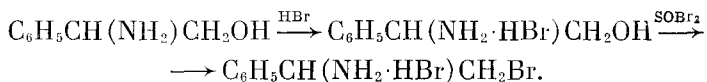
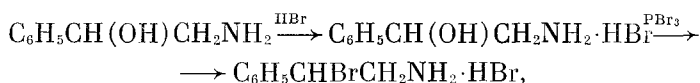


А. С. ГУДКОВА, Н. А. НАРЫШКОВА,
академик О. А. РЕУТОВ

**СИНТЕЗ И ДЕЗАМИНИРОВАНИЕ ГИДРОБРОМИДОВ
1-АМИНО-2-БРОМ-2-ФЕНИЛ
И 1-АМИНО-2-БРОМ-1-ФЕНИЛЭТАНОВ**

Гидробромиды 2-амино-1-фенил-1-этанола, 2-амино-2-фенил-1-этанола, 1-амино-2-бром-2-фенилэтана и 1-амино-2-бром-1-фенилэтана не известны в литературе и были получены в данной работе нейтрализацией сухим бромистым водородом соответствующих аминоспиртов и последующим замещением гидроксила на галоген по схеме:



Изомерная чистота полученных соединений контролировалась по спектрам и.м.р.— для изомерных пар наблюдается значительная разница в химических сдвигах сигналов метиновых протонов.

Гидробромиды 1-амино-2-бром-2-фенилэтана (I) и 1-амино-2-бром-1-фенилэтана (II) подвергнуты дезаминированию в разбавленной фосфорной кислоте при 50°. Состав продуктов реакции, установленный анализом г.ж.х. и подтвержденный спектрами и.м.р., представлен в табл. 1.

При дезаминировании соединения I промежуточно образуется первичный карбениевый ион $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCH}_2^{\oplus}$ (Ia), при дальнейших реакциях которого согласно теоретическим представлениям (см. схему 1) ожидалось образование смеси по меньшей мере 9 различных соединений (III—XI) и среди них в первую очередь продуктов нуклеофильных перегруппировок с 1,2-миграцией брома (V—VII), фенила (VI, VIII, IX) и гидрид-иона

Таблица 1
Состав продуктов дезаминирования I и II

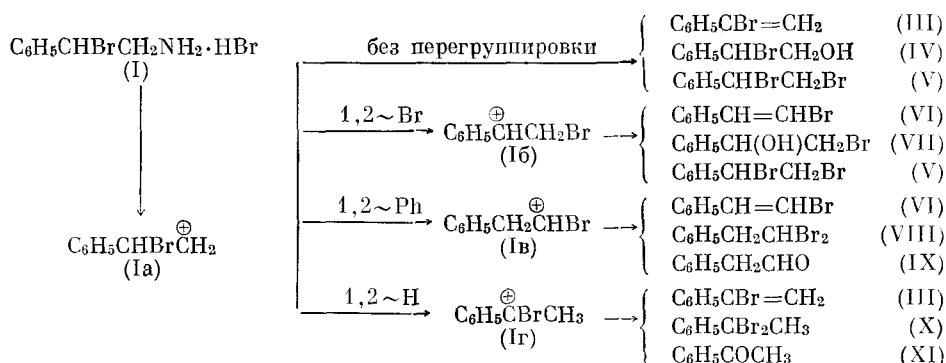
Тип перегруппировки	Тип реакции	Продукты реакции	Выход, мол. %
Гидробромид 1-амино-2-бром-2-фенилэтана (I)			
1,2-Миграция брома	S_N	2-Бром-1-фенил-1-этанол (VII)	89,9
		1,2-Дибром-1-фенилэтан * (V)	4,8
1,2-Миграция фенила	S_N, E	Фенилуксусный альдегид (IX)	3,5
1,2-Миграция гидрид-иона	S_N, E	Ацетофенон (XI)	1,8
Гидробромид 1-амино-2-бром-1-фенилэтана (II)			
Без перегруппировки	S_N	2-Бром-1-фенил-1-этанол (VII)	93,4
		1,2-Дибром-1-фенилэтан (V)	2,5
	E	β -Бромстирол (VI)	1,5
1,2-Миграция гидрид-иона	S_N, E	Фенилуксусный альдегид (IX)	2,6

* Отнесение к типу перегруппировки гипотетическое.

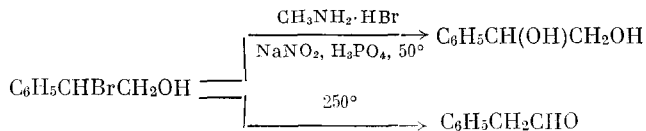
(III, X, XI). Интересно было сравнить относительную миграционную способность указанных возможных мигрантов в условиях исследуемой реакции.

С х е м а 1

Теоретически предполагаемый состав продуктов дезаминирования гидробромида 1-амино-2-бром-2-фенилэтана (I)



Фактически полученная смесь продуктов дезаминирования (см. табл. 1) состояла из четырех веществ: 2-бром-1-фенил-1-этанол (VII) — главный продукт (89,9 мол. %), образующийся в результате перегруппировки первичного карбениевого иона (Ia) во вторичный (Iб) с 1,2-миграцией брома; фенилуксусный альдегид (IX) — продукт перегруппировки первичного карбениевого иона (Ia) в более стабильный первичный ион (Iв) с 1,2-миграцией фенила; ацетофенон (XI) — продукт перегруппировки иона (Ia) во вторичный ион (Iг) с 1,2-миграцией гидрид-иона. Продукты «нормальных» реакций без перегруппировок не обнаружены, если не считать 1,2-дибром-1-фенилэтан (V), механизм образования которого неясен (из иона Ia или из иона Iб, см. схему 1). Поскольку процессы перегруппировок являются подавляющими, то мы склонны считать, что 1,2-дибром-1-фенилэтан образуется из катиона (Iб), т. е. в результате перегруппировки первоначально образующегося карбениевого иона с 1,2-миграцией брома. Однако при отнесении 1,2-дибром-1-фенилэтана к любому из двух указанных процессов ряд относительной миграционной способности мигрирующих групп остается неизменным: $\text{Br} \gg \text{C}_6\text{H}_5 > \text{H}$. Непонятно было отсутствие в продуктах дезаминирования 2-бром-2-фенил-1-этанола (IV). В связи с этим были проведены контрольные опыты с заведомо полученным образцом и обнаружено, что это соединение в условиях дезаминирования гидробромида метиламина гидролизуеться в гликоль стирола, а в условиях анализа г.ж.х. (температура испарителя 250°) претерпевает термическую перегруппировку в фенилуксусный альдегид:



При дезаминировании гидробромида 1-амино-2-бром-2-фенилэтана гликоль стирола не обнаружен, что свидетельствует о том, что в этих условиях не образуется 2-бром-2-фенил-1-этанол. Аналогичными контрольными опытами было показано, что все наблюдаемые продукты дезаминирования (2-бром-1-фенил-1-этанол; 1,2-дибром-1-фенилэтан; фенилуксусный альдегид и ацетофенон) в условиях исследуемой реакции не изменяются.

При дезаминировании гидробромида 1-амино-2-бром-1-фенилэтана (II) образуется вторичный карбениевый ион (Iб), стабилизированный внутренней α -фенильной группой и β -бромзаместителем. В данном случае вслед-

Гидробромид 1-амино-2-бром-1-фенилэтана. К раствору 6 г 2-амино-2-фенил-1-этанола в 20 мл CHCl_3 при охлаждении ледяной водой прибавляли по каплям раствор 11,7 г (4,4 мл) SOBr_2 в 5 мл CHCl_3 . Смесь кипятили 2,5 час. Выпавший осадок отфильтровывали и переосаждали абсолютным эфиром из метанольного раствора. Т. пл. 182–183°. Выход 88%.

Найдено %: С 34,17; Н 4,04; N 5,26; Br 55,89
С₉H₁₀BrN·HBr. Вычислено %: С 34,19; Н 3,95; N 4,99; Br 56,87

Спектр п.м.р. (δ): 3,54 м. (2H, CH_2); 4,46 м (1H, CH) и 7,06 с. (5H, C_6H_5).

Методика дезаминирования. К раствору 1 г гидробромид 1-амино-2-бром-2-фенилэтана (или 1-амино-2-бром-1-фенилэтана) в 10 мл дистиллированной воды и 0,41 г 85% фосфорной кислоты прибавляли по каплям при 50° раствор 0,25 г нитрита натрия в 2 мл дистиллированной воды. Смесь выдерживали 2,5 час. при 50° и после охлаждения экстрагировали 15 мл CHCl_3 . Водный слой насыщали KCl и еще 2 раза экстрагировали CHCl_3 по 15 мл. Объединенные хлороформенные вытяжки сушили сульфатом магния, упаривали в вакууме до объема 2–3 мл и подвергали анализу г.ж.х. Для снятия спектров п.м.р. продукты дезаминирования 8 параллельных опытов объединяли и экстрагировали CCl_4 .

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23 V 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. G. J. Beets, J. Soap, Perfum and Gosmetics, v. 29(6), 665 (1956); РЖХим., 1957, 39171. ² D. R. Dalton, V. P. Dutta, D. C. Jones, J. Am. Chem. Soc., v. 90, 5498 (1968).
³ А. М. Шур, Н. А. Барба, ЖОХ, т. 33, 1504 (1963). ⁴ Hirozo Noboi, J. Chem. Soc. Japan, v. 52, 332 (1949). ⁵ S. Shapiro, H. Solowey, L. Freedman, J. Am. Chem. Soc., 80, 6060 (1958). ⁶ R. Nystrom, W. Brown, J. Am. Chem. Soc., v. 70, 3738 (1948).
⁷ C. Griffin, R. Lutz, J. Org. Chem., v. 21, 1131 (1956).