

из фильтрата удалялся спирт, а остаток перегонялся в вакууме. Получено 4,7 г (57%) дитиофосфата с т. кип. 130—133°/1 мм,  $n_D^{25}$  1,5254. Найдено %: С 34,56; Н 5,24; Р 11,07; S 22,98.  $C_8H_{16}PO_2S_2Cl$ . Вычислено %: С 34,97; Н 5,82; Р 11,29; S 23,31. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1650 (C=C), 1170 (РОС). ПМР спектр ( $CCl_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 5,6—6,0 м (CH=CH), 4,18 д. д. (2H,  $CH_2Cl$ ,  $J_{HH} = 6,8$  Гц), 4,05 д. к. (4H,  $POCH_2CH_3$ ,  $J_{PH} = 9,5$  Гц,  $J_{HH} = 7,0$  Гц), 3,50 д. д. (2H,  $PSCH_2$ ,  $J_{PH} = 13,3$  Гц,  $J_{HH} = 7,2$  Гц), 1,22 т (6H,  $POCH_2CH_3$ ).

*Хлористый триметил(4-О,О-диэтилфосфонидиобутен-2-ил)аммоний*. Через 3,9 г (0,014 моля) О,О-диэтил-S-(4-хлорбутен-2-ил)дитиофосфата в 20 мл абс. эфира при охлаждении пропущено 0,9 г (0,014 моля) триметиламина. Эфир декантировался, осадок промывался абс. эфиром и сушился в вакууме. Получено 3,2 г (67%) соли с т. пл. 105—108°. Найдено %: С 39,24; Н 7,11; N 3,95; Р 8,85.  $C_{11}H_{25}PS_2NO_2Cl$ . Вычислено %: С 39,58; Н 7,49; N 4,19; Р 9,20. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1650 (C=C), 1170 (РОС), ПМР спектр ( $D_2O$ ),  $\delta$ , м. д.: 5,7—6,3 м (2H, CH=CH), 4,58 д (2H,  $CH_2N^+$ ,  $J_{NH} = 6,0$  Гц), 4,13 д. к. (4H,  $POCH_2CH_3$ ,  $^3J_{PH} = 9,3$  Гц,  $J_{HH} = 7,0$  Гц), 3,57 д. д. (2H,  $SCH_2$ ,  $J_{PH} = 17,5$  Гц,  $J_{HH} = 6,7$  Гц), 3,40 с и 3,38 с (9H,  $NCH_3$ ). 1,31 т (6H,  $POCH_2CH_3$ ).

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Погосян А. С., Абрамян Т. Д., Лулукян Р. К., Торгомлян А. М., Годовиков Н. Н., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 10, с. 647.
2. Погосян А. С., Торгомлян А. М., Годовиков Н. Н., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 6, с. 365.
3. Погосян А. С., Торгомлян А. М., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 6, с. 392.
4. Землянский Н. И., Приб О. А., Драч Б. С. — ЖОХ, 1961, т. 31, № 3, с. 880.

*Армянский химический журнал, т. 41, № 5, стр. 311—313 (1988 г.)*

УДК 547.822.3 : 547.824

### 1-БЕНЗИЛ-2,2-ДИМЕТИЛ-4-ПИПЕРИДОН И ЕГО НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Р. Э. МАРКАРЯН, Г. К. АЙРАПЕТЯН и А. С. НОРАВЯН

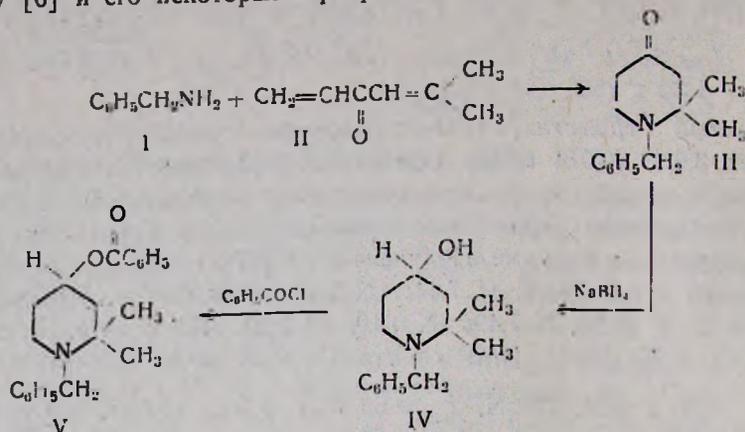
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 VI 1986

Производные замещенных 4-пиперидонов имеют широкое применение в синтезе биологически активных веществ, обладающих выраженными болеутоляющими свойствами [1, 2]. При этом исходными соединениями служат в основном 1-алкил(арилалкил)замещенные 4-пиперидоны, методы синтеза которых широко и многосторонне изучены [3—6]. Сущность этих методов заключается во взаимодействии соответст-

вующих первичных аминов с замещенными дивинилкетонами или метоксикетонами в водной среде.

Настоящая работа посвящена получению не описанного в литературе 1-бензил-2,2-диметил-4-пиперидона (III) по видоизмененному методу [6] и его некоторым превращениям.



Трудность разделения исходного амина от конечного продукта преодолевается выделением первого в виде карбоната и пиперидона III в виде гидрохлорида.

Установлено, что выделение 1-бензил-2,2-диметил-4-пиперидона, ввиду его частичного разложения при перегонке, целесообразно осуществлять на колонке с окисью алюминия.

Осуществлены превращения пиперидона III в спирт IV и сложный эфир V, структуры которых доказаны элементарным анализом и спектральными методами.

### Экспериментальная часть

Чистота всех полученных соединений проверена тонкослойной хроматографией. ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле. Спектры ПМР сняты на спектрометре «Varian T-60», внутренний эталон ТМС. ТСХ проведена на окиси алюминия II степени активности, элюент бензол-ацетон (5 : 1), проявитель—пары йода.

**1-Бензил-2,2-диметил-4-пиперидон (III).** Получают из смеси 10,7 г (0,1 моля) бензиламина I, 11,0 г (0,1 моля)  $\beta$ , $\beta$ -диметилдивинилкетона II [7] и 30 мл воды по методу работы [6]. По окончании реакции подкисляют 10% раствором соляной кислоты, кислый водный слой промывают 100 мл эфира, подщелачивают 10% NaOH, экстрагируют эфиром, сушат над сульфатом натрия, растворитель удаляют, остаток растворяют в 150 мл абс. эфира и для удаления непрореагировавшего бензиламина обрабатывают 150—200 г сухого льда. Образовавшийся карбонат бензиламина (3,1 г) отфильтровывают в вакууме водоструйного насоса, удаляют эфир. Получают 16,0 г маслообразного продукта с  $R_f$  0,74 (остаток на старте).

А. 8,0 г сырого маслообразного продукта растворяют в 25 мл абс. бензола и вносят в колонку длиной 30 см, наполненную 150 г окиси

алюминия II степени активности. С помощью 150 мл бензола было элюировано 3,5 г (32%) соединения III с  $R_f$  0,74,  $n_D^{20}$  1,5540. Найдено %: С 77,10; Н 8,92; N 6,65.  $C_{11}H_{13}NO$ . Вычислено %: С 77,38; Н 8,81; N 6,45. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1710—1720 (C=O), 1595—1610 (C=C аром.). Пикрат, т. пл. 149° (этанол-эфир). Найдено %: N 12,80.  $C_{20}H_{22}N_4O_3$ . Вычислено %: N 12,55. Спектр ПМР в  $CD_3OD$ ,  $\delta$ , м. д.: 1,5 с (6H, 2CH<sub>3</sub>), 2,7 (2H, 5-CH<sub>2</sub>), 3,1 с (2H, 3-CH<sub>2</sub>), 3,6 т (2H, CH<sub>2</sub>N), 4,1 с (2H, ArCH<sub>2</sub>N), 7,3 с (5H, H-аром.).

Гидрохлорид, т. пл. 107—109° (ацетон-эфир). Найдено %: N 5,80; Cl<sup>-</sup> 13,80.  $C_{14}H_{23}ClNO$ . Вычислено %: N 5,52; Cl<sup>-</sup> 13,97.

Б. Из 8,0 г маслообразного сырого продукта в эфирном растворе получают 5,5 г (43%) гидрохлорида III с т. пл. 107—109° (ацетон-эфир), что соответствует 4,7 г основания.

1-Бензил-4-гидрокси-2,2-диметилпиперидин (IV). К 10,5 г (0,048 моля) пиперидона III в 100 мл абс. метанола при комнатной температуре небольшими порциями прибавляют 2,8 г (0,075 моля) боргидрида натрия и перемешивают при той же температуре еще 4 ч. Метанол отгоняют досуха, из остатка продукт реакции извлекают 150 мл эфира. После удаления последнего остаток фракционируют в вакууме. Получают 5,4 г (51%) IV, т. кип. 152—154°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5137. Найдено %: С 76,90; Н 9,90; N 6,62.  $C_{14}H_{21}NO$ . Вычислено %: С 76,67; Н 9,65; N 6,39. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3260—3400 (ОН-ассоц.), 1605, 1595 (C=C аром.).

Пикрат, т. пл. 102—103° (этанол). Найдено %: N 12,90.  $C_{20}H_{24}N_4O$ . Вычислено %: N 12,50.

Гидрохлорид 1-бензил-2,2-диметил-4-бензилоксипиперидина (V). К 3,7 г (0,017 моля) аминспирта IV и 30 мл бензола при комнатной температуре прикапывают 2,8 г (0,02 моля) бензоилхлорида в 10 мл бензола и смесь кипятят 6 ч. По окончании выделившиеся кристаллы отфильтровывают, высушивают и перекристаллизовывают из этанола. Получают 2,7 г (44%) V, т. пл. 159—160°;  $R_f$  0,68. Найдено %: N 4,21; Cl<sup>-</sup> 9,84.  $C_{21}H_{21}NO_2 \cdot HCl$ . Вычислено %: N 3,89; Cl<sup>-</sup> 9,87. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1705 (C=O), 1595, 1580 (C=C аром.). ПМР спектр в  $D_2O$ ,  $\delta$ , м. д.: 1,4 д (6H, 2CH<sub>3</sub>), 1,8—2,3 м (4H, 2CH<sub>2</sub>CHON), 3,4—3,7 м (3H, 5-CH<sub>2</sub>N и 4-CHON), 4,2 с (2H, ArCH<sub>2</sub>N), 7,3—8,1 м (10H, H-аром.).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Назаров И. Н., Простаков Н. С., Швецов Н. И. — ЖОХ, 1956, т. 26, № 10, с. 2798.
2. Пат. 1341366 (1963) Фр./Janssen Dr. — С. А., 1964, в. 61, р. 3076.
3. Назаров И. Н., Райгородская В. Я., Готман Ф. И., Руденко В. А. — Изв. АН СССР, ОХН, 1949, № 5, с. 493.
4. Назаров И. Н., Руденко В. А. — Изв. АН СССР, ОХН, 1948, № 6, с. 610.
5. Вартамян С. А., Жамагорцян В. Н., Нораян А. С. — Изв. АН Арм.ССР, ХН, 1964, т. 17, № 2, с. 196.
6. Вартамян Р. С., Мартиросян В. О., Вартамян С. А. — Арм. хкм. ж., 1984, т. 37, № 11, с. 724.
7. Назаров И. Н., Вартамян С. А. — ЖОХ, 1952, т. 22, № 10, с. 1794.