

Перегруппировка Смайlsa в ряду *o*-аминодифениловых эфиров

Т.Н.Герасимова, Е.Ф.Колчина

Новосибирский институт органической химии

Сибирского отделения Российской академии наук

630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 9, факс (3832)35–4752

Систематизирован литературный материал по перегруппировке Смайlsa в ряду *o*-аминодифениловых эфиров, включая данные, полученные при использовании в качестве модели исследования полифторсодержащих производных. Особое внимание уделено влиянию строения *o*-аминодифениловых эфиров на их реакционную способность. Библиография — 51 ссылка.

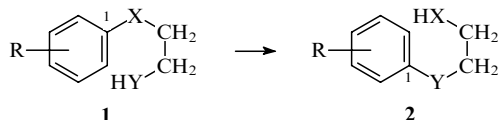
Оглавление

I. Введение	142
II. Перегруппировка <i>o</i> -аминодифениловых эфиров	143
III. Перегруппировка Смайlsa в полифторароматическом ряду	145

I. Введение

Перегруппировка Смайlsa играет важную роль в синтезе конденсированных гетероциклических систем из активированных галогенароматических соединений и несимметричных бифункциональных нуклеофилов. В общем виде она может быть представлена схемой 1, включающей инверсию боковой цепи в структуре типа 1.^{1–3} В качестве мигрирующего остатка выступает активированное ароматическое либо гетероароматическое кольцо, а боковая цепь может являться частью ароматической системы.

Схема 1



Впервые превращения такого рода были исследованы С.Смайлсом с соавт. в 1931 г. на примере *o*-гидроксилсодержащих диарилсульфонов и сульфидов.⁴ Позднее перегруппировка Смайlsa была распространена на большое число ароматических производных с различными сочетаниями групп X и YН и определены важнейшие факторы, влияющие на ее скорость: активация мигрирующего ароматического кольца, подвижность замещаемой группы, нуклеофильность атакующего центра, кислотность функции YН.^{1,2}

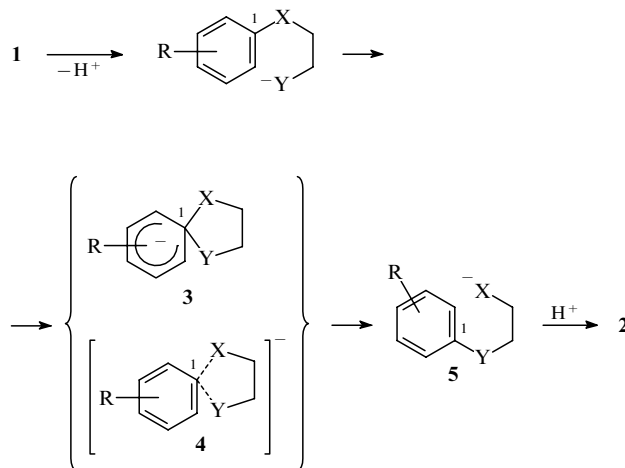
Т.Н.Герасимова. Доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией органических светочувствительных материалов НИОХ СО РАН. Область научных интересов: органические светочувствительные соединения и их применение в процессах оптической регистрации информации, химия полифторароматических соединений. Телефон (3832)35–7996

Е.Ф.Колчина. Младший научный сотрудник той же лаборатории. Область научных интересов: химия полифторароматических соединений.

Дата поступления 12 декабря 1994 г.

Перегруппировка Смайlsa обычно проводится в основной среде. Предполагаемая схема реакции включает стадию ионизации YН и нуклеофильную атаку аниона Y[–] по положению 1 ароматического кольца, сопровождающуюся образованием промежуточного спирокомплекса Мейзенгеймера 3 либо переходного состояния 4 (схема 2).^{1,2} Интермедиаты типа 3, в том числе с функциями X и Y, связанными *o*-фениленовым фрагментом, были выделены или наблюдались в растворе методами спектроскопии.^{5–8} Перегруппировка Смайlsa может протекать как обратимый процесс,^{1,2} что предполагает обратимость стадий образования и дальнейших превращений ин-термедиата 3 и наиболее вероятно при близкой нуклеофильности центров X и Y (см.⁶).

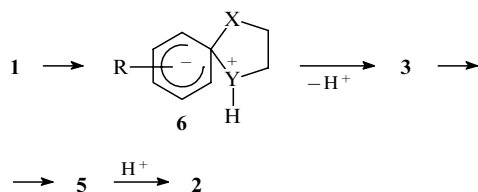
Схема 2



Известны примеры перегруппировки Смайlsa, не требующей присутствия оснований и протекающей без предварительной ионизации группы YН. В этих случаях нуклеофильная атака последней по положению 1 приводит к образованию спирокомплекса цвиттер-ионного типа 6, превращающегося затем в интермедиат 3 путем депротонирования (схема 3).

К превращениям такого рода принадлежит перегруппировка *o*-аминодифениловых эфиров в *o*-гидроксидиарил-амины, открытая и впервые изученная Робертсом с соавт.⁹

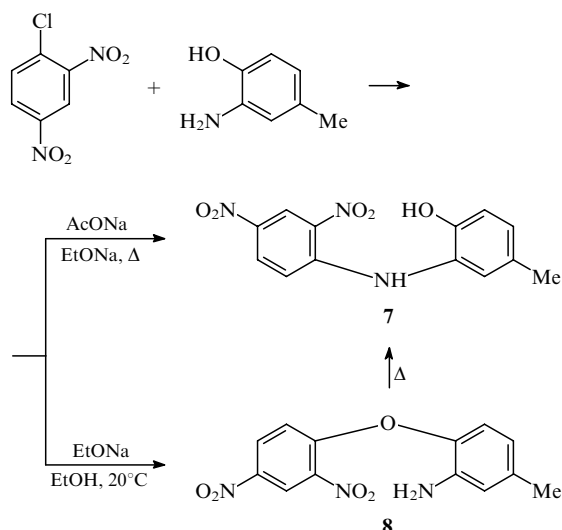
Схема 3



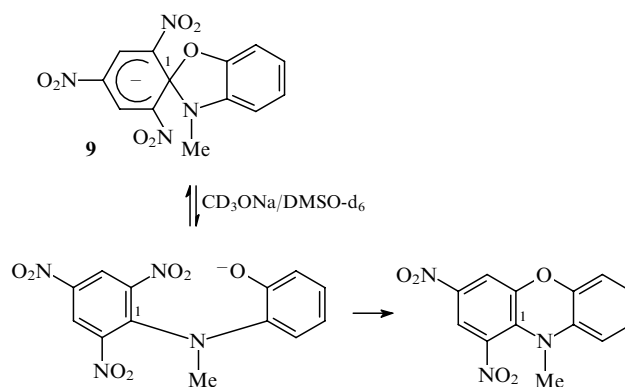
На многочисленных примерах показано, что эта перегруппировка играет существенную роль в синтезе феноксазинов из полинитрогалогенароматических соединений и *o*-аминофенолов, предшествуя конечной стадии внутримолекулярной циклизации и определяя строение продуктов реакции.^{2, 10, 11} В 1960-е годы был выявлен ряд неожиданных аспектов этой реакции.^{12, 13} Однако в обзоре², посвященном перегруппировке Смайлса, материал, касающийся превращений *o*-аминодифениловых эфиров, систематизирован в недостаточной степени. Это обстоятельство, а также результаты наших исследований последних лет, полученные при распространении перегруппировки Смайлса на полифторароматические объекты,¹⁴ явились причиной написания данного обзора.

II. Перегруппировка *o*-аминодифениловых эфиров

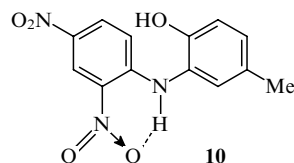
В 1934 г. (см.⁹) было показано, что взаимодействие 2,4-динитрохлорбензола с 2-амино-*p*-крезолом дает либо дифениламин 7, либо дифениловый эфир 8 в зависимости от условий реакции. При нагревании соединение 8 претерпевает перегруппировку в амин 7. Реакция протекает в основных и гидроксилсодержащих растворителях (пиридин, анилин, спирты и др.) и замедляется в щелочной среде. По мнению авторов работы⁹, перегруппировка эфира 8 осуществляется без предварительной ионизации аминогруппы, т.е. по схеме 3.



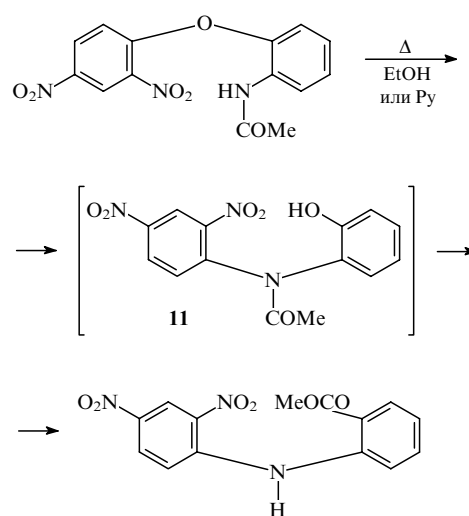
Считается, что *o*-гидроксидиариламины не подвергаются перегруппировке Смайлса.^{1, 2, 15–19} Методами спектроскопии был установлен факт обратимого образования спироциклического комплекса 9 из *N*-метил-*N*-пикрил-2-аминофенола.^{5, 20} Можно полагать, что отсутствие перегруппировки Смайлса в данном случае обусловлено относительной выгодностью разрыва связи C(1)–O с образованием устойчивого феноксианиона.



Перегруппировка эфира 8 в амин 7 не сопровождается циклизацией и образованием феноксазина. Это обстоятельство, объясняемое образованием внутримолекулярной водородной связи, стабилизирующей нереакционноспособную структуру 10,^{18, 21, 22} позволило наблюдать перегруппировку Смайлса «в чистом виде» и способствовало выявлению влияния характера заместителей у атома азота и в ароматических кольцах на скорость превращения.

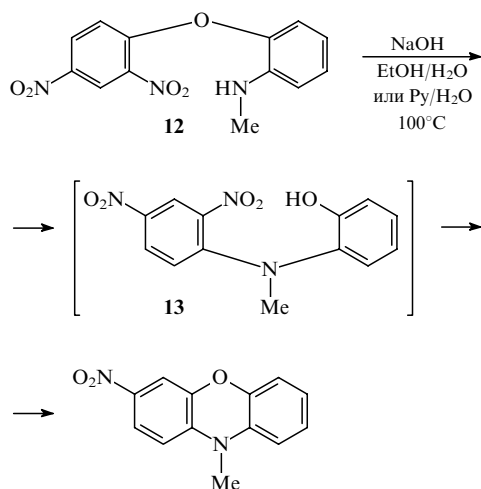


Показано, что чем выше акцепторность ацильного остатка, тем в большей степени *N*-ацилирование *o*-аминодифениловых эфиров приводит к снижению скорости перегруппировки. Поскольку перегруппировка *o*-*N*-ацилзамещенных дифениловых эфиров осуществляется в нейтральной среде, можно говорить о ее протекании по схеме 3.^{9, 23} Перегруппировка Смайлса в данном случае сопровождается миграцией ацильного остатка от атома азота к кислороду предположительно по ступенчатому механизму через промежуточный *o*-гидроксизамещенный амин 11.²⁴



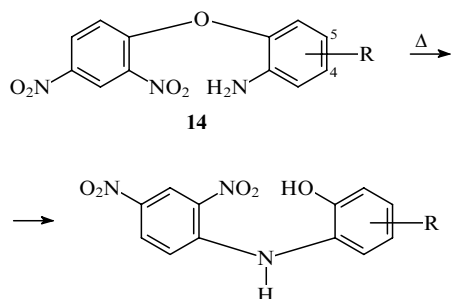
Введение в молекулу 2-амино-2',4'-динитродифенилового эфира донорной *N*-метильной группы также снижает его способность к перегруппировке. Так, соединение 12 устойчиво в условиях превращения NH₂-аналога и лишь при нагревании в щелочном растворе медленно переходит в *N*-метил-3-нитрофеноксазин.²⁵ Пара-расположение нитрогруппы и гетероциклического атома азота в молекуле обра-

зующегося феноксазина указывает на то, что стадии циклизации предшествует перегруппировка в дифениламин **13**. Последний неустойчив в условиях реакции вследствие невозможности образования внутримолекулярной водородной связи, стабилизирующей его NH_2 -аналог.^{21, 25}



Хотя перегруппировка *N*-метилсодержащего эфира **12** требует щелочной среды, представляется наиболее вероятным ее протекание по схеме 3. Активирующий эффект щелочи проявляется, по-видимому, на стадии превращения цвиттер-ионного спирокомплекса типа **6** в интермедиат **3**. Схема механизма с депротонированием спироциклического комплекса в качестве лимитирующей стадии была установлена ранее в результате кинетического исследования перегруппировки 2-амино-2',4'-динитродифенилсульфида²⁶ и ряда других аналогичных процессов.^{8, 27, 28}

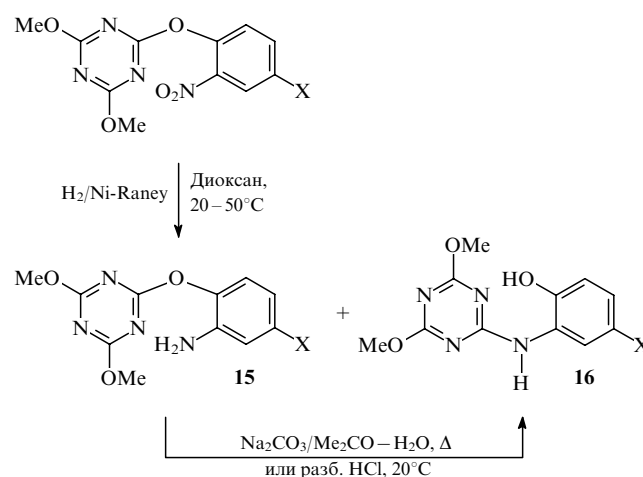
Влияние на перегруппировку *o*-аминодифениловых эфиров заместителей в кольце, несущем аминогруппу, достаточно сложно и неоднозначно. В случае реализации схемы 3 перегруппировка должна облегчаться заместителями, повышающими основность атакующей аминогруппы либо стабилизирующими образующийся фенокси-анион. Исследование перегруппировки эфиров типа **14** показало, что наибольшая скорость превращения достигается при $R = \text{H}$; введение в пара- или мета-положение к аминогруппе заместителя любого рода замедляет реакцию, причем наибольший эффект проявляется в случае 5-Ме-замещенных соединений (табл. 1).^{29, 30}



Подобным образом для *o*-аминофенокситриазинов **15**, частично превращающихся в амины **16** в процессе их получения восстановлением соответствующих нитросоединений, выявлена прямая зависимость скорости перегруппировки от суммы констант Гаммета ($-\sigma_m + \sigma_p$) заместителя X : $\text{H} (0) > \text{Me} (-0.101) > \text{Cl} (-0.146)$.³¹

Таблица 1. Время перегруппировки дифениловых эфиров **14** в смеси уксусная кислота – пиридин (4 : 1) при 50°C

R	<i>t</i> , мин	R	<i>t</i> , мин	R	<i>t</i> , мин
4-H	5	4-Cl	60	5-H	5
4-Me	7	4-Br	30	5-Me	90
4-OMe	13	4-I	15	5-I	7
4-NH ₂	50				

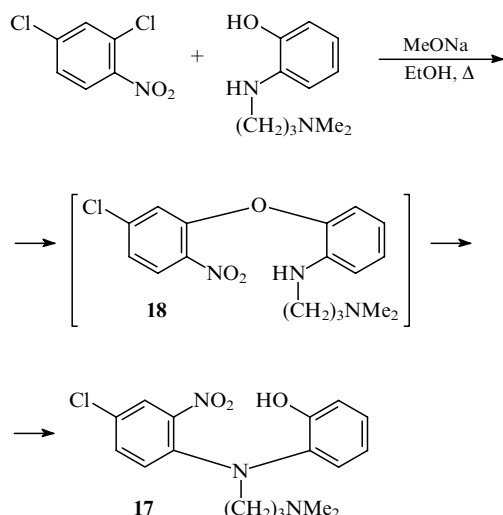


X	Соотношение 15 : 16
H	5 : 95
Me	89 : 11
Cl	94 : 6

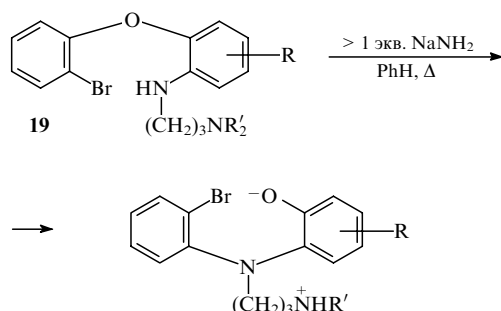
На основании этого активация мигрирующего арильного остатка была признана важнейшим фактором, определяющим возможность осуществления перегруппировки Смайла.^{1, 2} Исследования перегруппировки *o*-аминодифениловых эфиров проводились в основном на примере 2,4-динитропроизводных.^{9, 23, 25} Попытки осуществления ее для мононитрозамещенных аналогов нам не известны.

Данные о синтезе и превращениях пикрилового эфира 2-амино-*n*-крезола, приведенные в работе Робертса и соавт.,⁹ были подвергнуты вполне обоснованному сомнению Дроздом с соавт.²⁰ Как уже упоминалось выше, в ряде работ была показана возможность перегруппировки Смайла за счет миграции активированного гетероциклического остатка.^{31–33} Так, длительное выдерживание эфира **15** ($X = \text{H}$) в ацетоне в присутствии соды приводит к его полному превращению в амин **16**. Особенностью перегруппировки в данном случае является то, что она катализируется не только основанием, но и кислотой.³¹ Каталитический эффект кислоты, по-видимому, связан с повышением акцепторности мигрирующего кольца вследствие протонирования гетероциклического атома азота.³⁴ Замена метоксигрупп в соединении **15** на более донорные диэтиламиногруппы подавляет перегруппировку.³¹ Однако вскоре необходимость высокой степени активации мигрирующего кольца для осуществления перегруппировки Смайла в ряду *o*-аминодифениловых эфиров была подвергнута сомнению.

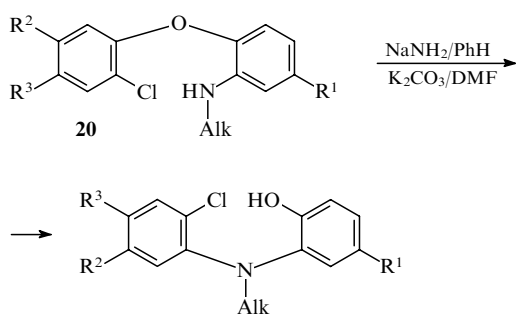
В 1961 г., Бонвичино с соавт.²² высказали предположение, что реакция получения *o*-гидроксиариламина **17** из *o*-*N*-(3-диметиламинопропил)фенола и 2,4-дихлорнитробензола включает перегруппировку промежуточно образующегося эфира **18**.



В соответствии с этим предположением они осуществили перегруппировку эфиров **19** при кипячении в бензоле в присутствии избытка амида натрия.¹²



Это первый пример перегруппировки Смайлса с атомом галогена в качестве активирующей группы. По мнению авторов работы¹², она обусловлена достаточно высокой нуклеофильностью N-аниона, образующегося из N-алкиламиногруппы в условиях реакции. Действительно, 2-амино-5-хлор-2'-бромдифениловый эфир, дающий несколько менее нуклеофильный N-анион, не изменяется при длительном кипячении с амидом натрия в ксилоле.²² Позднее, однако, было показано, что эфиры типа **20**, также не содержащие в молекуле сильных электроакцепторных групп, претерпевают перегруппировку при кипячении в ДМФА в присутствии поташа, т.е. в условиях, не обеспечивающих, по всей вероятности, образования N-анионов.^{13,35} Примеры неактивированной перегруппировки Смайлса в присутствии основания описаны и для других классов соединений, но не находят пока убедительного объяснения.^{2, 13, 36, 37}



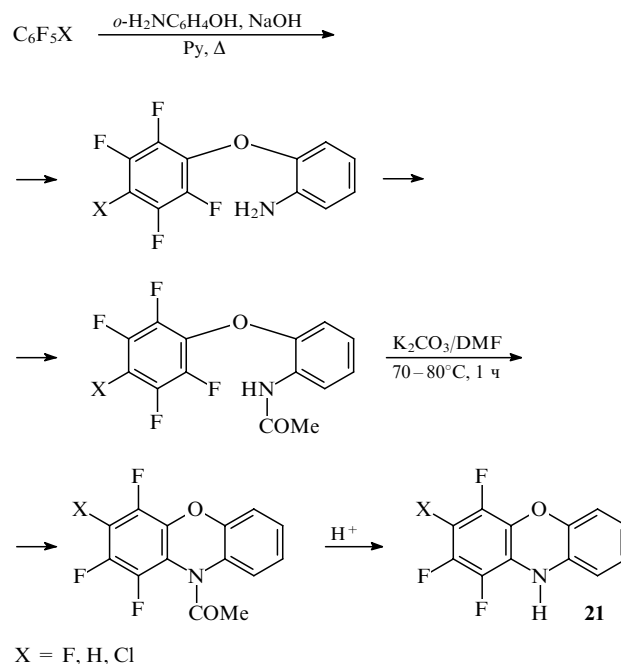
$R^1, R^2, R^3 = \text{H или Cl}$

$\text{Alk} = \text{CH}_2\text{Ph}, (\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$

В целом, систематические исследования Робертса, а также последующие работы, процитированные в данном обзоре, позволяют очертить границы применимости перегруппировки Смайлса в ряду *o*-аминодифениловых эфиров и установить некоторые закономерности влияния структурных факторов на этот процесс. Однако механизм и элементарные стадии перегруппировки остаются невыясненными. Отсутствуют кинетические исследования. Отчасти это обусловлено тем, что в большинстве случаев перегруппировка *o*-аминодифениловых эфиров сопровождается побочными реакциями, прежде всего внутримолекулярной нуклеофильной циклизацией в производные феноксазина.^{2, 10} Примеров наблюдения ее «в чистом виде» немного. Осложняющим фактором, по нашему мнению, является также проблема синтеза объектов исследования заданной структуры, трудность анализа реакционных смесей и определения строения образующихся продуктов. С этой точки зрения удобными объектами являются полифторсодержащие *o*-аминодифениловые эфиры типа $4\text{-XC}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, которые могут быть легко синтезированы из простейших полифторбензолов и *o*-аминофенола.^{38–40} Эти эфиры содержат фторированное ароматическое кольцо, акцепторные свойства которого легко варьировать путем изменения заместителя X. Большим преимуществом фторзамещенных объектов является возможность использования метода спектроскопии ЯМР ^{19}F для анализа реакционных смесей и идентификации образующихся продуктов.

III. Перегруппировка Смайлса в полифторароматическом ряду

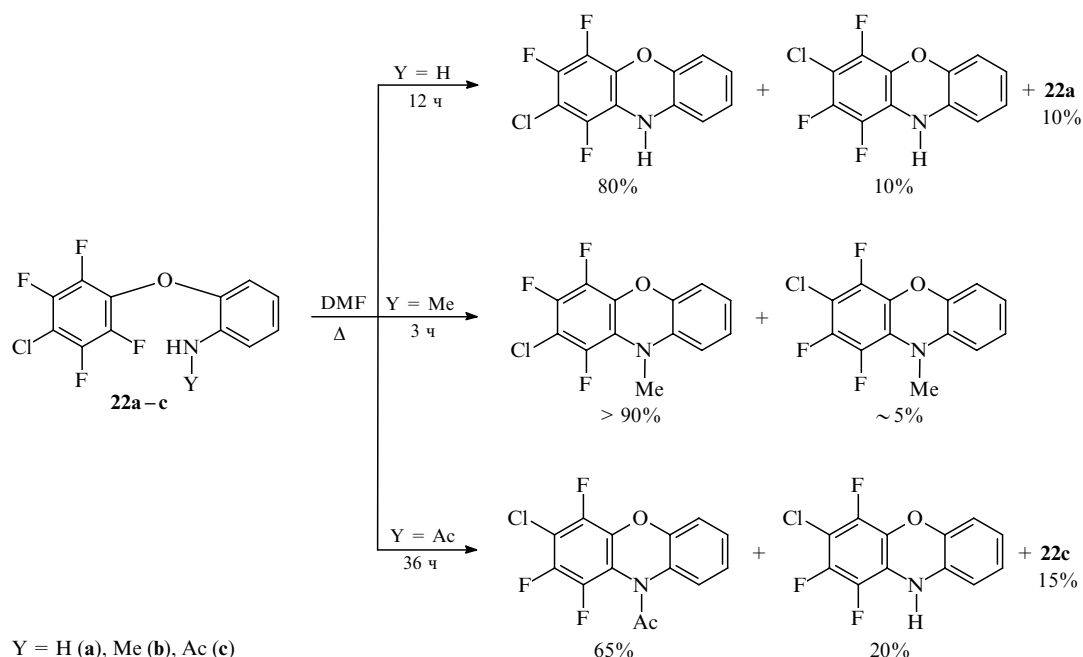
В полифторароматическом ряду перегруппировка Смайлса впервые наблюдалась нами в процессе синтеза полифторированных производных феноксазина из соединений $\text{C}_6\text{F}_5\text{X}$ и *o*-аминофенола.⁴¹ С помощью спектроскопии ЯМР ^{19}F было показано, что молекула феноксазина **21** ($\text{X} = \text{H}$ или Cl) содержит группу OAg и заместитель X в мета-положении друг к другу. Изменение их взаимного расположения на стадии внутримолекулярной циклизации позволило предположить, что образованию системы феноксазина предшествует перегруппировка Смайлса.



$\text{X} = \text{F}, \text{H}, \text{Cl}$

Подробно превращения полифтор-*o*-аминодифениловых эфиров были исследованы на примере соединений **22a–c**, содержащих атом хлора во фторированной части молекулы

Схема 4



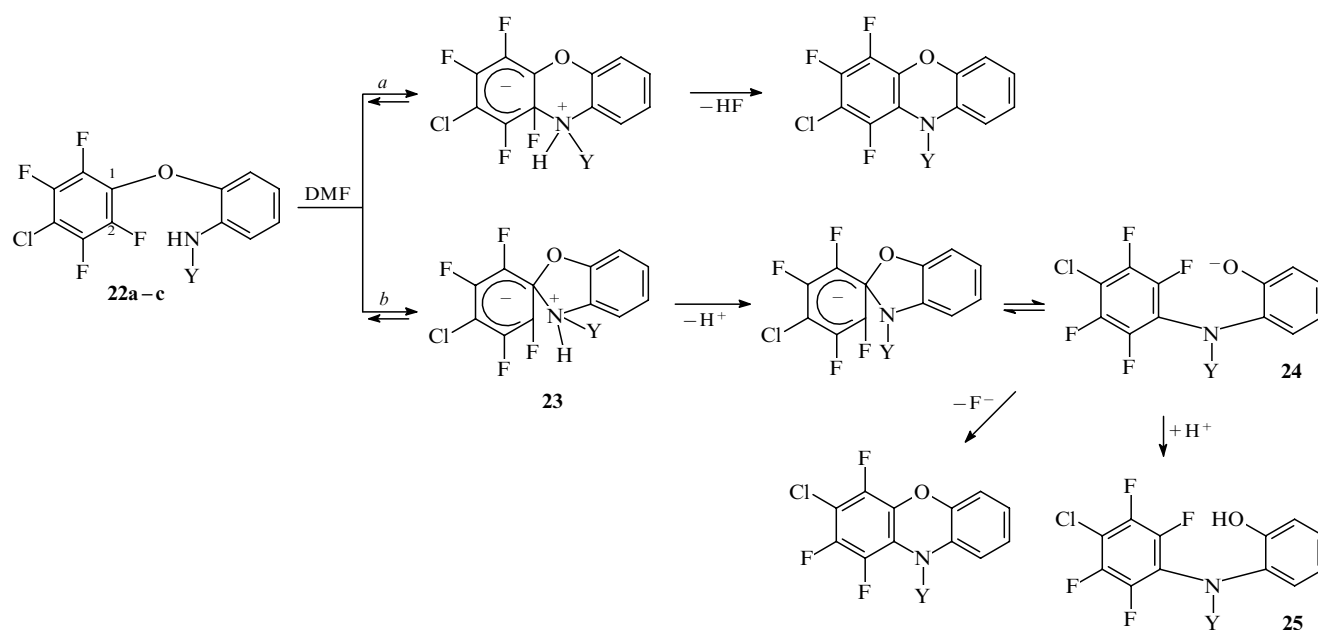
и NHY-группу (Y = H, Me, Ac) — в нефторированной.^{14, 42} Показано, что их кипячение в ДМФА приводит к циклизации в феноксазины за счет реакции внутримолекулярного нуклеофильного замещения орто-атома фтора. *N*-Алкилзамещенный эфир **22b** реагирует быстрее, а *N*-ацетильное производное **22c** существенно медленнее, чем соединение **22a**, содержащее NH₂-группу (схема 4).

Структура образующихся феноксазинов указывает на два направления реакции (схема 5): нуклеофильная циклизация за счет атаки атома азота по положению 2 с последующим отщеплением фторид-иона (путь *a*) и циклизация с предшествующей перегруппировкой Смайлса (путь *b*). Второе направление представляется более предпочтительным, поскольку включает атаку нуклеофила по наиболее электрофильному атому углерода C(1) в пара-положении к атому хлора, что согласуется с правилами ориентации в полифторароматическом ряду.^{43, 44}

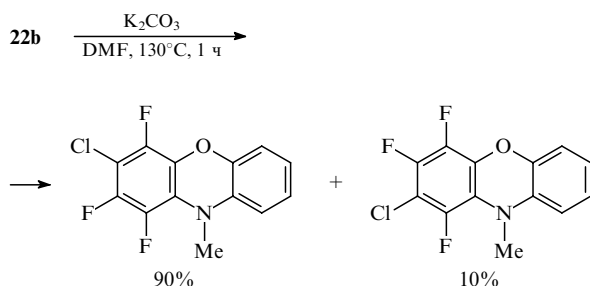
Направление реакции определяется характером группы NHY. В случае эфира **22c**, молекула которого содержит сравнительно малонуклеофильную ацетиламиногруппу, реакция протекает нацело по пути (*b*). Циклизация дифениловых эфиров **22a, b** осуществляется преимущественно за счет замещения атома фтора в положении 2 фторированного кольца, без перегруппировки Смайлса. Такое изменение направления реакции в случае соединений, содержащих более нуклеофильные реакционные центры (NH₂- и MeNH-группы) вызвано, на наш взгляд, затруднением протекания второй стадии процесса (*b*), а именно, депротонирования спирокомплекса **23**. Необходимым условием реализации направления (*a*) является обратимость стадии образования последнего.

Как уже упоминалось в предыдущем разделе, в литературе описаны примеры перегруппировки Смайлса с депротонированием спирокомплекса в качестве лимитирующей стадии. Показано, что такие процессы подвержены общему

Схема 5



основному катализу.^{26–28} В соответствии с этим введение поташа в реакцию эфира **22b** направляет процесс преимущественно по пути (b).



Единственным аргументом в пользу осуществления перегруппировки Смайла в случае эфиров **22a–c** является строение образующихся из них производных феноксазина. Соответствующие *o*-гидроксидиариламины **25** — продукты перегруппировки — не были обнаружены в реакционных смесях. Можно было полагать, что введение в пара-положение фторированного ароматического кольца молекулы дифенилового эфира дополнительной электроноакцепторной группы, повышающей электрофильность реакционного центра 1 по сравнению с центром 2, позволит снизить температуру реакции и остановить процесс на стадии перегруппировки. Действительно, нагревание в ДМФА эфиров типа **26**, содержащих сильный акцептор в пара-положении к атому кислорода, привело к получению изомерных *o*-гидроксидиариламинов **27**. Анализ спектров ЯМР ¹⁹F реакционных смесей показал, что перегруппировка является единственным типом превращения.^{45, 46}

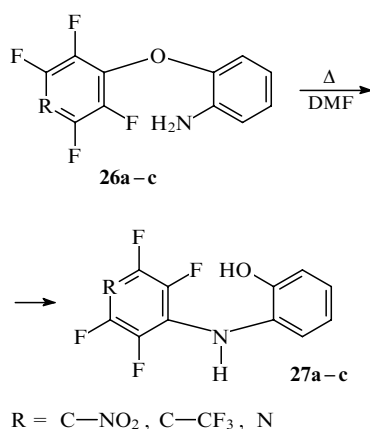


Таблица 2. Константы скорости перегруппировки *o*-аминодиариловых эфиров 4-RC₆F₄OC₆H₄NH₂-2' (**26a–c**) в ДМФА

Соединение 26 (R)	Температура, °C	Константа скорости реакции ($k \cdot 10^4$), с ⁻¹
26a (C—NO ₂)	60	2.17
	70	3.93
	80	7.59
	90	12.20
26b (C—CF ₃)	90	0.12
	100	0.21
	110	0.53
	120	1.03
26c (N)	70	0.82
	80	1.66
	90	3.34
	100	7.21

Таблица 3. Константы скорости перегруппировки *o*-аминодиариловых эфиров 4-RC₆F₄OC₆H₄NH₂-2' (**26a–c**) в ДМФА — H₂O (80 : 20)

Соединение 26 (R)	Температура, °C	$k \cdot 10^4$, с ⁻¹	$\frac{k_{\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{DMF}}}$
26a (C—NO ₂)	60	11.8	5.4
26b (C—CF ₃)	100	0.15	0.7
26c (N)	70	1.01	1.2

Это дало возможность измерить скорость превращения эфиров **26** при выдерживании в ДМФА в температурном интервале 60–120°C и оценить таким образом их относительную способность к перегруппировке Смайла. Константы скорости реакции, рассчитанные по уравнению первого порядка,

$$k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{c_0}{c} \right) = \frac{1}{t} \ln \left(1 + \frac{H_a}{H_e} \right),$$

где t — время, H_a — интегральная интенсивность сигналов атомов F(3) и F(5) (или F(2) и F(6)) в спектре ЯМР ¹⁹F амина **27**, H_e — интегральная интенсивность сигналов атомов F(6) и F(5) (или F(2) и F(6)) в спектре ЯМР ¹⁹F эфира **26** (табл. 2).

Активирующий эффект группы R при перегруппировке эфиров **26** возрастает в ряду (в скобках даны относительные константы скорости при 90°C) C—CF₃ (1) < N (27) < C—NO₂ (100) и соответствует влиянию этих групп на скорость реакции нуклеофильного замещения фтора на аминогруппу в полифторароматических соединениях.^{47, 48}

В работах Роберта с соавт.^{9, 29} отмечалось активирующее действие воды на перегруппировку *o*-аминодифениловых эфиров в апротонных растворителях. В то же время известно, что добавление воды к полярным апротонным растворителям может снижать скорость перегруппировки Смайла.²⁸ Кинетические измерения перегруппировки эфиров **26** в ДМФА, содержащем 20% воды, показали, что ее влияние на скорость превращения определяется характером заместителя R (табл. 3). Для соединений **26a, c** наблюдается катализирующий эффект, который, как и в случае 2-амино-4-метил-2',4'-динитродифенилового эфира,⁹ может быть обусловлен образованием водородных связей с заместителем и вследствие этого повышением его электроноакцепторных свойств. В соответствии с данным предположением скорость перегруппировки эфира **26b**, содержащего в молекуле группу CF₃, в водном ДМФА несколько ниже, чем в абсолютном.⁴⁶

Влияние *N*-заместителей на перегруппировку полифтор-*o*-аминодифениловых эфиров было исследовано на примере производных эфира **26a**.^{14, 42, 48} Для *N*-метилзамещенного эфира **28**, однозначно превращающегося при нагревании в ДМФА в изомерный амин **29**, скорость перегруппировки измерялась аналогично описанному для соединений **26**.

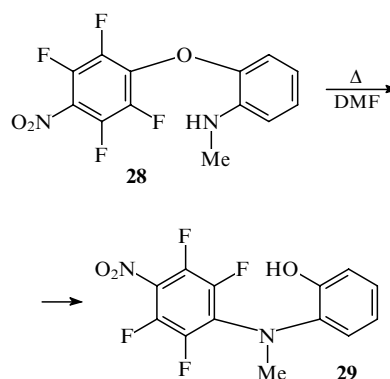
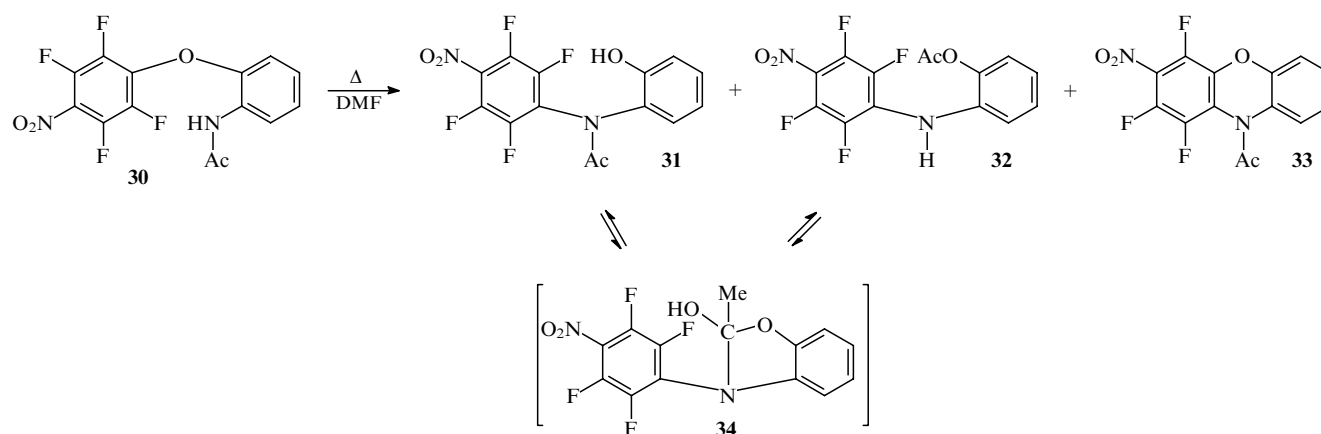


Схема 6



Из *N*-ацетиламинодифенилового эфира **30** нагреванием в ДМФА была получена смесь трех соединений (**31**–**33**). Образование амина **31** указывает на протекание перегруппировки Смайlsa. Наличие в реакционной смеси соединения **32** свидетельствует о том, что она сопровождается миграцией ацетильной группы от атома азота к кислороду.^{49, 50} Аналогичная перегруппировка наблюдалась ранее в нефторированном ряду,^{9, 24, 25} однако амин **31** в отличие от его динитрозамещенного аналога **11** удалось не только зафиксировать в реакционной смеси, но и выделить в индивидуальном виде. Растворение любого из изомерных соединений **31** и **32** в ДМФА приводит к быстрому (за время растворения и снятия спектров ЯМР ¹⁹F) образованию равновесной смеси с соотношением **31** : **32** = 3 : 1. На основании данных⁵¹ можно полагать, что наблюдаемая при этом миграция ацетильной группы от атома N к атому O осуществляется через циклическую структуру **34** (схема 6).

Очень интересным является тот факт, что нагревание диариламина **31** в ДМФА в условиях превращения эфира **30** не приводит к феноксазину **33**. Наличие последнего в реакционной смеси, полученной из эфира **30**, обусловлено, по всей вероятности, циклизацией промежуточно образующегося фенокси-аниона типа **24** (см. схему 5).

Перегруппировка Смайlsa предшествует образованию соединений **32** и **33**. Это дает возможность оценить ее скорость путем исследования кинетики распада исходного эфира **30**. Степень его превращения определялась по изменению интегральной интенсивности сигналов атомов фтора в спектре ЯМР ¹⁹F во времени. Константу скорости рассчитывали по уравнению первого порядка

$$k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{c_0}{c} \right) = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{H_0}{H} \right),$$

где *t* — время, *H*₀ — начальная интегральная интенсивность сигналов атомов F(3) и F(5) (или F(2) и F(6)) в спектре ЯМР ¹⁹F исходного эфира **30**, *H* — интегральная интенсивность сигналов тех же атомов в спектре ЯМР ¹⁹F в момент времени *t*.

Таблица 4. Константы скорости перегруппировки диариловых эфиров 4-NO₂C₆F₄OC₆H₄NHY-2' в ДМФА при 90°C (см.¹⁴)

Соединение	Группа NHY	Константа скорости реакции (<i>k</i> · 10 ⁴), с ⁻¹
26a	NH ₂	12.2
28	NHMe	7.40
30	NHAc	1.32

Найденные величины констант скорости перегруппировки соединений **28** и **30** и эфира **26a** при температуре 90°C приведены в табл. 4.¹⁴

Таким образом, как *N*-метилзамещенный эфир **28**, так и *N*-ацетильное производное **30** перегруппировываются в среде ДМФА медленнее, чем соединение **26a**, содержащее в молекуле свободную аминогруппу. Наблюдаемый эффект *N*-замещения может быть интерпретирован в рамках механизма, предложенного на схеме 4, и согласуется с высказанным выше предположением о том, что варьирование заместителя приводит к изменению стадии, определяющей скорость перегруппировки Смайlsa. Если в случае *N*-ацетилзамещенного соединения **30** лимитирующей стадией реакции в нейтральной среде является, по всей вероятности, образование цвиттер-ионного комплекса типа **23**, то для соединения **28**, содержащего более нуклеофильную *N*-метиламиногруппу, скорость процесса может определяться его депротонированием²⁸ и в том, и в другом случае введение в сферу реакции основания должно оказывать активирующий эффект. Действительно, превращение эфиров **28** и **30** в присутствии поташа протекает при температуре ниже комнатной. Перегруппировка эфира **26a** осуществляется, по-видимому, по промежуточному варианту.

Таким образом, использование полифторароматических модельных систем в сочетании с методом спектроскопии ЯМР ¹⁹F позволило значительно расширить возможности изучения перегруппировки Смайlsa *o*-аминодифениловых эфиров и получить первичные кинетические данные о влиянии природы реагентов на скорость реакции. Дальнейшее развитие работ в этом направлении не только может внести существенный вклад в область исследований перегруппировки Смайlsa, но и, несомненно, будет способствовать практическому использованию реакций полифторароматических соединений с бифункциональными нуклеофилами в синтезе разнообразных фторзамещенных гетероароматических систем.

Литература

1. J.F.Bunett, R.E.Zahler. *Chem. Rev.*, **49**, 362 (1951)
2. W.E.Truce, E.M.Kreider, W.W.Brand. *Org. React.*, **18**, 99 (1970)
3. T.S.Stevens, H.C.Rains. *Selected Molecular Rearrangements*. W.Clows, London, Beccles, Colchester, 1973. P.119
4. A.A.Levi, L.A.Warren, S.Smiles. *J. Chem. Soc.*, 3264 (1931)
5. В.Н.Князев, В.Н.Дрозд, Т.Я.Можаяева. *Журн. орг. химии*, **15**, 1107 (1979)
6. В.Н.Князев, В.Н.Дрозд. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (4), 43 (1983)
7. В.Н.Князев, В.Н.Дрозд. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (4), 92 (1990)

8. E.Buncel, M.R.Crampton, M.J.Strauss, F.Terrier. *Electron Deficient Aromatic and Heteroaromatic-base Interactions*. Elsevier, Amsterdam, 1984
9. K.C.Roberts, C.G.M.de Worms. *J. Chem. Soc.*, 727 (1934)
10. M.Ionescu, H.Mantsch. In *Advances in Heterocyclic Chemistry. V.8*. (Eds A.R.Katritzsky, A.J.Boulton). Academic Press, New York; London, 1968. P.83
11. В.Н.Дрозд. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **21**, 266 (1976)
12. G.E.Bonvicino, L.H.Yogodzinski, R.A.Hardy, Jr. *J. Org. Chem.*, **27**, 4272 (1962)
13. M.F.Grundon, W.L.Matier. *J. Chem. Soc. (B)*, 266 (1966)
14. T.N.Gerasimova, E.F.Kolchina. *J. Fluorine Chem.*, **66**, 69 (1994)
15. F.Ullmann, S.M.Sane. *Ber.*, **44**, 3730 (1911)
16. B.Boothroyd, E.R.Clark. *J. Chem. Soc.*, 1499 (1953)
17. B.Boothroyd, E.R.Clark. *J. Chem. Soc.*, 1504 (1953)
18. H.Musso. *Chem. Ber.*, **96**, 1927 (1963)
19. H.J.Shine, S.Wu. *J. Org. Chem.*, **44**, 3310 (1979)
20. В.Н.Князев, В.Н.Дрозд, Т.Я.Можаяева. *Журн. орг. химии*, **16**, 876 (1980)
21. O.L.Brady, C.Waller. *J. Chem. Soc.*, 1218 (1930)
22. G.E.Bonvicino, L.H.Yogodzinski, R.A.Hardy, Jr. *J. Org. Chem.*, **26**, 2797 (1961)
23. K.C.Roberts, C.G.M.de Worms. *J. Chem. Soc.*, 1309 (1935)
24. J.Skarzewski, Z.Skrowaczewska. *Tetrahedron*, **32**, 1221 (1976)
25. K.C.Roberts, H.B.Clark. *J. Chem. Soc.*, 1312 (1935)
26. K.Bowden, P.R.Williams. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 215 (1991)
27. A.C.Knipe, J.Lound-Keast, N.Sridhar. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1885 (1984)
28. A.C.Knipe, N.Sridhar, J.Lound-Keast. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1893 (1984)
29. K.C.Roberts, C.G.M.de Worms, H.B.Clark. *J. Chem. Soc.*, 196 (1935)
30. K.C.Roberts, J.A.Rhys. *J. Chem. Soc.*, 39 (1937)
31. T.Harayama, K.Okada, S.Sekiguchi, K.Matsui. *J. Heterocycl. Chem.*, **7**, 981 (1970)
32. Пат. 3850931 США; *Chem. Abstr.*, **82**, 140165 (1975)
33. R.Budziarek. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1427 (1968)
34. O.R.Rodig, R.E.Collier, R.K.Schatzler. *J. Org. Chem.*, **29**, 2652 (1964)
35. D.M.Schmidt, G.E.Bonvicino. *J. Org. Chem.*, **49**, 1664 (1984)
36. E.A.Nodiff, M.Hausman. *J. Org. Chem.*, **29**, 2453 (1964)
37. R.R.Gupta, M.Kumar. In *Bioactive Molecules. V.4*. (Ed. R.R.Gupta). Elseviers, Amsterdam; Oxford; New York; Tokyo, 1988. P.19
38. Г.Г.Якобсон, Г.Г.Фурин, Л.С.Кобрина, Н.Н.Ворожцов мл. *Журн. общ. химии*, **37**, 1285 (1967)
39. А.Е.Бородин, Б.Ф.Маличенко. *Докл. АН УССР, Сер. Б*, 710 (1978)
40. Т.В.Михалина, Е.Ф.Колчина, Т.Н.Герасимова, Е.П.Фокин. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (1), 113 (1984)
41. Е.Ф.Колчина, И.Ю.Каргаполова, Т.Н.Герасимова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1855 (1986)
42. Е.Ф.Колчина, Т.Н.Герасимова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1101 (1993)
43. L.S.Kobrina. *Fluorine Chem. Rev.*, **7**, 1 (1974)
44. R.D.Chambers, D.Close, D.Lyn, H.Williams. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 778 (1980)
45. Т.Н.Герасимова, Е.Ф.Колчина, И.Ю.Каргаполова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2814 (1987)
46. Е.Ф.Колчина, Т.Н.Герасимова. *J. Fluorine Chem.*, **41**, 345 (1988)
47. R.D.Chambers, P.A.Martin, J.S.Waterhouse, D.L.Williams, V.Anderson. *J. Fluorine Chem.*, **20**, 507 (1982)
48. В.В.Бардин, О.Н.Логинова, Г.Г.Фурин. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (1), 77 (1988)
49. Е.Ф.Колчина, Т.Н.Герасимова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 850 (1990)
50. Е.Ф.Колчина, Т.Н.Герасимова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 846 (1990)
51. Л.В.Павлова, Ф.Ю.Рачинский. *Успехи химии*, **37**, 1369 (1968)

THE SMILES REARRANGEMENT IN THE O-AMINODIPHENYL ETHERS SERIES

T.N.Gerasimova, E.F.Kolchina

*Institute of Organic Chemistry, Siberian Division of the Russian Academy of Sciences
9, Prosp. Lavrent'eva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(3832)35-4752*

This review summarizes the data on the Smiles rearrangement in the series of *o*-aminodiphenyl ethers including the results of polyfluorinated derivatives. Particular attention is focused on the influence of the substrates structures on their reactivity.

Bibliography — 51 references.

Received 12th December 1994