

А. С. ГУДКОВА, К. У. УТЕНИЯЗОВ, С. Г. ЗАВГОРОДНИЙ,
академик О. А. РЕУТОВ

**СИНТЕЗ И ДЕЗАМИНИРОВАНИЕ
ГИДРОХЛОРИДОВ 1-ХЛОРМЕТИЛЦИКЛОГЕКСИЛАМИНА
И 1-ХЛОР-1-АМИНОМЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА**

Ранее было установлено ⁽¹⁾, что дезаминирование азотистой кислотой некоторых 2-галогеналкиламинов-1 сопровождается нуклеофильной перегруппировкой с 1,2-миграцией галогена. Интересно было проследить влияние алициклического остатка на ход дезаминирования, так как появляется возможность протекания перегруппировки Демьянова. В качестве объектов исследования были избраны гидрохлориды 1-хлорметилциклогексил-

Таблица 1

Дезаминирование гидрохлоридов 1-хлорметилциклогексил-1-аминометилциклогексана

Тип перегруппировки	Тип реакции	Продукты реакции	Выход, %
Гидрохлорид 1-хлорметилциклогексил-1-аминометилциклогексана			
Без перегруппировки	S_N	1-Хлорметилциклогексанол	58,0
	E	1-Хлор-1-хлорметилциклогексан	11,0
1,2-Миграция хлора и перегруппировка Демьянова		1-Хлорметилциклогексен	15,5
		Хлорметиленициклогексан	15,5
		1-Циклогексенилкарбинол	Следы
		Циклогептанон	»
		1,1-Дихлорциклогептан	»
Гидрохлорид 1-хлор-1-аминометилциклогексана			
Перегруппировка Демьянова	S_N	Циклогептанон	13,0
	E	1,1-Дихлорциклогептан	3,5
1,2-Миграция хлора		1-Хлорциклогептен	5,5
	S_N	1-Хлорметилциклогексанол	43,0
	E	1-Хлор-1-хлорметилциклогексан	11,5
		1-Хлорметилциклогексен	17,5
Без перегруппировки		Хлорметиленициклогексан	3,0
		1-Циклогексенилкарбинол	Следы
	S_N	1-Хлор-1-оксиметилциклогексан	Следы
	Фрагментация	Циклогексанон	3,0
		1-Хлорциклогексен	Следы
		1,1-Дихлорциклогексан	»

амина и 1-хлор-1-аминометилциклогексана. Первый получен по ранее разработанному методу ⁽²⁾ из 1-азаспиро-(2,5)-октана, а второй синтезирован впервые восстановлением амида α -хлорциклогексанкарбоновой кислоты. Чистота полученных соединений контролировалась с помощью и.к. и п.м.р. спектроскопии. Дезаминирование осуществлялось азотистой кислотой в среде разбавленной хлористоводородной кислоты при 50°. Качественный и количественный состав реакционных смесей, установленный методом г.ж.х., представлен в табл. 1.

Очевидно, что стабилизация хлорметилциклогексил-катиона практически полностью осуществляется путем взаимодействия с присутствующими

нуклеофилами и элиминирования протона, в то время как для 1-хлорциклогексилметил-катиона характерно превращение в более стабильные вторичные или третичные карбониевые ионы (перегруппировка Демьянова или 1,2-миграция хлора соответственно). При анализе полученных данных можно отметить следующие особенности: характер процессов стабилизации в основном определяется термодинамической устойчивостью образующегося карбкатиона; при наличии конкурирующих процессов доминируют перегруппировки с 1,2-миграцией хлора по сравнению с процессами расширения цикла.

Ряд эталонов для анализа г.л.х. был получен по известным методикам: 1-хлорциклогексен⁽³⁾, 1,1-дихлорциклопента и 1-хлорциклопентен⁽⁴⁾, 1-хлор-1-хлорметилциклогексан⁽⁵⁾ и 1-хлорметиленициклогексан⁽⁶⁾. Остальные соединения синтезированы по видоизмененным методикам.

1-Хлорметилциклогексен. а) Этиловый эфир α -бромциклогексанкарбоновой кислоты получен из абс. этанола бромангидрида α -бромциклогексанкарбоновой кислоты⁽⁷⁾. Выход 44 г (93%). Т. кип. 120–122°/22 мм; n_D^{24} 1,4828. Лит. данные⁽⁸⁾: т. кип. 111–115°/17 мм; n_D^{25} 1,4816.

б) Этиловый эфир циклогексен-1-карбоновой кислоты получен дегидрохлорированием этилового эфира α -бромциклогексанкарбоновой кислоты нагреванием с пиридином. Выход 73%. Т. кип. 105–106°/18 мм; n_D^{24} 1,4693. Лит. данные⁽⁹⁾: т. кип. 109°/35 мм; n_D 1,4695; т. кип. 104–111°/25 мм⁽¹⁰⁾.

в) 1-Оксиметилциклогексен получен восстановлением циклогексен-1-карбоновой кислоты литийалюминийгидридом в эфире. Выход 4,2 г (83%). Т. кип. 95–97°/20 мм; n_D^{25} 1,4845. Лит. данные⁽¹¹⁾: т. кип. 98°/27 мм; n_D^{25} 1,4905.

г) 1-Хлорметилциклогексен получен взаимодействием 1-оксиметилциклогексена с *n*-толуолсульфохлоридом в диметилформамиде в присутствии симм.-коллидина и LiCl. Выход 30%. Т. кип. 74–79°/32 мм; n_D^{25} 1,4902. Лит. данные⁽⁵⁾: т. кип. 78°/32 мм; n_D^{25} 1,4912 и т. кип. 72–75°/32 мм; n_D^{25} 1,4893.

1-Хлорметилциклогексанол. а) 1-Оксидциклогексилметилмеркурхлорид получен из метиленициклогексана и ацетата ртути в водном ацетоне с последующей обработкой реакционной смеси водным раствором NaCl. Т. пл. 106–107° (этилацетат). Выход 81%.

Найдено %: С 24,38; Н 3,84
C₇H₁₃OClHg. Вычислено %: С 24,07; Н 3,84

б) 1-Хлорметилциклогексанол получен галодемеркурированием 1-оксидциклогексилметилмеркурхлорида эквимолекулярным количеством хлора в абс. CCl₄. Выход 1,5 г (40,5%). Т. кип. 85–90°/14 мм; т. пл. 70–72° (пента). Лит. данные⁽¹²⁾: т. пл. 72°.

1-Хлор-1-оксиметилциклогексанол получен восстановлением хлорангидрида α -хлорциклогексанкарбоновой кислоты гидридом алюминия в эфире. Строение полученного соединения подтверждалось с помощью и.к. спектров и спектров п.м.р.

Гидрохлорид 1-хлор-1-аминометилциклогексана. а) Амид α -хлорциклогексанкарбоновой кислоты получен из хлорангидрида α -хлорциклогексанкарбоновой кислоты и конц. раствора аммиака⁽¹⁴⁾. Выход 95%. Т. пл. 116–117°. Лит. данные⁽¹⁴⁾: т. пл. 117–118° (водн. метанол).

в) Гидрохлорид 1-хлор-1-аминометилциклогексана получен восстановлением амида α -хлорциклогексанкарбоновой кислоты гидридом алюминия. Выход 75,5%. Т. пл. 234–236°/разл. 172–173°.

Найдено %: С 45,66; Н 8,55; Cl 37,61
C₇H₁₅NCl₂. Вычислено %: С 45,66; Н 8,23; Cl 38,51

Спектр и.м.р.: δ 1,30 (6H, мультиплет, H-цикла), δ 3,04 (2H квадруплет, CH₂N), δ 7,22 (3H, уширенный сигнал, NH₃). В и.-к. спектре отсутствуют полосы поглощения гидроксильной группы и кратных связей.

Деаминарование гидрохлоридов 1-хлорметилциклогексиламина и 1-хлор-1-аминометилциклогексапа. В двугорлую колбу на 50 мл, снабженную обратным холодильником, помещали 1,0 г гидрохлорида одного из указанных аминов и 7 мл дистиллированной воды. К раствору при 50° прибавляли 0,44 мл конц. HCl и 0,35 г нитрита натрия. Через 3 часа продукты реакции экстрагировали 20 мл эфира, водный слой насыщали хлористым натрием и дважды экстрагировали по 20 мл эфира. Экстракты сушили над прокаленным сульфатом магния, упаривали до объема 1 мл и подвергали анализу г.ж.х.

Анализ г.ж.х. реакционных смесей осуществляли на хроматографе ЛХМ 8М. Детектор — пламенно-ионизационный. Размеры стеклянной колонки 240 × 0,3 см. Носитель — целит (80—100 меш), жидкая фаза — ПЭГ 20000 (5%). Температура колонки 100°, давление азота 0,8 атм., скорость 45—50 мл/мин.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
14 XI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- О. А. Реутов, А. С. Гудкова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1222; ДАН, 194, 335 (1970); 203, 106, 354 (1972).² О. А. Реутов, А. С. Гудкова и др., ДАН, 201, 1369 (1971).³ А. Е. Favorsky, W. Boshowsky, Ann., 390, 122 (1912).⁴ А. Е. Фаворский, Н. А. Доминц, ЖОХ, 6, 727 (1936).⁵ R. T. Arnold, W. W. Lee, J. Am. Chem. Soc., 75, 5796 (1953).⁶ A. Domow, A. Müller, Ber., 93, 41 (1960).⁷ R. B. Wagner, J. A. Moore, J. Am. Chem. Soc., 72, 974 (1950).⁸ J. Jouquer, C. Weidmann-Hattier, A. Monquet, Bull. Soc. chim. France, 1958, 678.⁹ Sukh Der, J. Ind. Chem. Soc., 33, 769 (1956).¹⁰ B. Lithgoe, S. Trippett, J. C. Watkins, J. Chem. Soc., 1956, 4060.¹¹ A. Dreiding, J. Hartmann, J. Am. Chem. Soc., 75, 939 (1953).¹² C. Altona, H. Hageman, E. Haringa, Rec., 88, 43 (1969).¹³ H. Wieland, S. Schapiro, H. Metzger, Ann., 513, 103 (1934).¹⁴ Ch. Price, M. Schweircz, J. Am. Chem. Soc., 62, 2891 (1940).