

ХИМИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

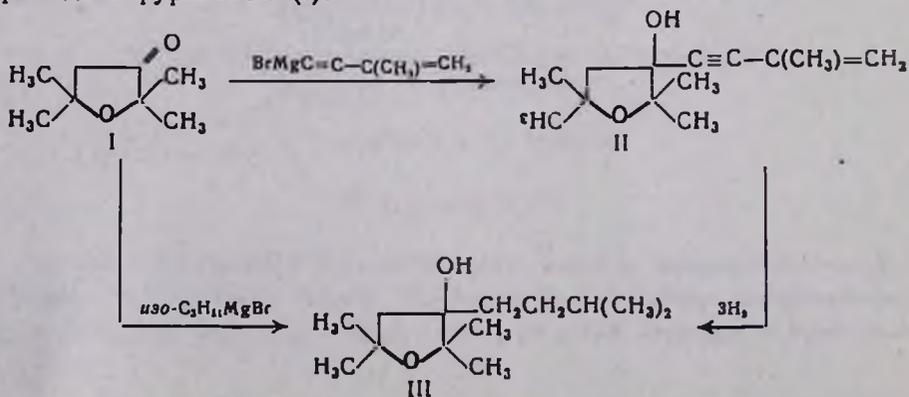
ЛХХVII. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 2,2,5,5-ТЕТРАМЕТИЛ-3-ИЗОПРОПЕНИЛ-ЭТИНИЛТЕТРАГИДРОФУРАН-3-ОЛА

С. А. ВАРТАНЯН, В. Н. ЖАМАГОРЦЯН и Э. Л. АСОЯН

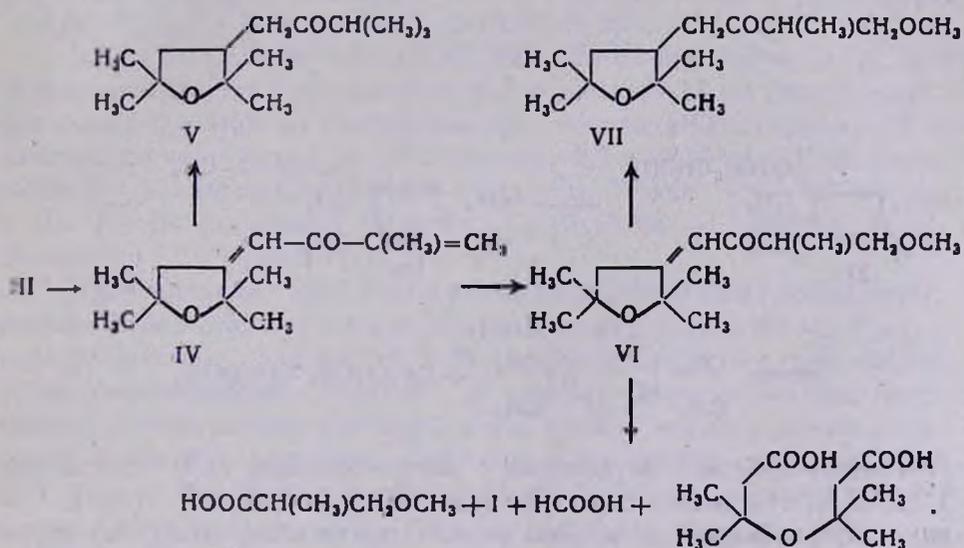
Синтезирован 2,2,5,5-тетраметил-3-изопропенилэтинилтетрагидрофуран-3-ол и изучена изомеризация, дегидратация карбинола и гидратация полученного диенна. Действием метиламина и диметиламина на полученные дивинил-(IV и XII) и β-метоксикетоны (VI) синтезированы соответствующий β-аминокетон (VIII) и 4-пиперидоны (IX и XIV). Взаимодействием с фениллитием получен пиперидол (XV). Синтезированные непредельные соединения прогидрированы.

Превращения винилацетиленовых спиртов подробно исследованы [1—3]. Интересно было осуществить также синтез изопропенилацетиленовых спиртов тетрагидрофуранового ряда, разнообразные превращения которых дали бы возможность получить ранее неизвестные дивинилкетоны, могущие явиться хорошими исходными соединениями для синтеза биологически активных соединений.

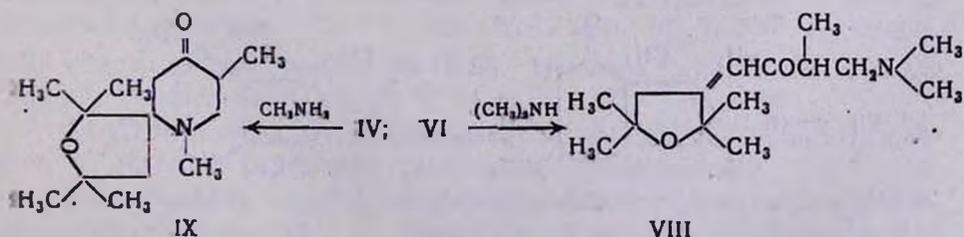
В настоящей работе приводятся результаты исследований по синтезу и превращениям 2,2,5,5-тетраметил-3-изопропенилэтинилтетрагидрофуран-3-ола. Как и следовало ожидать, конденсация изопропенилацетилена с тетрагидрофуран-3-оном по методу Фаворского оказалась безуспешной, вследствие енолизации фуранона (I) в условиях эксперимента. Синтез 2,2,5,5-тетраметил-3-изопропенилэтинилтетрагидрофуран-3-ола (II) осуществлен взаимодействием магнийбромизопропенилацетилена с 2,2,5,5-тетраметилфуран-3-оном (I). При гидрировании фуранола (II) с Pt-катализатором поглощается 3 моля водорода и образуется 2,2,5,5-тетраметил-3-изоамилтетрагидрофуран-3-ол (III). Последний был получен также взаимодействием изоамилмагнийбромида с фураноном (I):



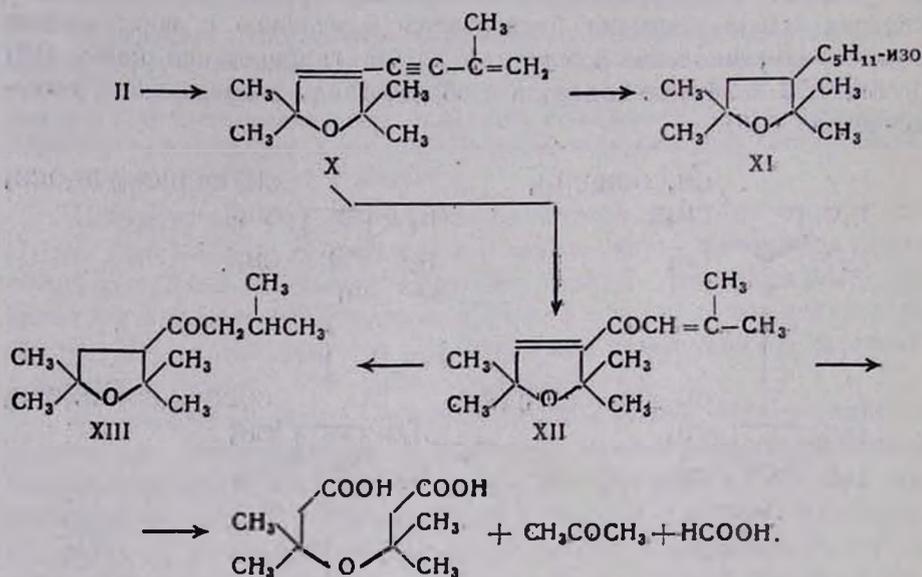
Фуранол (II) в растворе 7%-ной серной кислоты в присутствии сернистой ртути при 80–90° подвергается изомеризации с образованием дивинилкетона (IV); последний, в отличие от других дивинилкетонов, в условиях эксперимента не подвергается циклизации в ожидаемый тетрагидропиран-4-он [4]. При проведении изомеризации фуранола (II) в растворе метилового спирта в присутствии сернистой ртути происходит изомеризация фуранола (II) в дивинилкетон (IV), который в условиях опыта присоединяет 1-молекулу метанола и дает β-метоксикетон (VI). Строение последнего доказано окислением перманганатом калия; при этом выделены муравьиная и β-метоксиизомасляная кислоты и 2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-он, который в условиях опыта частично подвергается окислению с образованием тетраметилдигликолевой кислоты [5]. При гидрировании кетон (VI) поглощает 2 молекулы водорода с образованием непредельного β-метоксикетона (VII).



Нагреванием дивинилкетона (IV) или β-метоксикетона (VI) с водным раствором диметиламина получен β-аминокетон (VIII). Действием метиламина на кетоны (IV, VI) получен 1,3-диметил-6-спиро-[(2',2',5',5'-тетраметилтетрагидро)-3'-фурил]-4-пиперидон (IX):

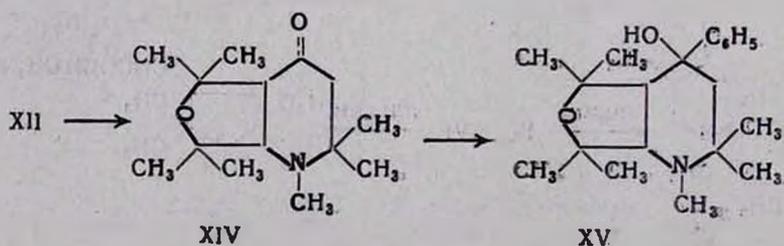


Изопропенилэтинилфуранол (II) при перегонке над бисульфатом калия дегидратируется в ожидаемый диенин (X). Последний гидратируется при нагревании в водном растворе метанола в присутствии сернистой ртути. При этом получается дивинилкетон (XII), строение которого доказано гидрированием и озонированием. При гидрировании дивинилкетон поглощает 2 молекулы водорода, образует соответствующий предельный кетон (XIII). При озонировании выделены ацетон, тетраметилдигликолевая и муравьиная кислоты. Кроме того, в ИК спектре найдена полоса поглощения при частоте 1633 см^{-1} , которая соответствует изопропенильной связи.



При взаимодействии метиламина с дивинилкетоном (XII) получается 1,2,2,5,7,7-гептаметилтетрагидрофуру (3,4-в)-пиперидон-4 (XIV), в виде двух изомеров. Действием фениллития на пиперидон (XIV) получен 1,2,2,5,7,7-гептаметилтетрагидрофуру(3,4-в)-4-фенилпиперидол-4 (XV).

Синтезированные непредельные соединения были прогидрированы; при этом получены соответствующие предельные соединения: (V, XI).



Экспериментальная часть

2,2,5,5-Тетраметил-3-изопропенилэтинилтетрагидрофуран-3-ол (II). К реактиву Гриньяра, приготовленному из 24 г магниевых стружек, 110 г бромистого этила и 700 мл абсолютного эфира, при охлаждении до -15° прибавлено 66 г изопропенилацетилена. На следующий день реакционная смесь перемешивалась при кипении эфира 1 час, после охлаждения до -14° прибавлено по каплям 120 г 2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-она в течение пяти часов, после чего кипящая смесь перемешивалась еще 1 час. Реакционная смесь охлаждена и гидролизована 12%-ной соляной кислотой. Эфирный слой нейтрализован содой, промыт водой и высушен сульфатом магния. После удаления эфира перегнано 34,5 г фуранона (I); остаток закристаллизовался. Получено 115 г (91,8%, считая на прореагировавший исходный фуранон) 2,2,5,5-тетраметил-3-изопропенилэтинилтетрагидрофуран-3-ола (II). Т. пл. $65-66^{\circ}$ (из петролейного эфира). Найдено %: С 74,50; Н 9,98. $C_{13}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 75,00; Н 9,61.

2,2,5,5-Тетраметил-3-изоамилтетрагидрофуран-3-ол (III). 3 г перекристаллизованного карбинола (II) в растворе 15 мл спирта гидрировалось в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 1,05 л вместо рассчитанных 1,02 л. Получено 2,5 г (81,1%) 2,2,5,5-тетраметил-3-изоамилтетрагидрофуран-3-ола (III). Т. кип. $106-107^{\circ}/10$ мм; т. пл. $41-42^{\circ}$ (из эфира). Найдено %: С 72,89; Н 12,32. $C_{13}H_{26}O_2$. Вычислено %: С 72,90; Н 12,14.

Изомеризация 2,2,5,5-тетраметил-3-изопропенилэтинилтетрагидрофуран-3-ола (II) в воде. Смесь 20 г фуранола и 80 мл 7%-ной серной кислоты, содержащей 0,05 г пирогаллола и 9 г сернокислой ртути перемешивалась при 80° 15 часов. Продукт экстрагирован эфиром, нейтрализован раствором соды, промыт водой, высушен сульфатом магния и перегнан. Получено 6,5 г (32,5%) дивинилкетона (IV); т. кип. $90-92^{\circ}/3$ мм; n_D^{20} 1,4800; d_4^{20} 0,9708. M_{RD} найдено 60,85; вычислено 60,75. Найдено %: С 74,75; Н 9,90. $C_{13}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 75,00; Н 9,61. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 187° (из спирта). Найдено %: N 15,03. $C_{13}H_{24}N_4O_5$. Вычислено %: N 14,43.

2-Метил-4-(2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-ил)-бутан-3-он (V). 2,2 г свежеперегнанного кетона (IV) гидрировалось в растворе 10 мл этанола в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 0,500 л вместо вычисленных 0,484 л. Получено 1,8 г (80,3%) предельного кетона (V). Т. кип. $85^{\circ}/5$ мм, n_D^{20} 1,4530; d_4^{20} 0,9297. M_{RD} найдено 61,63, вычислено 61,68. Найдено %: С 73,30; Н 11,06. $C_{13}H_{24}O_2$. Вычислено %: 73,58. Н 11,32.

2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 132° (из спирта). Найдено %: N 14,61; $C_{19}H_{22}N_4O_5$. Вычислено %: N 14,29.

Изомеризация 2,2,5,5-тетраметил-3-изопропенилэтинилтетрагидрофуран-3-ола (II) в метаноле. Смесь 21 г карбинола (II), 100 мл метанола, 2 капель концентрированной серной кислоты и 4 г

сернистой ртути перемешивалась на водяной бане при 60—65° в течение 16 часов. Реакционная масса слита с катализатора, основная часть метанола отогнана в небольшом вакууме, продукт экстрагирован эфиром, нейтрализован поташом и высушен сульфатом магния. Получено 14,5 г (59,9%) β-метоксикетона (VI). Т. кип. 101—102°/3 мм; n_D^{20} 1,4595; d_4^{20} 0,9601, M_{RD} найдено 68,39, вычислено 67,48. Найдено %: С 70,48 Н 10,16. $C_{14}H_{24}O_3$. Вычислено %: С 70,00; Н 10,00.

2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 174—175° (из спирта). Найдено %: N 13,84. $C_{20}H_{28}N_4O_6$. Вычислено %: N 13,33.

Гидрирование метоксикетона (VI). 2,5 г метоксикетона в растворе 10 мл этанола гидрировалось в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 0,250 л вместо 0,258 л. Получено 1,7 г (67,4 %) непредельного метоксикетона (VII) с т. кип. 81—82°/2 мм; n_D^{20} 1,4508; d_4^{20} 0,9591. M_{RD} найдено 67,90, вычислено 67,95. Найдено %: С 69,80; Н 10,70. $C_{14}H_{26}O_3$. Вычислено %: С 69,42; Н 10,74. Этот кетон с 2,4-динитрофенилгидразоном кристаллического производного не дает.

Окисление метоксикетона (VI). В смесь 11,9 г метоксикетона и 200 мл воды при энергичном перемешивании и охлаждении водой в течение 7 часов небольшими порциями внесено 21,7 г тонкоизмельченного перманганата калия. На следующий день осадок двуокиси марганца отфильтрован и два раза промыт горячей водой. Фильтрат экстрагирован эфиром для извлечения нейтральных продуктов. После удаления эфира получено 0,3 г 2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-она (I) (т. кип. 50—52°/20 мм), семикарбазон которого плавится при 188—189° и не дает депрессии с известным образцом. Водный слой выпарен на водяной бане до образования кристаллов. Продукт подкислен концентрированной соляной кислотой, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После отгонки основной части эфира остаток закристаллизовался. Жидкость отфильтрована. Из кристаллической массы путем перекристаллизации выделено 2 г тетраметилдигликолевой кислоты с т. пл. 151—152° (из спирта). В литературе указано 151—151,5° [3]. Из жидкости выделено 0,1 г муравьиной кислоты с т. кип. 98—100° при 680 мм (каломельная проба положительная) и 0,7 г β-метоксизомасляной кислоты с т. кип. 86—88°/3 мм n_D^{20} 1,4280 [6].

Взаимодействие диметиламина с дивинилкетон (IV). Смесь 6,5 г дивинилкетона и 17 мл 25%-ного водного раствора диметиламина нагревалась 6 часов при 60—70°. Избыток амина удалялся, остаток подкислялся концентрированной соляной кислотой, нейтральные продукты экстрагировались эфиром. Водный раствор солей органических оснований высаливался поташом, экстрагировался эфиром, высушивался сульфатом магния. После отгонки эфира получено 2,5 г (43,86%) аминокетона (VIII), т. кип. 105—106°/6 мм; n_D^{20} 1,4670; d_4^{20} 0,9392. M_{RD} найдено 74,73, вычислено 74,40. Найдено %: С 71,40; Н 10,51; N 4,93. $C_{13}H_{27}NO_2$. Вычислено %: С 71,14; Н 10,67; N 5,53.

2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 178—179° (из спирта). Найдено %: N 16,11. $C_{21}H_{21}N_5O_9$. Вычислено %: N 16,16. Т. пл. пикрата 145° (из спирта). Найдено %: N 11,58. $C_{21}H_{20}N_4O_9$. Вычислено %: N 11,61.

Из экстракта нейтральных продуктов выделено 1,8 г кетона (IV) с т. кип. 91°/3 мм, n_D^{20} 1,4790. Остаток 1,2 г.

Взаимодействие диметиламина с метоксикетоном (VI). Смесь 13 г метоксикетона и 34 мл 25%-ного водного раствора диметиламина нагревалась в закрытой ампуле в течение 6 часов при 60—70°. Реакционная смесь обработана аналогично вышеописанному. Получено 3,6 г (65,8%) аминокетона (VIII). Т. кип. 105—106°/6 мм, n_D^{20} 1,4670. Пикрат плавится при 145° (из спирта). Из нейтральных продуктов выделено 7,8 г метоксикетона. Т. кип. 107°/9 мм; n_D^{20} 1,4580. Смолистый остаток 0,7 г.

Взаимодействие метиламина с дивинилкетонам (IV). Смесь 4 г дивинилкетона, 10 мл 25%-ного водного раствора метиламина и 0,05 г пирогаллола нагревалась в закрытой ампуле в течение 12 часов при 80°. Получено 0,8 г (20,5%) N-метилпиперидона (IX). Т. кип. 77°/3 мм; n_D^{20} 1,4755; d_4^{20} 0,9793. M_{RD} найдено 68,78, вычислено 68,05. Найдено %: C 70,61; H 10,28; N 5,40. $C_{14}H_{23}NO_3$. Вычислено %: C 70,29; H 10,46; N 5,86. Т. пл. пикрата 180—182° (из спирта). Найдено %: N 11,90. $C_{30}H_{28}N_4O_9$. Вычислено %: N 11,96.

Из нейтральных продуктов получено 0,6 г исходного дивинилкетона с т. кип. 106—107°/14 мм; n_D^{20} 1,4810.

Взаимодействие метиламина с метоксикетоном (VI). Смесь 8 г метоксикетона, 15 мл 25%-ного водного раствора метиламина и 0,05 г пирогаллола нагревалась 12 часов на кипящей водяной бане. Обработано аналогично. Получено 2,5 г (41,8%) N-метилпиперидона (IX) с т. кип. 83°/6 мм; n_D^{20} 1,4755. Пикрат плавится при 183—184° (из спирта) и не дает депрессии с предыдущим образцом. Из нейтральных продуктов выделено 2 г исходного метоксикетона. Т. кип. 82°/3 мм; n_D^{20} 1,4580.

Дегидратация 2,2,5,5-тетраметил-3-изопропенилэтинилтетрагидрофуран-3-ола (II). Смесь 29 г карбинола (II), 10 г порошкообразного безводного бисульфата калия и 0,05 г пирогаллола нагревалась при 100—120° 30 минут, при остаточном давлении 10 мм, затем перегнана. Получено 22,5 г (84,9%) 2,2,5,5-тетраметил- $\Delta^{3,4}$ -дигидрофуранилизопропенилацетилена (X). Т. кип. 79—81°/7 мм; n_D^{20} 1,4910; d_4^{20} 0,8896. M_{RD} найдено 61,86, вычислено 58,74. Найдено %: C 81,64; H 9,64. $C_{13}H_{18}O$. Вычислено %: C 82,10; H 9,47.

Гидрирование диенина (X). 4 г свежеперегнанного диенина в растворе 10 мл этанола гидрировались в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 2 л вместо 2,02 л. Получено 3,1 г (74,5%) 2,2,5,5-тетраметил-3-изоамилтетрагидрофурана (XI). Т. кип. 50°/2 мм;

n_D^{20} 1,4380; d_4^{20} 0,8366. MR_D найдено 62,13, вычислено 61,77. Найдено %: С 79,23; Н 12,76. $C_{13}H_{26}O$. Вычислено %: С 78,78; Н 13,13.

Гидратация диенина (X). Смесь 5,6 г диенина, 30 г 95%-ного метанола, 4 г сернистой ртути и двух капель серной кислоты перемешивалась в течение 55 часов при 60—65°. При этом по порциям прибавлено 3 г сернистой ртути. После отгонки метанола продукт реакции экстрагирован эфиром, нейтрализован раствором поташа и высушен сульфатом магния. Получено 3,9 г (63,6%) дивинилкетона (XII). Т. кип. 87—88°/3 мм; n_D^{20} 1,4765; d_4^{20} 0,9388. MR_D найдено 62,55, вычислено 60,75. Найдено %: С 74,56; Н 10,00. $C_{13}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 75,00; Н 9,61.

При хроматографировании дает одно пятно (R_f 0,48, на Al_2O_3 , второй степени активности, эфир—бензол 1:3). Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 175—176° (из спирта). Найдено %: N 14,82. $C_{19}H_{24}N_4O_5$. Вычислено %: N 14,43.

Гидрирование диенона (XII). 2 г свежеперегнанного диенона в растворе 10 мл спирта гидрировалось в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 0,5 л вместо 0,484 л. Получено 1,8 г (88,6%) предельного кетона (XIII). Т. кип. 73—74°/2 мм; n_D^{20} 1,4490; d_4^{20} 0,9111. MR_D найдено 62,12, вычислено 61,66. Найдено %: С 73,27; Н 11,17. $C_{13}H_{24}O_2$. Вычислено %: С 73,58; Н 11,32.

С 2,4-динитрофенилгидразином не дает кристаллического производного.

Озонирование диенона (XII). Через раствор 6,5 г хроматографически чистого диенона в 40 мл сухого хлороформа пропускался озонированный кислород в течение 18 часов. Озонид был влит в 10 мл воды, смесь перемешивалась один час при комнатной температуре, затем добавлено 15 мл 30%-ной перекиси водорода, и смесь перемешивалась при 50—55° еще в течение 6 часов. Раствор нейтрализован содой (2,5 г), нейтральные продукты экстрагированы эфиром, но их почти не оказалось. Повторной перегонкой из водного слоя выделен ацетон, семикарбазон которого плавился при 189° (из спирта) и не дал депрессии с заведомым образцом. Водный слой выпарен на водяной бане досуха, остаток подкислен концентрированной соляной кислотой и тщательно экстрагирован эфиром. После высушивания сульфатом магния эфир отогнан на водяной бане. Выделено 0,1 г муравьиной кислоты; т. кип. 40—45°/60 мм. Каломельная проба дала положительный результат. Перекристаллизованный остаток (0,6 г) представлял собой тетраметилдигликолевую кислоту; т. пл. 151° (из спирта), с заведомым образцом не дает депрессии.

Взаимодействие метиламина с дивинилкетонам (XII). Смесь 20 г дивинилкетона и 36 мл 25%-ного водного раствора метиламина взбалтывалась 20 часов при комнатной температуре. Получено 8,7 г (57,3%) вещества, из которого выделено 3 фракции.

1-я фракция — 2,5 г (28,7%) представляет собой N-метилпиперидон (XIV). Т. кип. $71-72^{\circ}/3$ мм, n_D^{20} 1,4740, d_4^{20} 0,9648. M_{RD} найдено 69,60, вычислено 68,05. Найдено %: N 5,82. $C_{14}H_{23}NO_2$. Вычислено %: N 5,85. При хроматографировании дает одно пятно (R_F 0,73, на Al_2O_3 , второй степени активности, эфир—гексан 1:3).

Пикрат плавится при 115° (из спирта). Найдено %: N 11,82. $C_{20}H_{29}N_4O_9$. Вычислено %: N 11,96. 2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 112° (из спирта). Найдено %: N 16,82. $C_{20}H_{29}N_5O_5$. Вычислено %: N 16,70.

Вторая фракция 3,2 г (36,7%) представляет собой смесь двух изомеров, т. кип. $73-85^{\circ}/3$ мм, n_D^{20} 1,4780.

Третья фракция 3 г (34,4%) представляет другой изомер N-метилпиперидона (XIV). Т. кип. $85-86^{\circ}/3$ мм; n_D^{20} 1,4820; d_4^{20} 0,9580. M_{RD} найдено 69,59, вычислено 68,05. Найдено %: N 5,82. $C_{14}H_{23}NO_2$. Вычислено %: N 5,85.

При хроматографировании дает одно пятно (R_F 0,60, на Al_2O_3 , второй степени активности, эфир—гексан 1:3). Пикрат при 188° обугливается. Найдено %: N 12,04. $C_{20}H_{29}N_4O_9$. Вычислено %: N 11,96. 2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 179° (из спирта). Найдено %: N 16,61. $C_{20}H_{29}N_5O_5$. Вычислено %: N 16,70.

Из нейтрального экстракта выделено 6,8 г дивинилкетона (XII). Т. кип. $60^{\circ}/1$ мм, n_D^{20} 1,4760.

Синтез фенилпиперида (XV). К фениллитию, приготовленному из 2 г мелких кусков лития и 24 г бромбензола в растворе 150 мл сухого эфира, в течение двух часов при -15° , -12° прибавлено 7,9 г пиперидона (XIV), растворенного в 150 мл эфира. Затем перемешивание продолжалось еще 1,5 часа при комнатной температуре и 2 часа при кипении эфира. Продукт реакции гидролизован 150 мл 18%-ной соляной кислоты. После обычной обработки выделен 1 г непрореагировавшего исходного пиперидона и 3,7 г (40,4%) ожидаемого фенилпиперида (XV), т. кип. $153^{\circ}/2$ мм. Последний при стоянии закристаллизовался. Т. пл. 77° (из петролейного эфира). Найдено %: C 75,79; H 9,72; N 4,41. $C_{20}H_{31}NO_2$. Вычислено %: C 75,71; H 9,77; N 4,41. Пикрат плавится при $243-244^{\circ}$ (из спирта). Найдено %: N 10,02. $C_{29}H_{34}N_4O_9$. Вычислено %: N 10,26.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱ

LXXVII. 2.2.5.5-ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼ-3-ԻԶՈՊՐՈՊԵՆԻԼԷԹԻՆԻՄԵՏՏՐԱԼԻԴՐՈՅՈՒՐԱՆ-3-ՈՒՆ
ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Վ. Ն. ԺԱՄԱԳՈՐՑՅԱՆ Ե Է. Լ. ԱՍՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքում նկարագրվում է 2,2,5,5-տետրամեթիլ-3-իզոպրոպենիլէթինիլտետրահիդրոֆուրան-3-ուի (II) սինթեզ՝ համապատասխան ֆուրանոնը (I) իզոպրոպենիլացետիլենմագնեզիումբրոմիդի հետ փոխազդելով: Ֆուրանոլը (II) ծծմբական թթվի լուծույթում սնդիկի սուլֆատի ներկայությամբ իզոմերացնելով ստացված է զիվինիլկետոն (IV): Ծծմբական թթվի լուծույթի փոխարեն մեթանոլ գործադրելիս առաջացած զիվինիլկետոնը (IV) իրեն է միացնում մեթանոլ, տալով համապատասխան β-մեթօքսիլկետոն (VI): Ֆուրանոլը կալիումի բիսուլֆատով դեհիդրատացնելիս առաջանում է դիենին (X), որի հիդրատացումով ստացվում է նոր զիվինիլկետոն (XII): Սինթեզված բոլոր չհազեցած միացուցիչները հիդրված են և ստացված են համապատասխան հազեցած միացուցիչները:

Ստացված կետոնների (VI և XII) կառուցվածքն ապացուցված է հիդրամաթ, օքսիդացմամբ, օզոնմամբ սպեկտրալ անալիզով:

β-Մեթօքսիլկետոնի (VI) և զիվինիլկետոնի (IV) վրա դիմեթիլամինով ազդելով ստացվում է β-ամինակետոն (VIII), իսկ մեթիլամինով ազդելիս՝ 1,3-դիմեթիլ-6-սպիրո [2,2,5,5-տետրամեթիլտետրահիդրո]-3-ֆուրիլ]-4-պիպերիդոն (IX):

Մեթիլամինը զիվինիլկետոնի (XII) հետ փոխազդելով ստացված է բիցիկլիկ պիպերիդոն (XIV) երկու իզոմերների ձևով: Այս պիպերիդոնի վրա ֆենիլիլթիումով ազդելով ստացված է համապատասխան պիպերիդոլը (XV):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, Усп. хим., 14, 3 (1945).
2. С. А. Вартамян, Усп. хим., 31, 1137 (1945).
3. И. И. Назаров, С. Г. Мацолян, С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ, 27 2961 (1957).
4. И. И. Назаров, И. В. Торгов, Л. П. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 50.
5. G. Dupont, Ann. chim. (8), 30, 485 (1913).
6. R. Brettle, N. Potgar, J. Chem. Soc., 1959, 664.