УДК 547.422:542

# СИНТЕЗ ЦИКЛОДОДЕКАН И ДЕКАГИДРО-1,4-ЭТАНОНАФТАЛИН ГИДРОКСИАМИНОВ

© 2020 г. О. А. Садыгов\*, Х. М. Алимарданов, Ш. И. Исмаилова, Н. Р. Бабаев

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева Национальной академии наук Азербайджана, 1025, Республика Азербайджан, г. Баку, пр. Ходжалы 30 \*e-mail: omar.sadiqov@gmail.com

> Поступила в редакцию 23 января 2020 г. После доработки 05 марта 2020 г. Принята к публикации 16 марта 2020 г.

Осуществлен двухстадийный синтез 2-аминоциклододекан-1- и смеси изомеров 6- и 3-аминодекагидро-1,4-этанонафталин-5(2)-олов через промежуточную стадию окислительного гидроксибромирования циклододецена и 1,2,3,4,4а,5,6,8а-октагидро-1,4-этанонафталина с участием системы циклоолефин + пероксид водорода + HBr. Установлено, что в первой стадии реакции в результате окисления HBr пероксидом водорода, образующийся в режиме *in situ* интермедиат присоединяется к кратной связи субстрата с образованием соответствующих гидроксибромидов. Замещением во второй стадии рекции атома брома на аминогруппы с участием щелочи получены аминоспирты соответствующей структуры.

**Ключевые слова:** циклододецен, трициклододецен, аминоциклододеканол, бромистоводородная кислота, пероксид водорода, первичные и вторичные амины, аминооктрагидро-1,4-этанонафтол.

DOI: 10.31857/S0514749220060063

Получение полифункциональных  $C_5-C_{12}$  алициклических соединений представляет значительный интерес, что обусловлено широким спектром применения их в нефтехимическом и органическом синтезе. Эти соединения имеют самостоятельное значение, а также являются ценными полупродуктами для получения биологически активных и фармакологических препаратов [1–9], антикоррозионных материалов и антиоксидантов [9, 10].

Важное место среды них занимают аминоспирты и их производные, содержащие в молекуле мостиковые и макроциклические структурные фрагменты [11–14]. Введение в состав гидрофобных макроциклических радикалов гидрофильных амино- и гидроксильных фрагментов способствует существенному изменению их биологической и фармакалогической активности [9, 12]. На их основе разработан ряд синтетических аналогов различных природных биологически активных соединений [3], фармакологических препаратов, обладающих противовирусными и антибактерицидными свойствами [9, 11, 12].

Наиболее распространенным методом получения аминоспиртов различного строения является трансформация оксиранов с участием азотсодержащих соединений [4, 9–15].

Сведения о получении аминоспиртов с макроциклическими и мостиковыми структурными фрагментами в литературе весьма ограничены [16–19]. Основные сведения в этой области относятся, главным образом, к производным гетероциклических соединений [7, 12].

Настоящая статья посвящена получению макро- и полициклических мостиковых аминоспиртов на основе продуктов окислительного гидроксибромирования  $C_{12}$  непредельных циклических углеводородов, в частности, циклододецена и 1,2,3,4,4a,5,6,8a-октагидра-1,4-этанонафталина с участием системы  $H_2O_2$  + HBr.





1 – Циклододецен; 2 – смесь изомеров 1,2,3,4,4а,5,6,8а- (А) и 1,4,4а,5,6,7,8а-октагидро-1,4-этанонафталина (В);
3 – 2-бромциклододекан-1-ол; 4 – смесь изомеров 6-бромдекагидро-1,4-этанонафталин-5-ола и 3-бромдекагидро-1,4-этанонафталин-2-ола.

Ранее нами были рассмотрены результаты исследований по синтезу вицинальных аминоспиртов на основе производных циклогексена и бицикло [2.2.1]гепт-2-ена [16, 20], путем присоединения *in situ* образующихся интермедиатов к их двойной связи, с последующим замещением атома галогена первичными или вторичными аминами.

Продолжая исследования в этом направлении, нами изучено возможность получения аминоспиртов с макро- и полициклическими фрагментами.

В качестве исходного сырья были использованы циклододецен и смесь изомеров 1,2,3,4,4а,5,6,8аоктагидро-1,4- (**A**) и 1,4,4а,5,6,7,8а-октагидро-1,4этананафталина (**B**), полученная частичным гидрированием 1,4,4а,5,6,8а-гексагидро-1,4-этанонафталина на Ni-кизельгуре по методике[21].

Установлено, что циклододецен и смесь изомеров (**A**) и (**B**) в мягких условиях (20–50°С) в режиме *in situ* присоединяют метастабильный комплекс, образующийся из смеси  $H_2O_2$  + HBr, что приводит к соответствующим гидроксибромидам.

Выходы продуктов гидроксибромирования в интервале 20–50°С увеличиваются и достигают 59.3–84.6%. С повышением температуры от 50 до 75°С ускоряется непродуктивное разложение H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и промежуточного интермедиата с выделением молекулярных кислорода и/или брома соответственно. Образование циклических гидроксибромидов в системе, состоящей из циклоолефина, пероксида

водорода и бромистоводородной кислоты, можно представить по схеме (схема 1).

Предложенный механизм реакции (схема 1) показывает, что в результате атаки молекулы HBr на атом кислорода пероксида водорода молекулой НВг образуется промежуточный комплекс с электрофильным кислородом (С). Далее атакой этого комплекса на кратную связь субстрата и отщеплением молекулы воды происходит энергетически выгодное перераспределение зарядов, с возникновением активного оксибромидного интермедиата. Электрофильный кислород быстро присоединяется к кратной связи субстрата, что приводит к соответствующему карбокатиону. Последний затем взаимодействует с бром-анионом и образует соответствющий гидроксибромид. Вероятно, в данном случае процесс присоединения электрофильного кислорода контролируется структурно-конформационной направленностью, аналогично нуклеофильному раскрытию оксиранового кольца по правилу Фюрста-Платера [12, 13].

Реакция гидроксибромидов **3**, **4** с аминами приводит к аминоспиртам **5а–d** и **6а–d** (схема 2).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры синтезированных соединений снимали на Фурье-спектрометре Alpha в диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup> в виде суспензий в вазелиновом масле и таблетках КВг. Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С регистрировали на приборе Bruker 300, рабочие

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 56 № 6 2020



**5**, **6**,  $R^1 = R^2 = Et(\mathbf{a})$ ;  $R^1 = H$ ,  $R^2 = Bu(\mathbf{b})$ ;  $R^1 + R^2 = (CH_2)_5(\mathbf{c})$ ,  $(CH_2)_2O(\mathbf{d})$ .

частоты 300.18 и 75 МГц соответственно. В качестве внутреннего стандарта использовали сигнал хлороформа ( $\delta_{\rm H}$  7.25,  $\delta_{\rm C}$  77.00 м.д.). Элементный анализ выполняли на анализаторе Tru Spes Micro Leco Corporation USA. ГЖХ анализ проводили на хроматографе Цвет-500 с детектором по теплопроводности, колонка 2000×4 мм, фаза – полиэтиленгликольсукцинат (10%) на носителе Chromosorb W, газ-носитель – гелий ( $\upsilon$  40 см<sup>3</sup>/мин), температура колонки – 150°С.

В опытах использовали коммерческие амины фирмы Alfa Aesar (A. Johonson Malthey Co) – бутил-, диэтиламины, пиперидин и морфолин, а также  $H_2O_2$ , и HBr, циклододецен, состоящий из *цис*- и *транс*-изомеров (50:50) и смесь изомеров 1,2,3,4,4a,5,6,8a-октагидро-1,4-этанонафталина (**A**) и 1,4,4a,5,6,7,8a-октагидро-1,4-этанонафталина (**B**) (92.5:7.5). Смесь изомеров получали частичным гидрированием 1,4,4a,5,6,8a-гексагидро-1,4-этанонафталина на Ni-кизелгуре по известной методике [5, 16].

Общая методика гидроксибромирования  $C_{12}$ циклических олефинов. Гидроксибромирование  $C_{12}$  циклоолефинов проводили по известной методике [16, 19]. В колбу при заданной температуре загружали 0.15–0.2 моль 8–15%-ного раствора НВг и 0.1 моль  $C_{12}$  циклоолефина. Из капельной воронки при интенсивном перемешивании реакционной массы (200–250 об/мин) вводили 0.2– 0.25 моль 26–30%-ного водного раствора пероксида водорода (скорость подачи 10 г/ч) Перемешивание продолжали еще 5–6 ч. Реакция завершалась при

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 56 № 6 2020

полном расходовании окислителя (контроль перманганатометрическим и йодометрическими методами). После окончания реакции органический слой отделяли от водного слоя. Водный слой экстрагировали толуолом ( $2 \times 100$  мл). Толуоловые вытяжки объединяли с органическим слоем, нейтрализовывали 10%-ным раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, сушили сульфатом магния и после перегонки растворителя выделяли. Физико-химические параметры и выходы полученных соединений гивроксибромидов **3**, **4** приведены в соответствующих примерах.

**2-Бромциклододекан-1-ол (3)** получали из 4.98 г (30 ммоль) циклододецена. Выход 6.49 г (82.3%), соотношение *цис:транс* = 35:65, т.кип. 207–209°С (0.204 кПа). ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3495 v(OH), 2860–2855 v<sub>s</sub>(CH<sub>2</sub>), 1460  $\delta_{as}$ (CH<sub>2</sub>), 1360, 1345  $\delta$ (CH), 1128  $\delta$ (OH), 765, 750 v(CBr) [22]. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 1.31–1.73 м (20H, H<sup>3–12</sup>), 3.57 т (1H, <u>H</u>COH, *J* 7.9 Гц), 3.58 уш.с (1H, OH), 3.67 т (1H, HCBr, *J* 7.9 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м.д.: 78.2 (C<sup>1</sup>), 47.4 (C<sup>2</sup>), 32.8 (C<sup>3</sup>), 30.8 (C<sup>12</sup>), 24.8 (C<sup>6–10</sup>), 23.8 (C<sup>5</sup>), 23.6 (C<sup>11</sup>), 21 (C<sup>4</sup>) [23]. Найдено, %: C 54.25; H 8.23; Br 30.18. C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>BrO. Вычислено, %: C 54.75; H 8.74; Br 30.42.

6-Бромдекагидро-1,4-этанонафталин-5-ол (4) и 3-бромдекагидро-1,4-этанонафталин-2-ол (4') получали из 5.67 г (35 ммоль) смеси изомеров (A) и (B). Выход 7.14 г (78.8%), соотношение 4:4' = 92.6:7.4, т.пл. 101–103°С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3495 v(OH), 2860–2855 v<sub>s</sub>(CH<sub>2</sub>), 1460  $\delta_{as}$ (CH<sub>2</sub>), 1360, 1345  $\delta$ (CH), 1095  $\delta$ (OH), 765, 750 v(CBr). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 1.30–1.78 м (16H,  $H^{3,4,9,10}$ ,  $H^{1,2,7,8,,11,12}$ ), 3.49 д (1H, HCBr, *J* 7.3 Гц), 3.59 д (1H, <u>H</u>COH, *J* 7.2 Гц), 3.65 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м.д.: 75.6 (C<sup>6</sup>), 57 (C<sup>4</sup>), 42.8 (C<sup>9</sup>), 41.8 (C<sup>5</sup>), 31.3 (C<sup>7</sup>), 27.9 (C<sup>10</sup>), 26.5 (C<sup>7</sup>), 25.0 (C<sup>3</sup>), 24.5 (C<sup>1</sup>, C<sup>11</sup>), 23.8 (C<sup>2</sup>, C<sup>12</sup>). Найдено, %: C 54.87; H 6.98; Br 30.68. C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>BrO. Вычислено, %: C 55.38; H 7.69; Br 30.77.

Общая методика получения аминоспиртов из гидроксибром производных С12 непредельных циклических углеводородов. К 6.57 г (25 ммоль) соединений 3 или 6.48 г(25 ммоль) 4 добавляли 30-50 мл 40%-ный раствора КОН в пропан-2-оле или К<sub>2</sub>СО<sub>3</sub> в хлороформе. Смесь нагревали в течение 1-1.5 ч при температуре 50-60°С и постоянном добавлении по каплям 0.15-0.25 ммоль амина. Реакцию заканчивали в течение 3-6 ч, до полного расхода гидроксибромидов углеводородов (по данным ГЖХ и ТСХ методов). По завершении реакции жидкие продукты промывали до нейтральной реакции (по лакмусу), сушили (MgSO<sub>4</sub>) и ваккумной перегонкой выделяли целевой продукт. Кристаллические продукты отфильтровали, промыли пропан-2-олом, сушили и перекрисаллизовывали (пропан-2-ол-вода, 5:1).

2-(Диэтиламино)циклододекан-1-ол (5a) получали из 6.57 г (25 ммоль) соединения 3 и 3.3 г (45 ммоль) *N*-этилэтанамина. Выход 5.5 г (86.3%), соотношение иис:транс = 45:55, т.пл. 71-73°С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3496 v(OH), 3340, 3236 v(C-NH), 2960 v<sub>s</sub>(CH<sub>3</sub>), 2855 v<sub>s</sub>(CH<sub>2</sub>), 1295 (NC), 1460  $\delta_{as}$ (CH<sub>2</sub>), 1096 δ(OH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 1.05 т [6H, N(CH<sub>2</sub>C<u>H<sub>3</sub></u>)<sub>2</sub>, J 8.2 Гц], 1.26–1.58 м (20H, H<sup>3-12</sup>), 2.42 д [4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, J 8.1 Гц], 2.70 т (1H, HCN=, J 8.0 Гц), 3.46 д (1H, <u>HCOH</u>, J 8.1 Гц), 3.58 уш.с (1Н, ОН). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, б, м.д.: 74.2  $(C^1)$ , 70.6  $(C^2)$ , 50.3  $(C^{13,16})$ , 30.2  $(C^{12})$ , 28.7  $(C^3)$ , 24.6 (С<sup>5-11</sup>), 13.8 (С<sup>14,16</sup>). Найдено, %: С 74.88; Н 12.56; N 5.24. С<sub>16</sub>Н<sub>33</sub>NO. Вычислено, %: С 75.29; H 12.94; N 5.49.

**2-(Бутиламино)циклододекан-1-ол (5b)** получали из смеси 6.57 г (25 ммоль) *цис-* и *транс-*изомеров **3** и 3.65 г (50 ммоль) бутан-1-амина. Выход 4.7 г (73.8%), соотношение *цис:транс* = 45:55, т.пл. 90–93°С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3496 v(OH), 3240 v(C– NH), 1665 v(NC), 1460  $\delta_{as}$ (CH<sub>2</sub>), 1450  $\delta$ (CH), 1110  $\delta$ (OH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 0.94 т (3H, CH<sub>3</sub>, *J* 6.8 Гц), 1.27–1.46 м (24H, H<sup>3–12</sup>, H<sup>2,3</sup>-Bu), 2.10 уш.с

(1H, <u>H</u>NCH<sub>2</sub>), 2.57 д (2H, NCH<sub>2</sub>, *J* 7.2 Гц), 2.71 д (1H, HCN, *J* 7.9 Гц), 3.47 т (1H, <u>H</u>COH, *J* 8.1 Гц), 3.63 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м.д.: 76.4 (C<sup>1</sup>), 63.8 (C<sup>2</sup>), 30.8 (C<sup>3</sup>), 29.8 (C<sup>12</sup>), 24.6 (C<sup>5-10</sup>), 24.3 (C<sup>11</sup>), 24 (C<sup>4</sup>), 50.4 (C<sup>1</sup>), 24 (C<sup>2</sup>), 11.7 (C<sup>3,4</sup>-Bu). Найдено, %: С 74.85; H 12.12; N 5.21. С<sub>16</sub>H<sub>33</sub>NO. Вычислено, %: С 75.29; H 12.41; N 5.49.

**2-(Пиперидин-1-ил)циклододекан-1-ол** (5с) получали из смеси 6.57 г (25 ммоль) *цис-* и *транс*изомеров **3** и 4.25 г (50 ммоль) пиперидина. Выход 4.90 г (73.5%), соотношение *цис:транс* = 45:55, т.пл. 95–97°С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3496 v(OH), 3240 v(C–NH), 1665 v(NC), 1462  $\delta_{as}$ (CH<sub>2</sub>), 1450  $\delta$ (CH), 1110  $\delta$ (OH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 1.26–1.63 м (26H, H<sup>3–12</sup>, H<sup>3,4,5</sup> пиперидин), 2.49 т [4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, *J* 7.3 Гц], 2.72 д [1H, <u>H</u>CN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, *J* 7.2 Гц], 3.46 т (1H, <u>H</u>COH, *J* 8.2, 7.1 Гц), 3.61 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м.д.: 74.3 (C<sup>1</sup>), 70.9 (C<sup>2</sup>), 30.2 (C<sup>12</sup>), 28.7 (C<sup>3</sup>), 24.6 (C<sup>5–11</sup>), 20.4 (C<sup>4</sup>), пиперидин: 54.9 (C<sup>2</sup>, C<sup>6</sup>), 26.4 (C<sup>3</sup>, C<sup>5</sup>), 24.7 (C<sup>4</sup>). Найдено, %: С 75.97; H 12.13; N 5.22. С<sub>17</sub>H<sub>33</sub>NO. Вычислено,%: С 76.40; H 12.36; N 5.27.

**2-(Морфолин-4-ил)циклододекан-1-ол** (5d) получали из 6.57 г (25 ммоль) смеси *цис-* и *транс-*изомеров **3** и 4.35 г (50 ммоль) морфолина. Выход 4.81 г (71.6%) соотношение изомеров *цис:транс* = 45:55, т.пл. 110–113°С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3494 v(OH), 3256 v(CN), 3240 v(C–NH), 1525 v(NC), 1460  $\delta_{as}$ (CH<sub>2</sub>), 1340, 1125 (COC), 1111, 1082  $\delta$ (OH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 1.23–1.56 м (20H, H<sup>3–12</sup>), 2.65 т [4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, *J* 7.2 Гц], 2.72 д (1H, <u>H</u>CN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, *J* 8.0, 7.1 Гц), 3.47 д (1H, <u>H</u>COH, *J* 8.3, 7.3 Гц), 3.56 уш.с (1H, OH), 3.62 т [4H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, *J* 7.3 Гц]. Найдено, %: С 71.68; H 11.22; N 5.0. С<sub>16</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 71.38; H 11.52; N 5.2.

**6-(Диэтиламино)декагидро-1,4-этанонафталин-5-ол (ба) и 3-(диэтиламино)декагидро-1,4этанонафталин-2-ол (ба')** получали из 6.48 г (25 ммоль) **4** и 3.65 г (50ммоль) *N*-этилэтанамина. Выход смеси 5.4 г (86.1%) соотношение **ба:ба'** = 88:12, т.пл. 117–119°С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3496 v(OH), 3321 v(CNH), 3256 v(CN), 2960 (CH<sub>3</sub>), 2862–2856 v<sub>s</sub>(CH<sub>2</sub>), 1658 v(CN), 1460  $\delta_{as}$ (CH<sub>2</sub>), 1128, 1110  $\delta$ (OH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 1.05 т (6H, 2CH<sub>3</sub>, *J* 8.1 Гц), 1.31–1.63 м (16H, H<sup>34,9,10</sup>, H<sup>1,2,7,8,11,12</sup>), 2.44 д [4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, *J* 8.2, 7.0 Гц], 2.68 т (1H, HCN=, *J* 9.8 Гц), 3.42 д (1H, <u>H</u>COH, *J* 8.2,

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 56 № 6 2020

7.1 Гц), 3.63 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м.д.: 72.3 (C<sup>5</sup>), 68.7 (C<sup>6</sup>), 50.7 (C<sup>4,7</sup>), 42.4 (C<sup>9</sup>), 30.7 (C<sup>10</sup>), 29.5 (C<sup>11</sup>), 24.7 (C<sup>8</sup>), 24.5 (C<sup>1,2</sup>, C<sup>12</sup>), 24.3 (C<sup>7</sup>), 28.7 (C<sup>1,2</sup>), 19.5 (C<sup>3,4</sup>). Найдено, %: С 75.71; Н 11.07; N 5.34. С<sub>16</sub>Н<sub>29</sub>NO. Вычислено, %: С 76.49; H 11.55; N 5.58.

**6-(Бутиламино)декагидро-1,4-этанонафталин-5-ол (6b) и 3-(бутиламино)-декагидро-1,4этанонафталин-2-ол (6b')** получали из 6.48 г (25 ммоль) **4** и 3.65 г (50 ммоль) бутан-1-амина. Выход смеси 5.17 г (82.5%), соотношение **6b:6b'** = 92.6:7.4, т.пл. 123–126°С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3496 v(OH), 3321 (CN–H), 3258 v(CN–H), 2960 v<sub>s</sub>(CH<sub>3</sub>), 2865–2856 v<sub>s</sub>(CH<sub>2</sub>), 1528 (CNH), 1460  $\delta_{as}(CH_2)$ , 1128, 1111  $\delta$ (OH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 0.93 т (3H, CH<sub>3</sub>, *J* 8.1 Гц), 1.29–1.68 м (20H, H<sup>3,4,9,10</sup>, H<sup>2,3</sup>-Bu), 2.3 с (1H, <u>H</u>NCH<sub>2</sub>), 2.57 д [1H, <u>H</u>C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NHCH<sub>2</sub>, *J* 9.7, 7.3 Гц], 2.60 д (2H, HNC<u>H<sub>2</sub></u>, *J* 9.4, 7.3 Гц), 3.43 д (1H, <u>H</u>C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>OH, *J* 9.6, 7.2 Гц), 3.63 уш.с (1H, OH). Найдено,%: С 75.92; H 11.12; N 5.21. С<sub>16</sub>H<sub>29</sub>NO. Вычислено, %: С 76.49; H 11.55; N 5.58.

6-(Пиперидино-1-ил)декагидро-1,4-этанонафталин-5-ол (6с) и 3-(пиперидино-1-ил)декагидро-1,4-этанонафталин-2-ол (6с') получали из 6.48 г (25 ммоль) смеси изомеров 4 и 4.25 г (50 ммоль) пиперидина. Выход смеси 5.48 г (83.4%), соотношение 6с:6с' = 92.6:7.4, т.пл. 143–145°С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3496 v(OH), 3321, 3258 v(CN), 2865–2856 v<sub>s</sub>(CH<sub>2</sub>), 1528 (CN), 1460 δ<sub>as</sub>(CH<sub>2</sub>), 1128, 1111 δ(OH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 1.30-1.63 м (22Н, Н<sup>3,4,9,10</sup>, Н<sup>1,2,7,8,11,12</sup>, Н<sup>3,4,5</sup> пиперидин), 2.48 т [4H, CHN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, J 7.2 Гц], 2.69 д [1H, <u>H</u>CN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, J 9.8, 7.2 Гц], 3.42 д (1H, <u>H</u>COH, J 9.8, 7.3 Гц), 3.63 уш.с (1Н, ОН). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м.д.: 76.5 (С<sup>6</sup>), 70.8 (С<sup>5</sup>), 40.2 (С<sup>9</sup>), 34.8 (С<sup>4</sup>), 29.8  $(C^3)$ , 28.8  $(C^{10})$ , 24.7  $(C^{1,2})$ , 24.5  $(C^{7,8}, C^{11}, C^{12})$ , 54.8 (C<sup>2,6</sup>), 26.4 (C<sup>3</sup>, C<sup>5</sup>), 24.7 (C<sup>4</sup> пиперидин). Найдено, %: С 76.93; Н 9.94; N5.0. С<sub>17</sub>Н<sub>29</sub>NO. Вычислено, %: C 77.57; H 11.03; N 5.32.

6-(Морфолино-1-ил)декагидра-1,4-этанонафталин-5-ол (6d) и 3-(морфолино-1-ил)декагидра-1,4-этанонаф-талин-2-ол (6d') получали из 6.47 г (25 ммоль) смеси изомеров 4 и 4.35 г (50 ммоль) морфолина. Выход смеси 5.1 г (77.0%), соотношение 6d:6d' = 85:15, т.пл. 157–159°С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3495 v(OH), 3320, 3256 v(CN), 1526 (CN), 1462  $\delta_{as}$ (CH<sub>2</sub>), 1240, 1123 (COC), 1110, 1082

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 56 № 6 2020

δ(OH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 1.28–1.62 м (16H,  $H^{3,49,10}$ ,  $H^{1,2.7,8,11,12}$ ), 2.70 д [1H, <u>H</u>CN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, *J* 9.8, 7.2 Гц], 2.69 т [4H, HCN(C<u>H</u><sub>2</sub>)<sub>2</sub>, *J* 7.2 Гц], 3.42 д (1H, <u>H</u>COH, *J* 97.2 Гц), 3.58 уш.с (1H, OH), 3.63 т [4H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, *J* 7.2 Гц]. Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м.д.: 76.2 (С<sup>6</sup>), 70.8 (С<sup>5</sup>), 40.3 (С<sup>9</sup>), 34.9 (С<sup>4</sup>), 28.9 (С<sup>3</sup>, C<sup>10</sup>), 24.7 (С<sup>12</sup>), 24.6 (С<sup>1,2,7,8</sup>, C<sup>11</sup>), 67.4 (С<sup>3,5</sup>), 52.5 (С<sup>4,6</sup> морфолин). Найдено, %: С 71.92; Н 10.06; N 5.12. С<sub>16</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 72.45; Н 10.19; N 5.28.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Matheu R., Ertem M.Z., Grimbert-Surinach C., Bent-Buchholz J., Sala X., Llobet A. ACS Catal. 2017, 7, 6525–6532. doi 10.1021/acscatal.7b01860
- Li Zh., Gu J., Qi Sh., Wu D., Gao L., Chen Z., Guo J., Li X., Wang Y., Yang X., Tu Y. J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 14364–14367. doi 10.1021/jacs.7b07965
- Bergmeier S.C. *Tetrahedron*. 2000, *56*, 2561–2576. doi 10.1016/S0040-4020(00)00149-6
- Касьян Л.И., Пальчиков В.А. ЖОрХ. 2010, 46, 7–43. [Kas'yan L.I., Pal'chikov B.A. Russ. J. Org. Chem. 2010, 46, 1–42.] doi 10.1134/S107042801001001X
- Kuehnel M.F., Orchard K.L., Dalle K.E., Reisner E. J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 7217–7223. doi 10.1021/ jacs.7b00369
- Heinemann F., Karges J., Gasser G. Acc. Chem. Res. 2017, 50, 2727–2736. doi 10.1021/ acs.accounts.7b00180
- Коротких Н.И., Лосев Г.А., Липницкий В.Ф., Калистратов С.Г., Соколова А.С., Швайка О.П. Хим.фарм. ж. 1993, 25, 51–54. [Korotkikh N.I., Losev G.A., Lipnitskii V.F., Kalistratov S.G., Sokolova A.S., Shvaika O.P. Pharm. Chem. J. 1993, 25, 67–71.] doi 10.1007/BF00772856
- de Souza Fernandes F., Fernandes T.S., da Silveira L.G., Caneschi W., Lourenço M.C.S, Diniz C.G., de Oliveira P.F., Martins S.P.L., Pereira D.E., Tavares D.C., Le Hyaric M., de Almeida M.V., Couri M.R.C. *Eur. J. Med. Chem.* **2016**, *108*, 203–210. doi 10.1016/j.ejmech.2015.11.037
- Пальчиков В.А. ЖОрХ. 2013, 49, 807–831. [Pal'chikov V.A. Russ. J. Org. Chem. 2013, 49, 787– 814.] doi 10.1134/S1070428013060018

- Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. М.: Химия, 1985.
- Машковский М.Д. Лекарственные средства. В 2-х т. М.: Медицина, 2002.
- Tandon V.K., Kumar M., Awasthi A.K., Saxena H.O., Goswamy G.K. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2004, 14, 3177–3180. doi 10.1016/j.bmcl.2004.04.009
- Касьян Л.И., Касьян А.О., Оковитый С.И., Тарабара И.Н. Алициклические эпоксидные соединения. Реакционная способность. Днепропетровск. Изд-во ДНУ, 2003.
- 14. Алимарданов Х.М., Садыгов О.А., Сулейманова Э.Т., Абдуллаева М.Я., Бабаев Н.Р., Джафарова Н.А. ЖПХ. 2009, 82, 1159–1166. Alimardanov Kh.M., Sadygov O.A., Suleimanova E.T., Dzhafarova N.A., Abdullaeva M.Ya., Babaev N.R. J. Appl. Chem. 2009, 82, 1255–1262.] doi 10.1134/ S1070427209070180
- 15. Малиновский М.С. Окись олефинов и их производных. М.: Госхимиздат, **1961**.
- Садыгов О.А., Алимарданов Х.М., Исмаилова Ш.И. *ЖОХ.* 2018, 88, 717–723. [Sadygov O.A., Alimardanov Kh.M., Ismailova Sh.I. *Russ. J. Gen. Chem.* 2018, 88, 862–868.] doi 10.1134/S1070363218050031
- Martínez A.G., Vilar E.T., Fraile A.G., de la Moya Cerero S., Martínez Ruiz P. *Tetrahedron Asymmet*ry. **1998**, 10, 1737–1745. doi 10.1016/S0957-4166(98)00132-3

- Martínez A.G., Vilar E.T., Fraile A.G., de la Moya Cerero S., Martínez-Ruiz P., Villas P.Ch. *Tetrahedron Asymmetry*. 2002, 13, 1–4. doi 10.1016/S0957-4166(02)00011-3
- Садыгов О.А., Алимарданов Х.М., Исмаилова Ш.И., Бабаев Н.Р. ЖОХ. 2018, 88, 566–573. [Sadygov O.A., Alimardanov Kh.M., Ismailova Sh.I., Babaev N.R. *Russ. J. Gen. Chem.* 2018, 88, 650–657.] doi 10.1134/ S1070363218040072
- Алимарданов Х.М., Садыгов О.А., Гарибов Н.И., Дадашова Н.Р., Алмарданова М.Б., Кулиев А.Д. *Нефтехим.* 2017, *57*, 304–312. [Alimardanov Kh.M., Sadigov O.A., Garibov N.I., Dadashova N.R., Almardanov M.B., Kuliev A.D. *Pet. Chem.* 2017, *57*, 415–423.] doi 10.1134/S0965544117050024
- Алимарданов Х.М., Садыгов О.А., Джалилова А.А, Алмарданова М.Б., Кулиев А.Д. Азерб. хим. ж.
  2015, 3, 67–74. [Alimardanov H.M., Sadigov O.A., Jalilova A.A., Almardanova M.B. Azerb. Chem. J.
  2015, 3, 67–74.]
- Colthup N.B., Daly L.H., Wiberley S.E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. Boston, San Diego, New York, London, Sydney, Tokyo: Elsevier, Academic press, 1990.
- Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. М.: Мир, 1992.

899

# Synthesis of Cyclododecane and Decahydro-1,4-ethanonaphthalene Hydroxyamines

## O. A. Sadigov\*, H. M. Alimardanov, Sh. I. Ismailova, and N. R. Babayev

Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes of Azerbaijan National Academy of Sciences, 1025, Republic of Azerbaijan, Baku, pr. Khojaly 30 \*e-mail: omar.sadiqov@gmail.com

Received January 23, 2020; revised March 5, 2020; accepted March 16, 2020

A two-stage synthesis of 2-aminocyclododecane-1- and a mixture of isomers of 6- and 3-aminodecahydro-1,4ethanonaphthalene-5(2)-ols has been carried out through an intermediate stage of oxidative hydroxybromination of cyclododecene and 1,2,3,4,4a, 5,6,8a-octahydro-1,4-ethanonaphthalene with the participation of cycloolefin + hydrogen peroxide + HBr system. It has been found that in the first stage of the reaction, as a result of oxidation of HBr with hydrogen peroxide *in situ* formed intermediate joins the multiple bond of the substrate with the formation of the corresponding hydroxybromides. Substitution of the bromine atom with amino groups with the participation of alkali in the second stage of the reaction results in formation of aminoalcohols of the corresponding structure.

**Keywords:** cyclododecene, tricyclododecene, aminocyclododecanol, hydrobromic acid, hydrogen peroxide, primary and secondary amines, amino octrahydro-1,4-ethano-naphthol