



## Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20, ПМР спектры в  $\text{CCl}_4$  получены на спектрометре «Varian T-60» с рабочей частотой 60 МГц, внутренний стандарт ТМС. ГЖХ выполнена на приборе «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором, колонка  $120 \times 0,3$  см, неподвижная фаза «Silicon Elastomer E-301» (6%) на хроматоне N-AW (0,20—0,25 мм), обработанном ГМДС, газ-носитель—азот, скорость 0,9 л/ч. ТСХ выполнена на силуфоле UV-254 в системе вода—уксусная кислота, 5 : 2 для XII—XVII; вода—уксусная кислота, 1 : 1 для XVIII—XXIII. Проявление—парами йода.

*Оксим 1,2,5-триметил-4-формилпиперидина (III)*. К смеси 8,8 г (0,057 моля) 1,2,5-триметил-4-формилпиперидина и 5,3 г (0,08 моля) солянокислого гидроксилamina при перемешивании и охлаждении льдом с солью прикапывают раствор 3,5 г (0,087 моля) NaOH в 15 мл воды при 0—5°, затем перемешивают при комнатной температуре 5 ч, высаливают поташом и экстрагируют бензолом. После высушивания над сульфатом натрия и отгонки бензола остаток перегоняют в вакууме. Получают 8 г (82,6%) оксима III, т. кип. 122—123°/1 мм, при стоянии кристаллизуется, т. пл. 78—80°. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1660 (C=N), 3200 (OH). Найдено %: C 63,55; H 10,53; N 16,33,  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ . Вычислено %: C 63,49; H 10,65; N 16,45.

Аналогично из 3,1 г (0,015 моля) 1-бензил-4-формилпиперидина, 1,4 г (0,02 моля) солянокислого гидроксилamina и 0,9 г (0,0225 моля) NaOH в 7 мл воды получают 2,6 г (79,5%) оксима IV, т. пл. 78—79° (вода—спирт). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1610 (C=C аром.), 1660 (C=N). Найдено %: C 71,64; H 8,22; N 12,77,  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ . Вычислено %: C 71,53; H 8,31; N 12,83.

*1,2,5-Триметил-4-цианопиперидин (V)*. Раствор 12 г (0,07 моля) оксима 1,2,5-триметил-4-формилпиперидина в 100 мл уксусного ангидрида при перемешивании в колбе нагревают при 120—125° 5 ч. Избыток уксусного ангидрида удаляют, остаток обрабатывают раствором поташа до щелочной реакции, экстрагируют эфиром, сушат над сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 5,1 г (47,9%) V, т. кип. 112—115°/3,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4610,  $d_4^{20}$  0,9217. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2250 (C≡N). Найдено %: C 70,89; H 10,46; N 18,22,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2$ . Вычислено %: C 71,00; H 10,59; N 18,40.

Аналогично из 2,2 г (0,01 моля) оксима 1-бензил-4-формилпиперидина и 18 мл уксусного ангидрида получают 1,5 г (75%) нитрила VI, т. кип. 151°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5310,  $d_4^{20}$  0,9760. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1585, 1610 (C=C аром.), 2250 (C≡N). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 3,36 с ( $\text{CH}_2$  бензил), 7,16 с ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Найдено %: C 78,06; H 7,92; N 14,03,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2$ . Вычислено %: C 77,95; H 8,05; N 13,99.

*Арил(алкил)-4-пиперидилкетоны (VII—XXIII)*. К реактиву Гриньяра, полученному из 2,85 г (0,12 г-ат) магниевых стружек, 0,12 моля алкил- или арилгалогенида и 50 мл абс. эфира, прикапывают раствор 0,03 моля нитрила в 30 мл эфира. Реакционную смесь при кипячении перемешивают 8—10 ч, затем выливают на смесь 40 мл конц. соляной кис-

Таблица

## Арил(алкил)-4-пиперидилкетоны VII—XXIII

Соединение	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Выход, %	Т. кип., °C/мм.ст. пл., °C	d <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Время удерживания, мин/°C. R <sub>f</sub>	ИК спектр C=O, ν, см <sup>-1</sup>	ПМР спектр. δ, м. д.	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. ДНФГ, °C
											C	H	N	C	H	N	
VII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	86	140/1,5	1,5305	0,9678	2,7,212	1715	1,96 с (COCH <sub>3</sub> )	77,50	8,69	6,47	77,38	8,81	6,45	228—230
VIII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	75	150/1,5	1,5260	0,9801	3,3,212	1720	2,31 к (COCH <sub>3</sub> )	77,78	9,04	6,20	77,89	9,15	6,06	152—153
IX	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	81	159—160/1,5	1,5210	1,0066	4,6,212	1720	2,30 т (COCH <sub>3</sub> )	78,38	9,53	5,66	78,32	9,45	5,71	181—183
X	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	83	167—168/1,5	1,5180	0,9969	6,0,212	1720	2,30 т (COCH <sub>3</sub> )	78,75	9,68	5,53	78,72	9,71	5,40	—
XI	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub>	73	177—178/1,5	1,5140	1,0145	8,0,212	1715	2,28 т (COCH <sub>3</sub> )	78,99	9,88	5,01	79,08	9,95	5,12	—
XII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	o-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	70	45—46	—	—	0,56	1660	2,33 с (o-CH <sub>3</sub> )	81,64	7,75	4,72	81,77	7,90	4,77	98—100
XIII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	m-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	79	74—76	—	—	0,60	1670	2,27 с (m-CH <sub>3</sub> )	81,59	7,66	4,39	81,77	7,90	4,77	125—127
XIV	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	82	72—74	—	—	0,46	1665	2,30 с (p-CH <sub>3</sub> )	81,85	7,76	4,89	77,63	7,90	4,77	123—125
XV	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	56	81—83	—	—	0,45	1670	3,70 с (p-OCH <sub>3</sub> )	77,50	7,54	4,40	81,68	7,49	4,52	140—142
XVI	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	67	84—86	—	—	0,54	1665	7,0—7,93 м (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	81,67	7,36	4,88	77,63	7,57	5,01	137—139
XVII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	55	35—36	—	—	0,41	1715	3,52 с (COCH <sub>3</sub> )	81,55	7,73	4,53	81,77	7,90	4,77	104—106
XVIII	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	o-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	50	185,3	1,5313	0,9965	0,63	1675	2,38 с (o-CH <sub>3</sub> )	78,15	9,40	5,81	78,32	9,44	5,70	—
XIX	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	m-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	56	187,3	1,5320	0,9973	0,66	1670	2,33 с (m-CH <sub>3</sub> )	78,10	9,30	5,85	78,32	9,44	5,70	—
XX	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	31	170,2	1,5315	0,9970	0,68	1665	2,31 с (p-CH <sub>3</sub> )	78,22	9,58	5,75	78,32	9,44	5,70	—
XXI	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	23	188/2,5	1,5330	1,0429	0,66	1660	3,77 с (p-OCH <sub>3</sub> )	73,35	8,69	5,21	78,52	9,87	5,35	—
XXII	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	46	156,2	1,5305	0,9986	0,64	1670	7,27—8,03 м (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	77,75	9,01	5,90	77,87	9,15	6,05	—
XXIII	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	31	156/1,5	1,5150	0,9705	0,68	1695	3,55 с (COCH <sub>3</sub> )	78,41	9,25	5,53	78,32	9,44	5,70	—

лоты и 60 г льда. водный слой отделяют и кипятят с обратным холодильником 8 ч. Подщелачивают поташом, экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Константы полученных кетонов VII—XXIII приведены в таблице.

### ՊԻՊԵՐԻԴԻՆԱՑԻՆ ՇԱՐՔԻ ԱՐԻԼ(ԱԼԿԻԼ)ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ռ. Հ. ԿՈՒՐՈՅԱՆ, Ա. Ի. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ, Գ. Մ. ՍԵՆՅԱՆ Է Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Առաջարկված է պիպերիդին-4-կարբոնաթթուների նիտրիլների ստացման նոր եղանակ, որոնք հանդիսանում են արիլ(ալկիլ)-4-պիպերիդիլկետոնների սինթեզի համար մատչելի ելանյութեր:

### SYNTHESIS OF ARYL (ALKYL) KETONES OF THE PIPERIDINE SERIES

R. A. KUROYAN, A. I. MARKOSSIAN, G. M. SNKHCHIAN  
and S. A. VARTANIAN

A novel method has been proposed for the preparation of piperidine-4-carboxylic acid nitriles which are available starting materials for the synthesis of aryl(alkyl)-4-piperidyl ketones.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. E. Lyle, S. A. Leone, H. J. Trosclanec, G. H. Warner, J. Org. Chem., 24, 330 (1959).
2. B. Elpern. пат. США, 3043844, [С. А. 57, 165731 (1962)].
3. Фр пат. 1316988, [С. А. 61, 9471d (1964)].
4. R. E. Lyle, H. J. Trosclanec, G. H. Warner, J. Org. Chem., 24, 338 (1959).
5. Р. А. Куроян, А. Г. Паносян, Н. А. Куроян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 27 945 (1974).
6. B. Hermans, P. Van Daele, Ind. Chim Belge, 32 (Spec No) 64 (1967). [С. А., 70, 57585u (1969)].

Армянский химический журнал, т. 36, № 9, стр. 617—619 (1983 г.)

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.138.2.547

### ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ НЕКОТОРЫХ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Н. М. АРАКЕЛЯН, А. Б. ЕРЕМЯН, С. Е. ИСАБЕКЯН,  
С. А. ПАПАЯН и Э. Г. ДАРБИНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 VI 1982

$\beta$ -Дикетонаты металлов нашли широкое применение в различных областях науки и техники. Они являются катализаторами или компонентами каталитических систем в процессах димеризации, олигомериза-