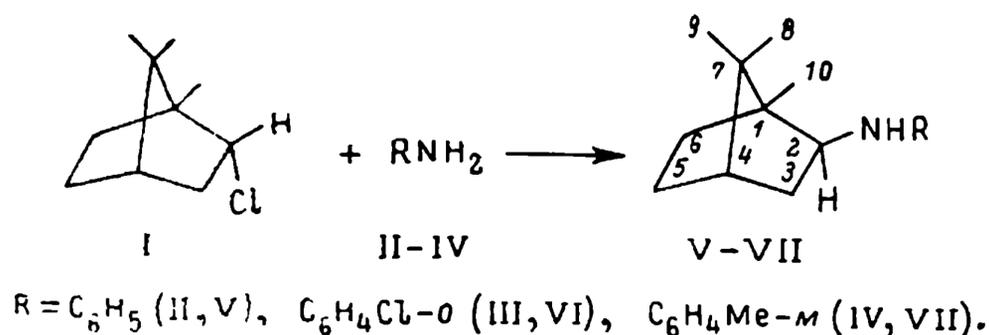


СТЕРЕОХИМИЯ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМА ХЛОРА 2-ЭНДО-БОРНИЛХЛОРИДА АМИНОГРУППОЙ

В. И. Лысенков, Т. И. Пехк, А. Ю. Клюев, Т. Л. Железняк

Реакции нуклеофильного замещения атома галогена аминогруппой представляют собой чрезвычайно важный класс превращений [1], что обуславливается как разнообразием и реакционной способностью галогенсодержащих функций, так и большим разнообразием аминогрупп, которые могут быть при этом использованы. Однако, насколько нам известно, в литературе не имеется сведений о стереохимии этих реакций, в которых в качестве галогенсодержащих субстратов использовались бы алициклические соединения.

Нами впервые установлено, что в результате нуклеофильного замещения атома хлора 2-эндо-борнилхлорида (I) RNH группой (где R=C₆H₅, C₆H₄Cl-*o*, C₆H₄Me-*m*) в качестве единственного продукта замещения образуется соответствующий N-2-экзо-борниланилин (V—VII), что свидетельствует о протекании этой реакции с полным обращением конфигурации.



2-Экзо-борнильная структура соединений (V—VII) подтверждена величинами экранирования их ядер ¹³C в положениях 6, которые в борнановой системе наиболее чувствительны к ориентации заместителя при атоме C² [2].

2-Эндо-борнилхлорид (I) (0.116 моль) и анилин (II) (0.464 моль) нагревали в течение 5 ч при 185 °С. Реакционную смесь обрабатывали 30% водным раствором гидроксида натрия и с водяным паром отгоняли анилин и камфен. Остаток экстрагировали диэтиловым эфиром. Экстракт после высушивания его поташом и отгонки эфира перегоняли при пониженном давлении. Получили 10.1 г (31.3%) соединения (V), т. кип. 169—170 °С (10 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹³C [δ (TMS), м. д.]: 149.0 с (C^{1'}), 128.8 д (C^{3'}, 5'), 116.3 д (C^{4'}), 112.4 д (C^{2'}, 6'), 61.6 д (C²), 48.4 и 46.8 с (C⁷ и C¹), 44.9 д (C⁴), 40.4 т (C³), 36.5 т (C⁶), 27.1 т (C⁵), 20.1 к (C^{8,9}), 11.9 к (C¹⁰).

Аналогично из соединения (I) и анилинов (III, IV) соответственно получены соединения (VI) и (VII). Соединение (VI), выход 7.9%, т. пл. 38 °С. Спектр ЯМР ¹³C [δ (TMS), м. д.]: 143.7 с (C^{1'}), 129.0 д (C^{3'}), 127.6 д (C^{5'}), 118.8 с (C^{2'}), 116.3 д (C^{4'}), 111.2 д (C^{6'}), 61.1 д (C²), 48.9 с (C¹), 47.2 с (C⁷), 45.3 д (C⁴), 40.6 т (C³), 36.7 т (C⁶), 27.4 т (C⁵), 20.4 к (C^{8,9}), 12.2 к (C¹⁰). Соединение (VII), выход 31.6%, n_D²⁰ 1.5517. Спектр ЯМР ¹³C [δ (TMS), м. д.]: 148.4 с (C^{1'}), 139.0 с (C^{3'}), 129.2 д (C^{5'}), 117.7 д (C^{4'}), 113.7 д (C^{2'}), 109.9 д (C^{6'}), 61.6 д (C²), 48.8 с (C¹), 47.2 с (C⁷), 45.3 д (C⁴), 40.9 т (C³), 36.8 т (C⁶), 27.4 т (C⁵), 20.5 к (C^{8,9}), 12.3 к (C¹⁰).

Данные элементного анализа синтезированных соединений соответствуют вычисленным значениям.

Л и т е р а т у р а

- [1] Ж. Матье, Р. Панико, Ж. Вейль-Рейналь. Изменение и введение функций в органическом синтезе. Мир, 33 (1980).
[2] E. Lippmaa, T. Pehk, J. Paasivirta, N. Belikova, N. Plate, OMR, 2, 581 (1970).

Поступило 20 I 1982

Институт
физико-органической химии
Академии наук Белорусской ССР
Институт
химической и биологической химии
Академии наук Эстонской ССР