

ВОССТАНОВЛЕНИЕ КЕТОКСИМОВ СО СТРУКТУРОЙ
БИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТАНА И ТРИЦИКЛО[2.2.1.0^{2,6}]ГЕПТАНА

М. Д. Ордубади, Т. И. Пехк, Н. А. Беликова, Т. М. Рахманчик,
А. Ф. Платэ

При восстановлении оксимов бицикло[2.2.1]гептан-2-она, 1-метил- и 1-этилбицикло[2.2.1]гептан-2-онов натрием в спирте получены только соответствующие первичные амины, тогда как при использовании LiAlH_4 образуются смеси первичных аминов и 3-азабицикло[3.2.1]октанов. Выход последних повышается с увеличением температуры реакции. При восстановлении оксимов 1-метил- и 1-этилтрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептан-3-онов как Na в спирте, так и LiAlH_4 получены только первичные амины.

Восстановление оксимов широко используется для получения первичных аминов. Известно, что реакция с Na в спирте всегда приводит к соответствующим первичным аминам, однако восстановление циклических оксимов LiAlH_4 может сопровождаться молекулярными перегруппировками с участием атома азота и приводить к первичным и вторичным аминам, азацикланам и азиридинам. Направление реакции и ее селективность зависят от условий восстановления и структуры исходного оксима [1-3]. Так, было показано [1], что при восстановлении оксима фенхона LiAlH_4 в эфире образуется пятикомпонентная смесь, состоящая из 53% соответствующих первичных аминов, 42% 1,4,4-триметил-2-аза и 1,4,4-триметил-3-азабицикло[3.2.1]октанов и 5% 2-имино-1,3,3-триметилбицикло[2.2.1]гептана. В тех же условиях из оксима камфоры были получены только экзо- и эндо-изомеры первичных аминов.

В настоящей работе осуществлен синтез оксимов бицикло[2.2.1]гептан-2-она (I), 1-метил- и 1-этилбицикло[2.2.1]гептан-2-онов (II, III), 1-метил- и 1-этилтрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептан-3-онов (IV, V) и изучено их восстановление натрием в спирте и LiAlH_4 в различных условиях.

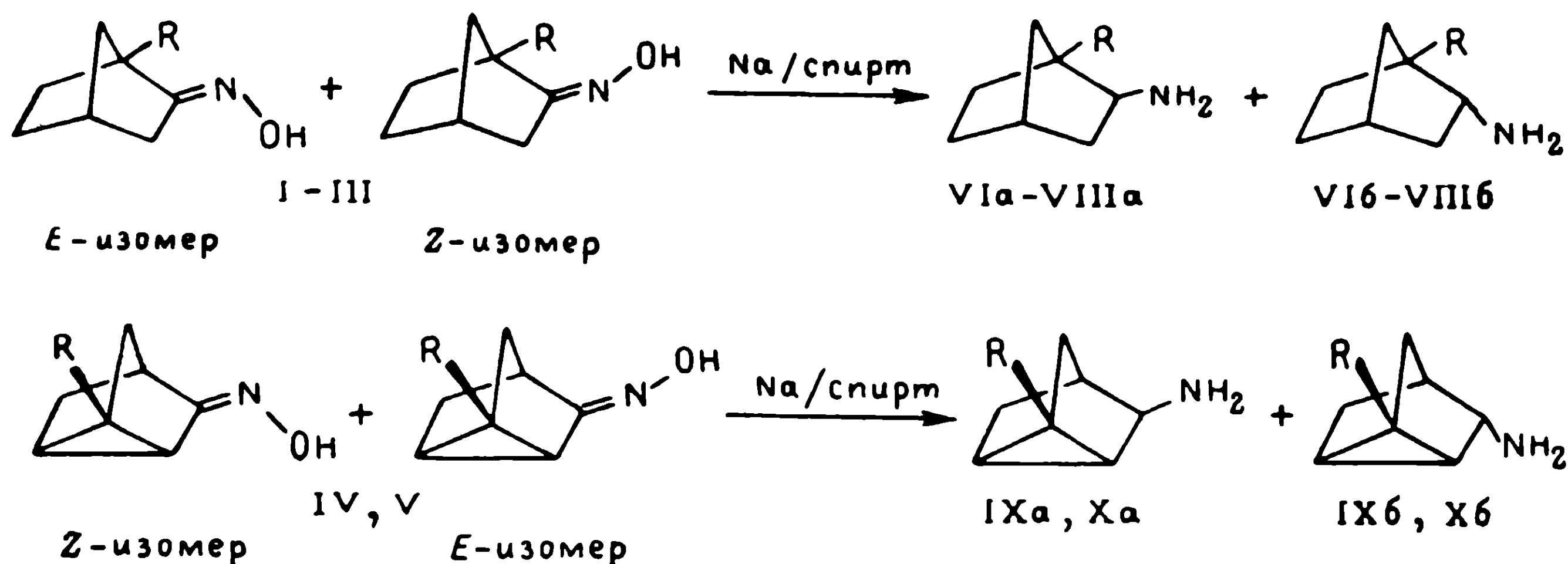
Оксимы (I—V) получены из соответствующих кетонов [4-6] по стандартным методикам с выходом 60—87%. Оказалось, что оксимы (I, IV, V) легко получают из соответствующих кетонов при взаимодействии с $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ в водно-спиртовой среде в присутствии K_2CO_3 , тогда как оксимы (II, III), имеющие 1-алкильный заместитель рядом с оксиминной группой, удается получить с хорошим выходом лишь при действии $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ в пиридине [7]. Строение оксимов (I—V) подтверждено данными спектров ЯМР ^{13}C (табл. 1). Химический сдвиг атома углерода, связанного с оксиминной группой, составляет 166.3—168.3 м. д. в сторону слабого поля от ТМС. Величины химических сдвигов атомов ^{13}C оксима (I) хорошо совпадают со значениями, опубликованными ранее [8]. Остальные оксимы (II—V) синтезированы впервые. На основании спектров ЯМР ^{13}C установлен их изомерный состав. Показано, что оксим (I) представляет собой смесь Z- и E-изомеров в соотношении 1 : 7, в то время как оксимы (II) и (III) получают в виде индивидуальных E-изомеров. Последнее обусловлено, вероятно, пространственными затруднениями, оказываемыми 1- CH_3 и 1- C_2H_5 группами образованию Z-изомера. Что же касается трициклических оксимов (IV, V), то они получают в виде смеси Z- и E-изомеров в соотношении 4 : 1.

Отнесение химических сдвигов пространственных изомеров оксимов (II—V) сделано по химическим сдвигам ядер углерода незамещенных оксимов — оксима (I) и оксима трицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептан-3-она [8] — с учетом эффектов 1-метил- и 1-этил-заместителей в бицикло[2.2.1]гептане [9] и в трицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептане [6, 10]. Наблюдаемые значения химических сдвигов для всех изомеров оксимов (II—V) с хорошей точностью совпали с ожидаемыми.

Т а б л и ц а 1
Химические сдвиги ядер ^{13}C оксимов (I—V) (δ , м. д., в сторону слабого поля от TMS)

Шифр вещества	Название соединения	Изомер	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ⁷	Боковая цепь	
										CH ₂	CH ₃
I	Оксим бицикло[2.2.1]гептан-2-она	Z	38.6	166.9	37.3	35.6	26.0	27.5	38.4	—	—
		E	42.4	167.9	34.9	35.6	27.2	27.8	39.1	—	—
II	Оксим 1-метилбицикло[2.2.1]гептан-2-она	E	48.7	168.3	35.6	35.1	29.5	34.3	46.1	—	16.0
III	Оксим 1-этилбицикло[2.2.1]гептан-2-она	E	53.4	167.7	36.0	34.8	29.1	32.0	42.6	22.9	10.1
IV	Оксим 1-метилтрицикло[2.2.1.0 ^{2,6}]гептан-3-она	E	25.3	20.8	167.5	31.8	34.4	24.0	39.1	—	15.6
		Z	25.9	18.7	166.9	36.0	34.8	24.6	39.5	—	15.7
V	Оксим 1-этилтрицикло[2.2.1.0 ^{2,6}]гептан-3-она	E	31.5	19.6	167.1	31.5	34.4	22.7	36.6	22.9	11.6
		Z	32.1	17.4	166.3	35.8	34.8	23.3	37.1	23.0	11.6

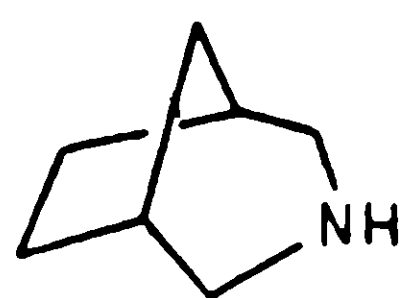
Оксимы (I, IV, V) вводили в реакцию в виде смеси изомеров. При восстановлении оксимов (I—III) Na в абсолютном спирте с выходом 50—68% были получены соответствующие экзо- и эндо-2-аминобицикло[2.2.1]гептаны (VIa, б — VIIIa, б) с преимущественным содержанием эндо-изомеров (см. схему). При восстановлении трициклических оксимов (IV, V) в тех же условиях с выходом 44 и 67% были получены соответствующие первичные амины — цис- и транс-3-амино-1-алкилтрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептаны (IXa, б, Xa, б). Из двух эпимеров в несколько больших количествах получались транс-изомеры (IXб, Xб).



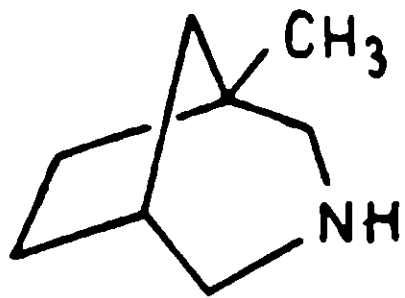
Шифр оксима	R	E : Z	Шифр продукта	a : б
I	H	7 : 1	VI	27 : 73
II	CH ₃	1 —	VII	32 : 68
III	C ₂ H ₅	1 —	VIII	14 : 86
IV	CH ₃	1 : 4	IX	42 : 58
V	C ₂ H ₅	1 : 4	X	44 : 56

Чтобы выявить основные направления восстановления и роль условий реакции на ход превращений, нами было осуществлено восстановление трех бициклических оксимов (I—III) LiAlH₄ в эфире, тетрагидрофуране и дибутиловом эфире при температурах 34, 65 и 120 °С, а также трициклических оксимов (IV, V) в тетрагидрофуране при 65 °С. Результаты приведены в табл. 2.

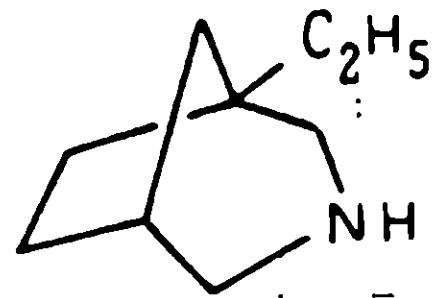
Оказалось, что восстановление бициклических оксимов (I—III) со структурой норборнана независимо от температуры реакции и выбранного растворителя приводит к смеси экзо- и эндо-изомеров аминов (VIa, б — VIIIa, б) и продуктам расширения цикла — 3-азабицикло[3.2.1]октану (XI), 1-метил- и 1-этил-3-азабицикло[3.2.1]октанам (XII, XIII) соответственно.



XI



XII



XIII

При проведении реакции в эфире содержание соединений (XI, XII, XIII) в продуктах восстановления составляло соответственно 24, 54 и 38%. При использовании более высококипящих растворителей — тетрагидрофурана или дибутилового эфира — и проведении восстановления

Т а б л и ц а 2

Состав продуктов восстановления би- и трициклических оксимов (I—V) LiAlH_4 при различных условиях

Шифр оксима	Продукты реакции	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, 34 °C	ТГФ, 65 °C	$(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{O}$, 120 °C
I	VIa	19	23	9
	VIб	57	41	21
	XI	24	36	70
II	VIIa	3	4	3
	VIIб	43	36	28
	XII	54	60	69
III	VIIIa	Следы	5	2
	VIIIб	62	43	31
	XIII	38	52	67
IV	IXa	—	55	—
	IXб	—	45	—
V	Ха	—	51	—
	Хб	—	46	—
	Неидентифицированные соединения	—	3	—

при 65 или 120 °C содержание 3-азабициклооктанов (XI—XIII) в образующихся смесях увеличивается до 70% (табл. 2). Таким образом, результаты, полученные нами по восстановлению оксима (I) LiAlH_4 в кипящем эфире, отличаются от данных, приведенных в работе [11], где в качестве единственного продукта реакции получен эндо-изомер амина (VIб).

Восстановление LiAlH_4 оксимов (IV, V) со структурой нортрициклена (ТГФ, 65 °C) не сопровождается перегруппировкой и приводит с хорошим выходом к цис- и транс-изомерным аминам (IXa, б) и (Ха, б) соответственно (табл. 2). Таким образом, образуются те же продукты, что и при восстановлении натрием в спирте, но преобладают не транс-, а цис-изомеры (IXa) и (Ха).

Тот факт, что оксимы (IV, V) со структурой нортрициклена гладко восстанавливаются LiAlH_4 до первичных аминов, а оксимы (I—III) со структурой норборнана в тех же условиях претерпевают перегруппировку, возможно связан с бóльшим различием в напряженности между норборнаном и 3-азабицикло[3.2.1]октаном, чем между нортрицикленом и соответствующим азатрициклооктаном.

Строение полученных первичных аминов (VIa, б—Ха, б), а также 3-азабицикло[3.2.1]октанов (XI—XIII) подтверждено изучением их спектров ЯМР ^{13}C (табл. 3) в сочетании с анализом методом ГЖХ. Снимали спектры продуктов, обогащенных тем или иным компонентом, полученных восстановлением $\text{Na/C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и LiAlH_4 . Химический сдвиг атома углерода, связанного с аминогруппой, составил 53.2—59.2 м. д. в сторону слабого поля от ТМС. Величины химических сдвигов атомов ^{13}C аминов (VIa, б) оказались близкими к ранее измеренным [12]. Отнесение химических

Т а б л и ц а 3

Химические сдвиги атомов ^{13}C первичных аминов и 3-азабицикло[3.2.1]октанов
(δ , м. д., в сторону слабого поля от ТМС)

Шифр вещества	Соединение	C^1	C^2	C^3	C^4	C^5	C^6	C^7	C^8	Боковая цепь	
										CH_2	CH_3
VIб	Эндо-2-аминобицикло- [2.2.1]гептан	43.2	53.2	40.2	37.9	30.5	20.7	39.1	—	—	—
VIa	Экзо-2-аминобицикло- [2.2.1]гептан	45.3	55.1	42.3	36.4	28.6	27.2	34.5	—	—	—
XI	3-Азабицикло[3.2.1]- октан	36.2	52.9	—	52.9	36.2	28.2	28.2	38.2		
VIIб	Эндо-2-амино-1-метил- бицикло[2.2.1]геп- тан	47.5	58.3	41.3	36.8	31.8	27.3	45.5	—	—	18.5
VIIa	Экзо-2-амино-1-метил- бицикло[2.2.1]геп- тан	47.0	57.9	43.0	36.3	30.6	35.4	39.9	—	—	16.6
XII	1-Метил-3-азабицикло- [3.2.1]октан	40.2	59.0	—	52.1	37.3	29.1	35.5	45.0	—	23.9
VIIIa	Эндо-2-амино-1-этил- бицикло[2.2.1]геп- тан	51.6	56.0	41.6	36.6	31.5	24.9	41.8	—	25.0	10.1
VIIIб	Экзо-2-амино-1-этил- бицикло[2.2.1]геп- тан	51.1	55.7	42.9	35.8	30.4	31.2	38.7	—	23.5	9.8
XIII	1-Этил-3-азабицикло- [3.2.1]октан	43.7	57.3	—	53.0	37.1	29.0	33.3	43.0	30.9	9.2
IXa	Цис-3-амино-1-метил- трицикло[2.2.1.0 ^{2,6}]- гептан	18.3	24.5	59.2	39.1	33.3	20.5	34.6	—	—	15.6
IXб	Транс-3-амино-1-ме- тилтрицикло- [2.2.1.0 ^{2,6}]гептан	21.0	24.7	58.1	39.1	29.8	17.4	38.2	—	—	16.0
Ха	Цис-3-амино-1-этил- трицикло[2.2.1.0 ^{2,6}]- гептан	24.7	23.4	58.9	38.7	33.1	19.3	31.6	—	22.8	12.5
Хб	Транс-3-амино-1-этил- трицикло[2.2.1.0 ^{2,6}]- гептан	27.2	23.3	58.2	38.7	29.6	16.0	35.3	—	23.3	12.0

сдвигов аминов (VIIa, б, VIIIa, б) сделано по химическим сдвигам незамещенных аминов (VIa, б) с учетом эффектов 1-метил- и 1-этилзаместителей в бицикло[2.2.1]гептане [8]. Отнесение химических сдвигов трициклических аминов (IXa, б, Ха, б) сделано сравнением полученных данных с химическими сдвигами для соответствующих спиртов [5, 6], а также на основании различий в химических сдвигах между 1-метил- и 1-этилтрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептанами [6, 10]. Структура 3-азабицикло[3.2.1]октана вытекает из сравнения его спектра со спектром бицикло[3.2.1]октана [9]. Симметрия молекулы (наличие трех линий удвоенной интенсивности, одна из которых соответствует СН группе и две — CH_2 группам, и одной линии единичной интенсивности, соответствующей CH_2 группе), близость химических сдвигов соответствующих атомов углерода пятичленных циклов двух соединений и характерный парамагнитный сдвиг C^2 и C^4 в соединении (XI) несомненно указывают на образование симметричного 3-аза-аналога бицикло[3.2.1]октана. Отнесение химических сдвигов соединений (XII) и (XIII) сделано сравнением полученных данных со спектром соединения (XI) с учетом влияния метильной- и этильной групп в 1 положении.

Анализ продуктов реакции проводили методом ГЖХ на хроматографе Цвет-1 с пламенно-ионизационным детектором, капиллярная колонка 50000×0.25 мм с полиэтиленгликолем-6000. Амины анализировали в виде соответствующих трифторацильных производных. Последние получали взаимодействием 1 капли исследуемого продукта с 10 каплями ангидрида трифторуксусной кислоты в 0.5 мл безводного эфира в течение 30 мин.

Спектры ЯМР ^{13}C измерены на спектрометре WH-90 при частоте 22.6 МГц.

О к с и м б и ц и к л о [2.2.1] г е п т а н - 2 - о н а (I). Раствор 16 г K_2CO_3 в 24 мл воды прибавили по каплям за 30 мин к раствору 15 г кетона в 15 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и 16 г солянокислого гидроксиламина в 12 мл воды. Затем смесь перемешивали 8 ч при комнатной температуре и 4 ч при 40°C . Продукт реакции экстрагировали эфиром, промыли водой и сушили K_2CO_3 . Перегонкой выделили 14.8 г оксима (I), т. кип. $104\text{--}105^\circ\text{C}$ (7 мм рт. ст.), т. пл. $28\text{--}29^\circ\text{C}$. Литературные данные $^{[13]}$: т. кип. $114\text{--}116^\circ\text{C}$ (12 мм рт. ст.).

О к с и м 1 - м е т и л б и ц и к л о [2.2.1] г е п т а н - 2 - о н а (II). Раствор 15 г кетона и 15 г солянокислого гидроксиламина в 45 мл безводного пиридина перемешивали 3 ч при комнатной температуре и 4 ч при 90°C . Растворитель отогнали в вакууме, к остатку прибавили 30 мл воды и экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки промыли 3%-ным раствором HCl , водой, раствором K_2CO_3 и сушили K_2CO_3 . Перегонкой получили 14 г оксима (II), т. кип. $103\text{--}104^\circ\text{C}$ (6 мм рт. ст.), т. пл. 82°C . Найдено %: С 69.21, 69.99; Н 9.52, 9.54; N 10.30, 10.44. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}$. Вычислено %: С 69.03; Н 9.41; N 10.06.

О к с и м 1 - э т и л б и ц и к л о [2.2.1] г е п т а н - 2 - о н а (III) получили из 20 г кетона в условиях, описанных выше для оксима (II). Выход 19.3 г, т. кип. 119°C (8 мм рт. ст.), т. пл. $43\text{--}44^\circ\text{C}$. Найдено %: С 70.65, 70.91; Н 9.99, 10.01; N 9.46, 9.60. $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}$. Вычислено %: С 70.55; Н 9.87; N 9.14.

О к с и м 1 - м е т и л т р и ц и к л о [2.2.1.0 2,6] г е п т а н - 3 - о н а (IV) получили из 20 г кетона в условиях, описанных выше для оксима (I). Выход 17.4 г, т. кип. $114\text{--}115^\circ\text{C}$ (8 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5248. Найдено %: С 69.96, 69.58; Н 7.99, 7.67; N 10.04, 10.44. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$. Вычислено %: С 70.05; Н 8.08; N 10.21.

О к с и м 1 - э т и л т р и ц и к л о [2.2.1.0 2,6] г е п т а н - 3 - о н а (V) получили аналогичным образом из 15.4 г кетона. Выход 14.5 г, т. кип. $135\text{--}136^\circ\text{C}$ (15 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5200. Найдено %: С 70.97, 70.63; Н 8.51, 8.30; N 9.53, 9.91. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}$. Вычислено %: С 71.49; Н 8.66; N 9.26.

В о с с т а н о в л е н и е оксима б и ц и к л о [2.2.1] г е п т а н - 2 - о н а (I). а. К 2.0 г LiAlH_4 в 35 мл абсолютного ТГФ по каплям при перемешивании прибавили раствор 4.0 г оксима (I) в 15 мл абсолютного ТГФ и перемешивали при температуре кипения смеси 4 ч. Раствор охладили, прибавили 70 мл эфира и при перемешивании по каплям последовательно прибавили 2 мл H_2O , 2 мл 15%-ного раствора NaOH и 6 мл H_2O . Выпавший осадок алюмината натрия отфильтровали, а к органическому раствору добавили 18 мл 10%-ного раствора HCl , перемешивали 10 мин, водный слой отделили, промыли эфиром (2×10 мл), добавили 50 мл эфира и осторожно при охлаждении и перемешивании добавили KOH до щелочной реакции, сушили KOH . После удаления растворителя получили 2.8 г (79%) смеси аминов.

Пропусканием сухого HCl через эфирный раствор 0.5 г смеси аминов получили смесь соответствующих гидрохлоридов, т. пл. $292\text{--}298^\circ\text{C}$ с разложением (из CH_3OH +эфир в соотношении 5 : 95). Найдено %: С 56.75, 56.63; Н 9.41, 9.62; Cl 24.63, 24.42; N 9.21, 9.33. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{ClN}$. Вычислено %: С 56.94; Н 9.56; Cl 24.01; N 9.49.

б. Раствор 0.2 г оксима (I) в 10 мл абсолютного эфира при перемешивании прибавили по каплям к 0.2 г LiAlH_4 в 10 мл абсолютного эфира,

смесь кипятили 45 ч, прибавили 25 мл эфира, затем 0.2 мл воды, 0.2 мл 15%-ного раствора NaOH и 0.6 мл воды. Раствор отделили от осадка и обработали так, как описано выше. После отгонки растворителя получили 0.1 г (56%) смеси аминов.

в. К раствору 0.2 г оксима (I) в 10 мл абсолютного дибутилового эфира при 120 °C и перемешивании прибавили по каплям за 15 мин раствор 0.2 г LiAlH_4 в 10 мл абсолютного дибутилового эфира и перемешивали при 120 °C еще 30 мин. После охлаждения добавили 25 мл эфира и смесь обработали так, как описано выше. После отгонки растворителя получили 0.13 г (73%) смеси аминов.

г. К 0.5 г оксима (I) в 25 мл абсолютного этанола при перемешивании прибавили 2.5 г Na. После полного растворения натрия реакцию смесь кипятили 5 мин, охладили, добавили 15%-ной HCl до кислой реакции, спирт отогнали в вакууме, водный раствор промыли несколько раз эфиром, затем при перемешивании и охлаждении осторожно прибавили сухого KOH до щелочной реакции, экстрагировали эфиром и сушили KOH. После удаления растворителя получили 0.3 г (67%) экзо- и эндо-изомеров амина (VIa, б).

Восстановление оксимов 1 - метил - 1 - этил - бицикло [2.2.1] гептан - 2 - онов (II, III) и 1 - метил, 1 - этил трицикло [2.2.1.0^{2,6}] гептан - 3 - онов (IV, V) проводили в таких же условиях, как описано выше для оксима (I). а. Из 2.5 г оксима (II) при восстановлении LiAlH_4 в ТГФ (65 °C) получили 1.96 г (87%) смеси аминов (VIIa, б, XII), т. кип. 43—44 °C (6 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4815. Найдено %: C 76.93, 77.09; H 12.21, 12.37; N 10.81, 10.54. $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$. Вычислено %: C 76.74; H 12.07; N 11.19. Из 1.0 г оксима (II) восстановлением в эфире (34 °C) получили 0.6 г (67%) смеси аминов (VIIa, б, XII). Из 0.5 г оксима (II) восстановлением LiAlH_4 в дибутиловом эфире при 120 °C получили 0.3 г (71%) смеси аминов (VIIa, б, XII). Из 1.0 г оксима (II) восстановлением Na/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ получили 0.47 г (52%) экзо- и эндо-изомеров амина (VIIa, б), т. кип. 44 °C (6 мм рт. ст.).

б. Из 9.3 г оксима (III) восстановлением LiAlH_4 в ТГФ (65 °C) получили 5.0 г (59%) смеси аминов (VIIIa, б, XIII), т. кип. 66—68 °C (9 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4787. Найдено %: C 77.88, 77.86; H 12.41, 12.34; N 9.71, 9.80. $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$. Вычислено %: C 77.63; H 12.31; N 10.06. Из 0.3 г оксима (III) восстановлением LiAlH_4 в эфире (34 °C) получили 0.1 г (37%) смеси аминов (VIIIa, б, XIII). Из 0.5 г оксима (III) восстановлением LiAlH_4 в дибутиловом эфире при 120 °C получили 0.3 г (66%) смеси аминов (VIIIa, б, XIII), т. кип. 67—68 °C (9 мм рт. ст.). Восстановлением 2.0 г оксима (III) Na/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ получили 0.91 г (50%) экзо- и эндо-изомеров амина (VIIIa, б), т. кип. 58—59 °C (7 мм рт. ст.).

в. Восстановлением 7.3 г оксима (IV) LiAlH_4 в ТГФ при 65 °C получили 5.0 г (76%) смеси аминов (IXa, б), т. кип. 38—39 °C (7 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4844. Найдено %: C 78.43, 78.60; H 10.44, 10.39; N 11.13, 11.01. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$. Вычислено %: C 77.99; H 10.64; N 11.37. Восстановлением 0.5 г оксима (IV) Na/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ получили 0.3 г (67%) смеси аминов (IXa, б).

г. Восстановлением 1.0 г оксима (V) в ТГФ (65 °C) получили 0.61 г (67%) смеси аминов (Xa, б), т. кип. 64 °C (7 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4835. Найдено %: C 79.15, 78.93; H 11.17, 11.31; N 9.68, 9.76. $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$. Вычислено %: C 78.77; H 11.02; N 10.21. Восстановлением 0.5 г оксима (V) Na в спирте получили 0.2 г (44%) смеси цис- и транс-изомеров амина (Xa, б).

Л и т е р а т у р а

- [1] Girault J., Decouzon M., Azzaro M. — Bull. Soc. chim., 1975, p. 385.
- [2] Shi-Chow Chen — Synthesis, 1974, p. 691.
- [3] Rerick M. N., Trottier C. H., Daignault R. A., DeFoe J. D. — Tetrahedron Lett., 1963, p. 629; Bondavelli F., Raniso A., Schenone P. — J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1978, p. 804; Blomquist A. T., Hallam B. F., Josey A. D. — J. Am. Chem. Soc., 1959, vol. 81, p. 678.

- [4] Беликова Н. А., Ордубади М. Д., Козлова Л. А., Платэ А. Ф. — ЖОрХ, 1971, т. 7, с. 1880; Beckmann S., Schaber R. — Lieb. Ann., 1954, Bd 585, S. 154; Беликова Н. А., Платэ А. Ф., Стерин Х. Е. — ЖОХ, 1964, т. 34, с. 126; Беликова Н. А., Бобылева А. А., Калиниченко А. Н., Платэ А. Ф., Пехк Т. И., Липпмаа Э. Т. — ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 239.
- [5] Беликова Н. А., Ордубади М. Д., Бобылева А. А., Дубицкая Н. Ф., Лошкарева Л. Н., Пехк Т. И., Платэ А. Ф. — ЖОрХ, 1979, т. 15, с. 320.
- [6] Бобылева А. А., Дубицкая Н. Ф., Беликова Н. А., Пехк Т. И., Липпмаа Э. Т. — ЖОрХ, 1977, т. 13, с. 2085.
- [7] Вейганд—Хильгемат. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1969, с. 479.
- [8] Hawkes G. E., Herwig K., Roberts J. D. — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, p. 1017.
- [9] Lippmaa E., Pehk T., Belikova N. A., Bobyleva A. A., Kalinichenko A. N., Ordu-badi M. D., Plate A. F. — OMR, 1976, vol. 8, p. 74.
- [10] Lippmaa E., Pehk T., Paasivirta J. — OMR, 1973, vol. 5, p. 277.
- [11] Corey E. J., Casanova J., Vatakenchery P. A., Winter R. — J. Am. Chem. Soc., 1963, vol. 85, p. 169.
- [12] Grutzner J. B., Jautelat M., Dence J. B., Smith R. A., Roberts J. D. — J. Am. Chem. Soc., 1970, vol. 92, p. 7107.
- [13] Alder K., Stein G. — Lieb. Ann., 1936, Bd 525, S. 183.

Московский государственный
университет
имени М. В. Ломоносова
Институт химической и биологической
физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступило 25 V 1983

УДК 547.5213 : 541

Журнал органической химии,
том XX, вып. 4 (1984)

АРЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РЕАКЦИЯХ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

VII.* ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В АРЕНОВОМ ЛИГАНДЕ ПРОИЗВОДНЫХ (η-ФТОРБЕНЗОЛ)ХРОМТРИКАРБОНИЛА НА СКОРОСТЬ ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМА ФТОРА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С МЕТИЛАТОМ НАТРИЯ В МЕТАНОЛЕ

В. В. Литвак, П. П. Кун, В. Д. Штейнгарц

Влияние электронодонорных заместителей в ареновом лиганде производных (η-фторбензол)хромтрикарбонила на константы скорости второго порядка замещения атома фтора при действии метилата натрия в метаноле отражается рядом: $n\text{-OCH}_3 < o\text{-CH}_3 < n\text{-CH}_3 < m\text{-CH}_3 < \text{H}$ и описывается уравнением $\lg k_{60^\circ\text{C}} = 3.63 \sigma - 1.43$. Сделан вывод о реализации интермедиатоподобного переходного состояния в лимитирующей стадии исследуемой реакции.

В результате координации ароматического кольца с некоторыми металлокомплексными фрагментами ($[\text{FeC}_5\text{H}_5]^+ [^2]$, $[\text{RuC}_5\text{H}_5]^+ [^3]$, $\text{Cr}(\text{CO})_3 [^4]$, $[\text{Mn}(\text{CO})_3]^+ [^5]$, $\text{Mo}(\text{CO})_3 [^6]$, $[\text{CrArX}]^+ [^7]$, $[\text{RhC}_5\text{Alk}_5]^{2+} [^8]$) резко возрастает его склонность к реакциям с нуклеофильными реагентами. Такая координация помимо активации может приводить также к изменению влияния заместителей как на ориентацию присоединения нуклеофилов к ароматическому кольцу, так и на относительную скорость нуклеофильного замещения атомов галогенов. Все это наряду с доступностью некоторых из комплексов указанного типа, легкостью выведения из них ареновых лигандов, а также возможностью использования активации π-комплексобразованием в каталитическом варианте [8] пред-

* Сообщение VI см. [1].