

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ

XIV*. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ЦИКЛОАЛКАНЗАМЕЩЕННЫХ
 АРИЛАЛКИЛАМИНОВ

А. А. АГЕКЯН, Л. Ш. ПИРДЖАНОВ и Э. А. МАРКАРЯН

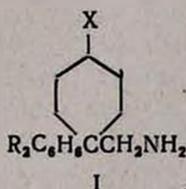
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна,
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 III 1978

Исследована реакция восстановления нитрила 1-(3',4'-диметоксифенил)циклогексанон-4-1-карбоновой кислоты гидразингидратом в присутствии Ni/Re, алюмогидридом лития и боргидридом натрия.

Библ. ссылок 6.

В синтезе ряда производных изохинолина со спироциклоалканильными заместителями [1] в качестве исходных обычно применяются амины структуры I (X=H).



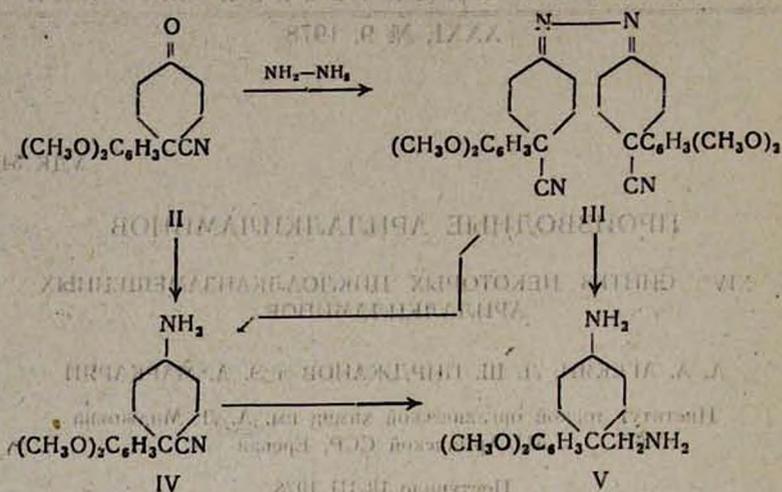
X=H, X=OH а. R=OCH₃ б. R=H

Для синтеза структур, содержащих гидроксильную функцию в спироциклоалкановом кольце, необходим амин строения I (X=OH). Так же, как и в предыдущих работах [2], в качестве исходного компонента нами использован соответствующий нитрил—нитрил 1-(3',4'-диметоксифенил)циклогексанон-4-1-карбоновой кислоты (II) [3].

С целью одновременного восстановления кето- и нитрильной групп II использован гидразингидрат в присутствии скелетного никеля [4].

Однако наши исследования показали, что вместо ожидаемого аминоспирта I получаются аминонитрил IV и диамин V.

* Сообщение XIII см. Э. А. Маркарян, Г. К. Айрапетян, О. М. Авакян, А. С. Цатинян, Х.-фарм. ж. (1977), в печати.



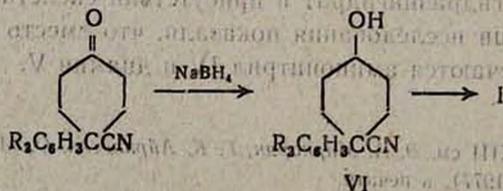
Установлено, что эта реакция идет через образование азина III, который выделен при восстановлении II гидразингидратом в присутствии Ni/Re при 30—40°. Последний получен также нагреванием кетонитрила II с гидразингидратом без катализатора. В ИК спектре III наблюдаются полосы поглощения, соответствующие C=N и C≡N связям

При восстановлении III гидразингидратом в присутствии Ni/Re при 50° происходит расщепление N-N связи [5] и образование аминонитрила IV, в ИК спектре которого наблюдаются полосы поглощения при 2240, 3300 и 3900 cm^{-1} , соответствующие C≡N и NH₂ группам. Дальнейшее восстановление при 60—65° приводит к диамину V, в ИК спектре которого уже отсутствует поглощение при 2240 cm^{-1} . Дيامин V получен также восстановлением IV алюмогидридом лития. Восстановление III АГЛ не приводит к изменению исходного продукта.

Аналогичные результаты получены при проведении реакции в присутствии никеля на окиси хрома.

Попытка восстановить исходный кетонитрил одностадийно алюмогидридом лития также не дала желаемых результатов. Она приводит к трудноразделимой смеси продуктов [6].

Получить аминоспирт I нам удалось лишь восстановлением кетогруппы в II до спиртовой боргидридом натрия с последующим восстановлением циангруппы в аминогруппу как алюмогидридом лития, так и гидразингидратом.



а. R=OCH₃, б. R=H

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на UR-20 в вазелиновом масле. Хроматография осуществлена на силуфол, подвижная фаза—бутанол—уксусная кислота—вода, 5 : 3 : 3, проявитель—пары йода.

Азин 4-циан(3',4'-диметоксифенил)циклогексанола (III). Смесь 5 г (0,019 моля) II, 20 мл гидразингидрата в 50 мл этанола кипятят 10 час. После отгонки спирта остаток растворяют в 50 мл бензола, промывают 15 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 1), 30 мл воды, сушат над сернокислым натрием и отгоняют растворитель. Выход 4,2 г (82,4%), т. пл. 184° (из бензола), R_f 0,40. Найдено %: С 70,05; Н 6,80; N 10,95. $C_{30}H_{34}O_4N_4$. Вычислено %: С 70,10; Н 6,65; N 10,98. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2240 (C \equiv N); 1665 (C=N).

Нитрил 4-амино-1-(3',4'-диметоксифенил)циклогексан-1-карбоновой кислоты (IV). К смеси 10 г (0,038 моля) II в 100 мл этанола и 2 г скелетного никеля при энергичном перемешивании прибавляют 250 мл гидразингидрата, поддерживая температуру смеси 50°. После прибавления гидразингидрата продолжают перемешивать 2 часа при 50°. Отфильтровывают катализатор, отгоняют спирт, остаток растворяют в бензоле, промывают 50 мл воды, сушат над сернокислым натрием и отгоняют бензол. Выход 7 г (70%), т. пл. 105—106° (из бензола), R_f 0,60. Найдено %: С 69,30; Н 7,45; N 10,60 $C_{15}H_{20}N_2O_2$. Вычислено %: С 69,31; Н 7,72; N 10,75. ИК спектр, cm^{-1} : 2240 (C \equiv N); 3310, 3390 (NH₂). Т. пл. гидрохлорида 249—250° (из спирта).

4-Амино-1-(3',4'-диметоксифенил)-1-аминометилциклогексан (V). А. К 2,4 г (0,06 моля) АГЛ в 100 мл абс. эфира прикапывают 2 г (0,007 моля) IV в 50 мл бензола. Реакционную смесь кипятят 12 час. Разлагают 10—15 мл 5% раствора гидроокиси натрия, фильтруют и отгоняют растворитель. Выход 1,8 г (77,0%), т. пл. 90—92°, R_f 0,50. Найдено %: С 68,25; Н 9,23; N 10,65. $C_{15}H_{24}N_2O_2$. Вычислено %: С 68,15; Н 9,15; N 10,59. ИК спектр, cm^{-1} : 3360, 3410 (NH₂). Т. пл. гидрохлорида 290° (из спирта).

Б. К смеси 5 г (0,019 моля) IV в 100 мл этанола и 2 г скелетного никеля прибавляют 250 мл гидразингидрата при 60—65° и кипятят 5 час. Отфильтровывают катализатор, отгоняют спирт, остаток растворяют в 100 мл эфира, промывают 30 мл воды, сушат над сернокислым натрием и отгоняют растворитель. Выход 3,8 г (75%), т. пл. 90—92°. Константы совпадают с константами V, описанного в А.

Нитрил 4-гидрокси-1-(3',4'-диметоксифенил)циклогексан-1-карбоновой кислоты (VIa). К 10,4 г (0,04 моля) II в 200 мл тетрагидрофурана прибавляют 1,7 г (0,0044 моля) боргидрида натрия в 100 мл этанола, поддерживая температуру смеси 20—25°. После отгонки растворителей к остатку добавляют 50 мл воды и экстрагируют бензолом 3 раза по 50 мл. Промывают водой, сушат над сернокислым натрием и отгоняют растворитель. Выход 8,5 г (81,8%), т. пл. 105—106° (из бензола), R_f 0,66 (силуфол, бензол-ацетон, 1 : 1). Найдено %: С 68,66; Н 7,41; N 5,52.

$C_{15}H_{19}NO_3$. Вычислено %: С 68,94; Н 7,32; N 5,31, ИК спектр, cm^{-1} : 2240 ($C\equiv N$) и 3300—3320 (ОН).

Нитрил 4-гидрокси-1-фенилциклогексан-1-карбоновой кислоты (VI6).
Получают аналогично VIa из IIб. Выход 78,4%, т. пл. 86—88° (из эфира), R_f 0,52 (силуфол, бензол-ацетон, 1:2). Найдено %: С 77,19; Н 7,50; N 6,87. $C_{13}H_{15}NO$. Вычислено %: С 77,57; Н 7,41; N 6,96. ИК спектр, cm^{-1} : 2245 ($C\equiv N$), 3290—3300 (ОН).

4-(3',4'-Диметоксифенил)-4-аминометилциклогексанол (Ia). К 2,7 г (0,072 моля) АГЛ в 100 мл тетрагидрофурана прикапывают 4 г (0,015 моля) оксинитрила VIa в 40 мл тетрагидрофурана и кипятят 18—20 час. Разлагают 15—20 мл 5% раствора едкого натра, отфильтровывают осадок, отгоняют растворитель и перегоняют. Выход 3,1 г (77,5%), т. кип. 170—171°/1 мм, R_f 0,45. Найдено %: С 67,50; Н 9,03; N 5,76. $C_{15}H_{23}NO_3$. Вычислено %: С 67,89; Н 8,73; N 5,27. ИК спектр, cm^{-1} : 3150, 3180 (NH_2) и 3420—3430 (ОН). Т. пл. гидрохлорида 245—246° (из спирта).

Б. К смеси 4 г (0,015 моля) VIa и 2 г скелетного никеля в 100 мл спирта прибавляют 200 мл гидразингидрата при 60° и кипятят 5 час. Отфильтровывают катализатор, отгоняют спирт, остаток растворяют в 50 мл бензола, промывают 20 мл воды, сушат над серноокислым натрием, отгоняют растворитель и перегоняют. Выход 2,9 г (72,5%), т. кип. 170—171°/1 мм. Константы совпадают с константами Ia, описанного в А.

4-Фенил-4-аминометилциклогексанол (I6). Получают аналогично Ia из VIб. Выход 76%, т. кип. 155—156°/1 мм, R_f 0,58. Найдено %: С 76,11; Н 9,32; N 6,81. $C_{13}H_{19}NO$. Вычислено %: С 76,04; Н 9,33; N 6,82. ИК спектр, cm^{-1} : 3600—3620 (ОН) и 3320, 3380 (NH_2). Т. пл. гидрохлорида 727—275°.

ԱՐԻԼԱԼԿԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XIV. ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՐԻԼԱԿԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Ա. ԱՂԵԿՅԱՆ, Լ. Շ. ՊԻՐԶՅԱՆՈՎ և Է. Ա. ՄԱՐԿՅԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 4-ցիան (3',4'-դիմեթօքսիֆենիլ) ցիկլոհեքսանոնի վերականգնումը հիդրազինհիդրատով, լիթիումալյումահիդրիդով և նատրիումի բորհիդրիդով:

ARYLALKYLAMINE DERIVATIVES

XIV. SYNTHESIS OF SOME ARYLALKYLAMINES

A. A. AGHEKIAN, L. Sh. PIRJANOV and E. A. MARKARIAN

The reduction of 4-cyano(3',4'-dimethoxyphenyl)cyclohexanone with hydrazine hydrate, lithium aluminum hydride, and sodium borohydride has been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, Арм. хим. ж., 27, 779 (1974).
2. А. Л. Миджоян, Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, Э. С. Марашян, ХГС, 1971, 637.
3. E. Horning, M. Horning, M. Fish, M. Rutenberg, J. Am. Chem. Soc., 74, 773 (1952).
4. A. Furst, R. Berlo, Sh. Hooton, Chem. Rev., 65, 51 (1965).
5. V. Euvdokimoff, Gazz chim. Ital., 81, 725 (1951).
6. H. Shirai, T. Yashiro, T. Aoyama, Nagoya, Shiritsu Daigaku Yakugakubu Kenku Nempo, 1969, 33; [C. A., 73:98566u (1970)].