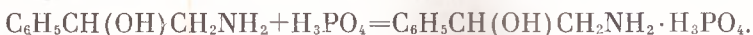


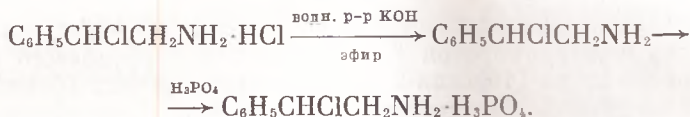
А. С. ГУДКОВА, Н. А. НАРЫШКОВА, академик О. А. РЕУТОВ

ДЕЗАМИНИРОВАНИЕ
ФОСФАТА 1-АМИНО-2-ХЛОР-2-ФЕНИЛЭТАНА

Фосфаты 2-амино-1-фенил-1-этанола и 1-амино-2-хлор-2-фенилэтана не известны в литературе. Фосфорнокислая соль аминоспирта получена при нейтрализации 2-амино-1-фенил-1-этанола фосфорной кислотой:



При попытке получить фосфат 1-амино-2-хлор-2-фенилэтана замещением гидроксила на хлор с помощью $SOCl_2$ в фосфате 2-амино-1-фенил-1-этанола была выделена неразделимая смесь гидрохлорида исходного аминоспирта и фосфата 2-амино-1-хлор-1-фенилэтана. В чистом виде фосфат 1-амино-2-хлор-1-фенилэтана удалось получить осторожной нейтрализацией взвеси гидрохлорида 2-амино-1-хлор-1-фенилэтана в эфире с помощью водного раствора щелочи с последующим подкислением эфирного слоя концентрированной фосфорной кислотой:

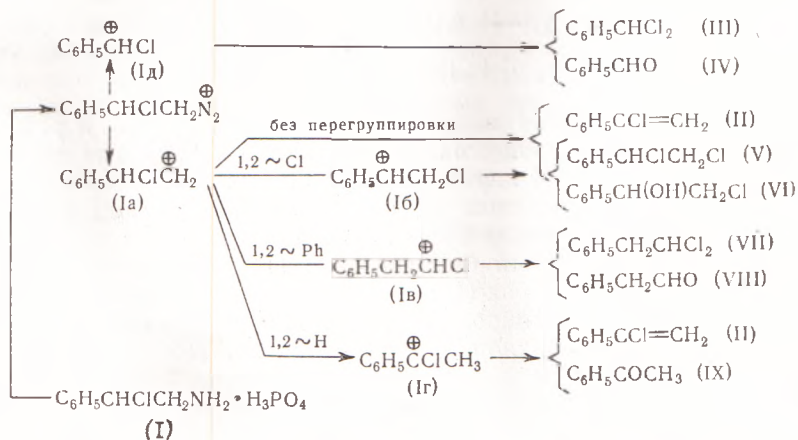


Химическая и изомерная чистота полученного соединения подтверждена с помощью элементного анализа и спектроскопии п.м.р.

В данной работе исследовано дезаминирование фосфата 1-амино-2-хлор-2-фенилэтана (I) в разбавленной фосфорной кислоте при 50° . Количественный и качественный состав продуктов реакции, установленный методом г.ж.х. анализа, представлен в табл. 1, а возможный механизм их образования в схеме 1.

Схема 1

Возможная схема образования продуктов дезаминирования
фосфата 1-амино-2-хлор-2-фенилэтана



Как видно из схемы, не все продукты реакции можно однозначно отнести к определенному типу перегруппировки (см., например, II и V), но эти продукты образуются в незначительных количествах (следы и 3,3 мол. % соответственно). Мы предполагаем, что α -хлорстирол (II) образуется из неперегруппированного карбениевого иона (Ia), а 1,2-дихлор-1-фенилэтан (V) из иона (Iб). Такое гипотетическое отнесение, однако, не влияет на ход наших дальнейших рассуждений об относительной миграционной способности β -заместителей (Cl, Ph и H). Из данных табл. 1 вид-

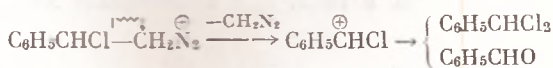
Таблица 1
Состав продуктов дезаминирования фосфата
1-амино-2-хлор-2-фенилэтана

Тип перегруппировки	Тип реакции	Продукты реакции	Выход, мол. %
Без перегруппировки	E фрагм.	II α -хлорстирол	следы
1,2-Миграция хлора	S_N	III хлористый бензилиден	3,1
		IV бензальдегид	2,3
1,2-Миграция фенила	S_N	V 1,2-дихлор-1-фенилэтан	3,3 *
1,2-Миграция гидрид-иона	S_N, E	VI 1-фенил-2-хлор-1-этанол	82,7
	S_N, E	VII 1,1-дихлор-2-фенилэтан	3,3
		VIII фенилуксусный альдегид	2,9
		IX ацетофенон	2,4

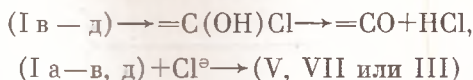
* Отнесение к типу перегруппировки гипотетическое.

но, что в результате дезаминирования соединения (I) образуются в основном продукты перегруппировки промежуточного карбениевого иона (Ia) с 1,2-миграцией хлора (1-фенил-2-хлор-1-этанол), фенила (фенилуксусный альдегид и 1,1-дихлор-2-фенилэтан) и гидрид-иона (ацетофенон), причем по относительной миграционной способности мигранты можно расположить в ряд $Cl \gg Ph > H$.

Согласно литературным аналогиям (1), мы предлагаем вероятную схему образования продуктов фрагментации (бензальдегид и хлористый бензилиден) путем элиминирования молекулы diazometана из diazonиевого катиона:



Образование дихлоридов (III, V, VII) можно, по-видимому, объяснить появлением хлор-аниона в среде при элиминировании молекулы хлористого водорода из молекулы гем-хлоралкананола:



Следовало убедиться, что вещества II—IX образовались в результате необратимых первичных процессов, а не являются продуктами каких-либо вторичных реакций. С этой целью мы изучили их поведение в условиях, близких к исследуемой реакции (дезаминирование фосфата этиламина) и обнаружили, что соединения IV—IX не изменяются в условиях контрольных опытов, хлористый бензилиден (III) частично гидролизуеться в бензальдегид, а α -хлорстирол (II) превращается в продукты осмоления, не наблюдаемые при дезаминировании I. Непонятно было отсутствие в продуктах дезаминирования 2-хлор-2-фенил-1-этанола. Дополнительно было показано, что это вещество в условиях контрольных опытов полностью гидролизуеться в стиролгликоль. То обстоятельство, что гликоль стирола

отсутствовал в продуктах дезаминирования I позволило считать, что при этой реакции не образуется 2-хлор-2-фенил-1-этанол.

Эталонные вещества для анализа г.ж.х. получены по известным методам: α -хлостирол (2), хлористый бензилиден (3), 1-фенил-2-хлор-1-этанол (4), 2-хлор-2-фенил-1-этанол (5), 1,1-дихлор-2-фенилэтан (6), 1,2-дихлор-1-фенилэтан (7), фенилуксусный альдегид (8), гликоль стирола (9). Бензальдегид и ацетофенон — промышленные продукты. Анализ г.ж.х. продуктов дезаминирования осуществляли на хроматографе ЛХМ 8М, ДПИ. Стеклянная колонка 130 см \times 2,5 мм. Твердый носитель — целит (80—100 меш), жидкая фаза — трисцианоэтоксипропан (5%). Температура колонки 100° для соединений II—IV, VII—IX с повышением температуры до 135° для соединений V, VI и гликоля стирола. Скорость азота 45—50 мл/мин. Спектры п.м.р. снимали на приборе «Вариан Т-60» в CF_3COOH с ГМДС в качестве внутреннего эталона.

2-Амино-1-фенил-1-этанол фосфат получен из эквимолярных количеств 2-амино-1-фенил-1-этанола (10) и фосфорной кислоты. Выход 80% от теории. Т. пл. 232—234°.

Найдено %: С 41,58; Н 6,09; Р 13,47

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$. Вычислено %: С 40,85; Н 6,01; Р 13,47

Спектр п.м.р. (δ): 3,50 м. (2Н, CH_2); 5,15 т. (1Н, СН) и 7,15 (5Н, C_6H_5).

1-Амино-2-хлор-2-фенилэтан фосфат. Взвесь 8,5 г (44 ммол.) гидрохлорида 1-амино-2-хлор-2-фенилэтана (11) в 200 мл эфира обрабатывали при охлаждении (холодной водой) раствором 2,46 г (44 ммол.) едкого кали в 25 мл воды. Водный слой отделяли и экстрагировали эфиром. К объединенным эфирным вытяжкам при перемешивании и охлаждении ледяной водой прибавляли по каплям раствор 85% H_3PO_4 в 20 мл эфира до прекращения выпадения осадка (\approx 3 мл, 5,1 г, 44 ммол.). Осадок отфильтровали и промыли эфиром. Выход 80%. Т. пл. 136°.

Найдено %: С 37,54; Н 5,10; Р 12,04; Cl 13,82

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ClN} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$. Вычислено %: С 37,88; Н 5,18; Р 12,21; Cl 13,98

Спектр п.м.р. (δ): 3,62 м. (2Н, CH_2); 5,13 т. (1Н, СН) и 7,12 с. (5Н, C_6H_5).

Методика дезаминирования. 1 г (4 ммол.) фосфата 1-амино-2-хлор-2-фенилэтана в 9 мл дистиллированной воды и 0,274 мл (0,46 г, 4 ммоль) 85% фосфорной кислоты доводили до 50°. Прибавляли по каплям раствор 0,276 г (4 ммол.) нитрита натрия в 2 мл воды. Смесь выдерживали 2—3 час при 50°, экстрагировали 10 мл CHCl_3 , водный слой насыщали КСl и еще 2 раза экстрагировали по 10 мл CHCl_3 . Объединенные экстракты сушили прокаленным сульфатом магния, упаривали в вакууме до объема 2—3 мл и подвергали анализу г.ж.х.

Методика контрольных опытов. 1 г (7 ммол.) фосфата этиламина, 2—3 ммол. испытуемого вещества, 0,5 мл (0,81 г, 7 ммол) 85% H_3PO_4 в 9 мл дистиллированной воды доводили до 50° и к полученному раствору прибавляли по каплям раствор 0,48 г (7 ммол.) нитрита натрия в 2 мл дистиллированной воды. Смесь выдерживали 2,5 час. при 50°, экстрагировали 10 мл CHCl_3 , водный слой насыщали КСl и еще дважды экстрагировали по 10 мл CHCl_3 . Объединенные экстракты сушили сульфатом магния, упаривали в вакууме до объема 2—3 мл и подвергали анализу г.ж.х.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 M. Favre, D. Gravel, *Canad. J. Chem. Soc.*, v. 41, 1452 (1963). 2 W. E. Emorson, E. P. Agnew, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 67, 518 (1945). 3 A. Asinger, P. Lock, *Monatsh.*, v. 62, 331 (1933). 4 W. Hanby, H. Rydon, *J. Chem. Soc.*, v. 1946, 114. 5 J. Clark, M. Pugluse, *J. Org. Chem.*, v. 24, 1088 (1959). 6 K. Auness, G. Keil, *Chem. Ber.*, v. 36, 3902 (1903). 7 S. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 88, 1115 (1966). 8 Herozo Noboi, Chinahi Kimura, *J. Chem. Soc. Japan*, v. 52, 332 (1949). 9 E. P. Kohler, M. Tishler et al., *J. Am. Chem. Soc.*, v. 61, 1057 (1939). 10 N. Adityachandhury, N. Chatterje, *J. Ind. Chem. Soc.*, v. 36, 585 (1959). 11 Нисимура Харуки, Такамацу Хидэдзи, *J. Pharmac. Soc. Japan*, v. 84, 797 (1964).