

УДК 542.91+541.63+547.822.3

ИССЛЕДОВАНИЯ В РЯДУ 1,2,5-ТРИМЕТИЛ-4-АМИНО-4-АМИНОМЕТИЛПИПЕРИДИНОВ

А. О. ТОСУНЯН, М. Р. БАГДАСАРЯН и С. А. ВАРТАНЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна

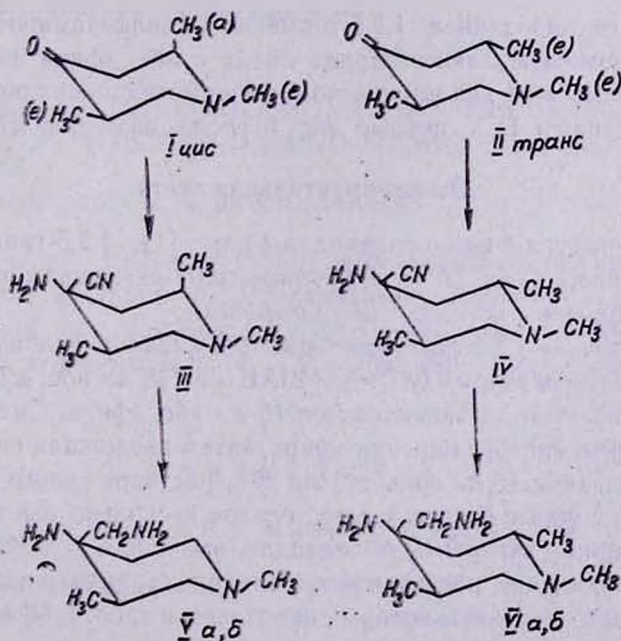
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 II 1974

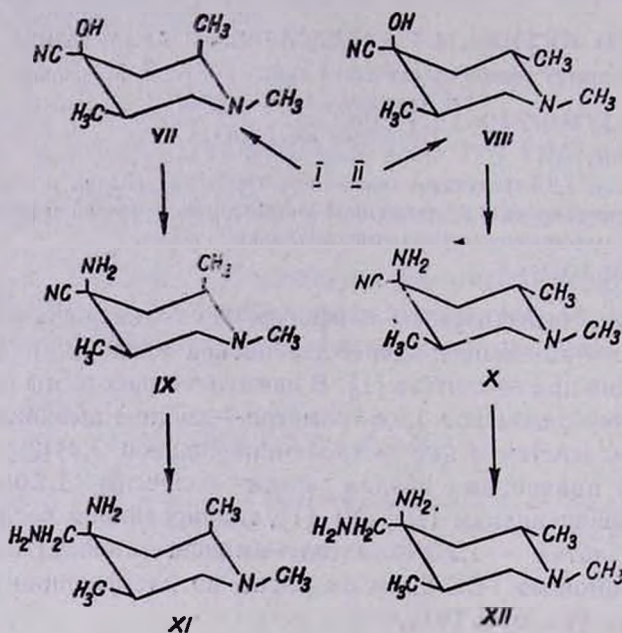
Синтезированы 1,2,5-триметил-4-амино-4-аминометилпиперидины и изучены их конфигурации. Гидрированием 1,2,5-триметил-4-диалкиламино-4-цианопиперидинов получен ряд 1,2,5-триметил-4-диалкиламино-4-аминометилпиперидинов.

Табл. 2, библиограф. ссылок 2.

Ранее нами были изучены конфигурации геометрических изомеров 1,2,5-триметил-4-аминопиперидин-4-карбоновой кислоты и промежуточных соединений при ее синтезе [1]. В настоящей работе мы изучали конфигурации стереоизомеров 1,2,5-триметил-4-амино-4-аминометилпиперидинов. Взаимодействием *цис*- и *транс*-пиперидинов I, II [2] с хлористым аммонием и цианистым калием были получены 1,2,5-триметил-4-амино-4-цианопиперидины (III, IV) [1], гидрированием последних алюмогидридом лития — 1,2,5-триметил-4-амино-4-аминометилпиперидины (V, VI). С помощью ТСХ были выделены по две фракции из каждого стереоизомера (Va, б) и (VIa, б):



Конфигурация последних была установлена встречным синтезом. Пропусканием тока аммиака через метанольные растворы оксинитрилов с аксиальным расположением VII, VIII при 60° были получены соответствующие *цис*- и *транс*-аминонитрилы IX, X, а их гидрированием алюмогидридом лития—*цис*- и *транс*-диамины пиперидинового ряда. По данным ТСХ и т. пл. пикратов, они оказались идентичными с Va и VIa.



Далее гидрированием 1,2,5-триметил-4-диалкиламино-4-цианопиперидинов с помощью алюмогидрида лития в абс. эфире получен целый ряд 1,2,5-триметил-4-диалкиламино-4-аминометилпиперидинов, оказавшихся, по данным ТСХ, смесью *цис*- и *транс*-изомеров XIII—XIX.

Экспериментальная часть

1,2,5-Триметил-4-цианопиперидин-4-олы [1], 1,2,5-триметил-4-амино-4-цианопиперидины [1] и 1,2,5-триметил-4-диалкиламино-4-цианопиперидины получены по известным рецептам.

Гидрирование 1,2,5-триметил-4-амино-4-цианопиперидинов. К охлажденному льдом раствору 0,087 моля LiAlH_4 в 135 мл абс. эфира прибавили смесь 0,072 моля аминонитрила в 15 мл абс. эфира. Смесь нагревали 14 час. при температуре кипения эфира, затем разложили последовательным прибавлением 13 мл воды и 3 мл 20% раствора едкого натра. Эфирный раствор слили с белого осадка, осадок несколько раз промыли абс. эфиром. Эфирные экстракты объединили, высушили над сульфатом магния. После удаления растворителя получили диамины пиперидинового ряда, выходы и константы которых приведены в табл. 1, R_f и т. пл. пикратов разделенных конформеров—в табл. 2.

Таблица 1

Выходы и физико-химические константы аминопиперидинов

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Т. пл. пикратов, °С	R_f
V	37,5	109—112/9	1,4780	0,9109	224—225	—
Va	—	—	—	—	228—229	0,71
Vб	—	—	—	—	232—233	0,81
IX	36,1	108—110/8	1,4730	0,9215	229	0,71
VI	39,1	98—102/9	1,4765	0,9087	233—234	—
VIa	—	—	—	—	236—237	0,72
VIб	—	—	—	—	239—240	0,84
X	35,4	98—100/8	1,4750	0,9206	236—237	0,71

" Система растворителей: бутанол—уксусная кислота—вода, 4:1:5; проявление—парами йода.

1,2,5-ՏՐԻՄԵԹԻԼ-4-ԱՄԻՆԱ-4-ԱՄԻՆԱՄԵԹԻԼՊԻՊԵՐԻԴԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ՈՒ ԿՈՆՖՈՐՄԱՑԻՈՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

2. 2. ԹՈՍՍՈՒՆՅԱՆ, Մ. Ի. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

1,2,5-Տրիմեթիլ-4-պիպերիդոնների (I, II) փոխազդմամբ ամոնիումի քլորիդի և կալիումի ցիանիդի հետ ստացված են 1,2,5-տրիմեթիլ-4-ամինա-4-ցիանպիպերիդիններ (III, IV), որոնք փոխարկվել են համապատասխան դիամինների (V, VI): Նրաջերտ քրոմատագրաֆիայի օգնությամբ յուրաքանչյուր իզոմերից անջատված են երկու կոնֆորմերներ (Va, б) և (VI a, б): Հաստատված է վերջիններիս կոնֆիգուրացիան:

SYNTHESIS AND CONFORMATIONAL INVESTIGATIONS IN THE SERIES OF 1,2,5-TRIMETHYL-4AMINO-4-AMINOMETHYLPIPERIDINES

H. H. TOSSUNIAN, M. R. BAGHDASSARIAN and S. H. VARTANIAN

A series of 1,2,5-trimethyl-4-amino-4-aminomethylpiperidines are obtained by the hydration of 1,2,5-trimethyl-4-amino-4-cyanpiperidines.

By the aid of chromatography two conformers are separated from each *cis*- and *trans*-isomers of 1,2,5-trimethyl-4-amino-4-aminomethylpiperidine.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. О. Тосунян, В. Н. Мадакян, Р. Г. Мирзоян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 28, 216 (1975).
2. И. Н. Назарова, Н. И. Шецов, Изв. АН СССР, 1959, 2161.

Таблица 2

1,2,5-Триметил-4-аминометил-4-замещенные пиперидины

Заместитель	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	R_f^*	Т. пл. пикратов, °C	А н а л и з, %					
							С		Н		N	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
NH ₂	32,8	106—109/12	1,4720	0,9249	0,75 0,83	222—223	62,85	63,11	12,47	12,35	23,56	24,53
N(CH ₃) ₂	21,8	92—95/8	1,4770	0,8947	0,64 0,62	156—157	66,70	66,27	12,81	12,64	21,35	21,06
N(C ₂ H ₅) ₂	35,5	103—105/8	1,4810	0,8993	0,81 0,77	215—216	69,01	68,66	12,63	12,41	14,11	14,08
N(C ₄ H ₉) ₂	30,2	106—108/8	1,4750	0,8866	0,77 0,84	127—128	71,89	72,02	13,01	13,11	14,44	14,82
	33,4	112—115/12	1,4760	0,9735	0,83 0,77	212—213	65,01	64,68	11,38	11,27	17,53	17,41
NHC ₆ H ₅	64,12	165—167/6	1,5020	0,9561	0,79 0,67	154—155	71,67	71,09	12,85	12,32	16,38	16,58
	20,4	107—109/12	1,4730	0,9137	0,84 0,82	203—204	70,45	70,80	12,21	12,20	16,98	17,55

* ТСХ осуществлена на пластинках с незакрепленным слоем окиси алюминия II степени активности в системе бутанол : уксусная кислота : вода, 4 : 1 : 5. Проявление — парами йода.