЛЬНАЯ МИГРАЦИЯ ГАЛОИДА  
ПРИ ДЕЗАМИНИРОВАНИИ 2-ГАЛОИДЭТИЛАМИНОВ-1  
В ПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В настоящей работе нами исследовано влияние природы растворителя и галоида на степень нуклеофильной 1,2-миграции галоида при дезаминировании 2-хлор- и 2-бромэтиламинов-1-С<sup>14</sup> в карбоновых кислотах.



Галоидгидраты 2-галоидэтиламинов-1-С<sup>14</sup> были получены по методу (1).

В качестве растворителей были использованы безводные карбоновые кислоты различной понижующей силы и нуклеофильности: уксусная, муравьиная и трифторуксусная. Дезаминирование осуществлялось при комнатной температуре прибавлением твердого нитрита натрия к раствору галоидгидрата 2-галоидэтиламина-1-С<sup>14</sup> в соответствующей кислоте. Смесь галоидэтанола и его сложного эфира\*, выделенных из продуктов реакции фракционной перегонкой, подвергалась окислению до галоидуксусной кислоты, последующая деструкция которой давала возможность определить содержание С<sup>14</sup> в каждом положении углеродного скелета и, следовательно, степень миграции галогена.

В результате проведенных исследований было установлено, что дезаминирование галоидгидратов 2-го галоидэтиламинов-1 в карбоновых кислотах сопровождается нуклеофильной 1,2-миграцией галоида, степень которой зависит как от природы галоида, так и от природы кислоты (табл. 1).

Приведенные данные показывают, что, как и следовало ожидать, во всех кислотах степень миграции брома выше, чем хлора, что является, по-видимому, следствием его более высокой нуклеофильности.

Влияние природы растворителя более сложное. В растворителе наименьшей ионизирующей силы — уксусной кислоте — миграция галогена максимальная. В муравьиной кислоте она уменьшается, причем особенно резко в случае хлорзамещенного амина. Наконец, в наиболее ионизирующей и наименее нуклеофильной трифторуксусной кислоте степень миграции галоида вновь увеличивается, не достигая, однако, величины, соответствующей уксусной кислоте.

Возможное объяснение наблюдаемой зависимости может быть дано на основе механизма, предложенного нами ранее для дезаминирования 2-галоидэтиламинов-1 в протонных растворителях (2).

\* Контрольными опытами показано, что в условиях реакции дезаминирования не происходят вторичные процессы с образованием 2-галоидэтанола и его сложного эфира.



Температуры кипения выделенных смесей  $\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{OH} - \text{XCH}_2\text{CH}_2\text{OCOR}$ 

2-Галоидэтил- амин-1- $\text{C}^{14}$	RCOON	Температура кипения, °C		
		смеси *	$\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{OCOR}$	$\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{COON}$	127—145	145 (3)	—
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	$\text{HCOON}$	127—134	132—134 (4)	127,9—128,1 (5)
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	$\text{CF}_3\text{COON}$	116—128	116—118 **	—
$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{COON}$	60—70/25 мм	50—55/12 мм (3)	—
$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	$\text{HCOON}$	58—63/25 мм	147—148 (4)	56—57/20 мм (6)
$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	$\text{CF}_3\text{COON}$	126—156	126—128 **	—

\* Состав смесей подтвержден г.ж.х. анализом.

\*\* Вещества получены впервые реакцией 2-галоидэтанола с ангидридом трифторуксусной кислоты. Данные элементного анализа и г.ж.х. подтвердили чистоту продуктов.

Синтез галоидгидратов 2-галоидэтиламин-1- $\text{C}^{14}$ . Соответствующие галоидгидраты 2-хлор- и 2-бромэтиламин-1- $\text{C}^{14}$  были получены по методу (1) из  $\text{NaC}^{14}\text{N}$  (0,31 моля, общая радиоактивность 50 мС) с выходами 18 и 30% соответственно. Температуры плавления полученных веществ соответствовали лит. данным (1):  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  147—148°;  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$  170—171°.

Таблица 3

Окисление смеси  $\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{OH} - \text{XCH}_2\text{CH}_2\text{OCOR}$ 

Смесь	Продолж. реакции, час.	Т-ра реакции, °C	Выход $\text{XCH}_2\text{COOH}$ , %	Т. кип., °C/мм рт. ст.	Т. пл., °C
$\text{X} = \text{Cl}; \text{R} = \text{CH}_3$	3,5	70	48	88—89/15	63
$\text{X} = \text{Cl}; \text{R} = \text{H}$	3,0	70	45		
$\text{X} = \text{Cl}; \text{R} = \text{CF}_3$	2,5	70	50	104—105/20	63
$\text{X} = \text{Br}; \text{R} = \text{CH}_3$	8,0	60	44	126—127/20	49—50
$\text{X} = \text{Br}; \text{R} = \text{H}$	6,5	60	47		
$\text{X} = \text{Br}; \text{R} = \text{CF}_3$	5,0	60	49	117—118/15	49—50

Примечание. Числа над чертой — найдено, под чертой данные (?).

Деаминация галоидгидратов 2-галоидэтиламин-1- $\text{C}^{14}$ . К раствору 0,02 мол. галоидгидрата 2-галоидэтиламина-1- $\text{C}^{14}$  в 50 мл карбоновой кислоты\* при комнатной температуре прибавили 0,024 мол. твердого нитрата натрия. Смесь выдерживали в течение часа. После нейтрализации насыщенным раствором бикарбоната натрия смесь экстрагировали эфиром. При перегонке с использованием нитробензола в качестве «подушки» были собраны фракции, соответствующие смеси 2-галоидэтанола и его сложного эфира. Полученные данные приведены в табл. 2.

Установление положения  $\text{C}^{14}$  в радиоактивных продуктах деаминации галоидгидратов 2-галоидэтиламин-1- $\text{C}^{14}$ .

1. Окисление смеси 2-галоидэтанола и его сложного эфира. Окисление проводили 5-кратным избытком 60% азотной кислоты (условия приведены в табл. 3). Избыток азотной кислоты отгоняли в вакууме. Полученную галоидуксусную кислоту дважды перегоняли в вакууме и перекристаллизовывали из петролейного эфира до получения постоянной удель-

\* Содержание воды составляло 0,25; 0,5 и 0,15% в уксусной, муравьиной и трифторуксусной кислотах соответственно.

ной активности вещества. Результаты, полученные при окислении смеси 2-галюидэтанола и его сложного эфира, приведены в табл. 3. Удельные активности галюидуксусных кислот приведены в табл. 1.

2. Деструкция галюидуксусных кислот. Получение  $\omega$ -нитростирола. Водный раствор 0,01 мол. галюидуксусной кислоты нейтрализовали 40% раствором едкого натра и нагревали в течение часа с 0,01 мол. нитрита натрия (при 100° в случае хлоруксусной кислоты и при 70° в случае бромуксусной кислоты). Затем отогнали смесь нитрометана с водой, прибавили 0,005 мол. бензальдегида, 0,004 мол. 40% едкого натра и 5 мл этилового спирта. Через 20 мин. смесь вылили в охлажденную разбавленную соляную кислоту. Выпавший  $\omega$ -нитростирол отфильтровали и высушили. Очистка продукта проводилась с использованием колоночной хроматографии (сорбент — силикагель, элюент — бензол). Очищенный  $\omega$ -нитростирол имел температуру плавления, соответствующую лит. данным<sup>(8)</sup>: 57—58°. Выход реакции, рассчитанный на галюидуксусную кислоту был не ниже 25%. Удельные активности  $\omega$ -нитростирола приведены в табл. 1.

Измерение радиоактивности галюидуксусных кислот и  $\omega$ -нитростирола проводили на жидкостном сцинтиляционном счетчике Mark-I фирмы «Nucleus Chicago». Для измерений использовали сцинтилятор ЖС-20.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
23 I 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> О. А. Реутов, Т. А. Смолина, О. Ю. Полевая, ДАН, т. 191, 366 (1970). <sup>2</sup> Т. А. Смолина, А. А. Медведев и др., ДАН, т. 214, № 5 (1974). <sup>3</sup> М. Т. Bogert, E. M. Slo-  
cat, J. Am. Chem. Soc., v. 46, 766 (1924). <sup>4</sup> E. Easson, Proc. Roy. Soc. B, v. 121, 163  
(1937). <sup>5</sup> J. H. Mathews, J. Am. Chem. Soc., v. 48, 570 (1926). <sup>6</sup> J. N. Street, H. Adkins,  
J. Am. Chem. Soc., v. 50, 164 (1928). <sup>7</sup> J. I. Sudborough, L. L. Lloyd, J. Chem. Soc.,  
1899, 477. <sup>8</sup> Синтезы органических препаратов, т. 2, ИЛ, 1949, стр. 308.