

Координаты атомов ($\times 10^4$) в соединении II

Атом	x	y	z	Атом	x	y	z
C(1)	6584 (2)	4197 (2)	1717 (4)	C(11)	820 (2)	4852 (2)	1937 (4)
C(2)	6976 (2)	4632 (2)	-1460 (4)	C(12)	-1281 (2)	5186 (2)	2342 (4)
C(3)	3809 (2)	3548 (2)	2947 (4)	C(13)	-1024 (2)	2875 (2)	6403 (4)
C(4)	2640 (2)	3516 (2)	4 (5)	C(14)	2175 (2)	2604 (2)	4808 (5)
C(5)	3832 (2)	2843 (2)	2174 (5)	C(15)	1143 (2)	2726 (2)	7378 (4)
C(6)	3863 (2)	2080 (2)	-565 (5)	C(16)	679 (2)	1669 (2)	5131 (4)
N(1)	5092 (6)	3686 (5)	798 (11)	N(11)	797 (6)	3749 (5)	3896 (11)
N(2)	5287 (6)	4532 (5)	-3410 (12)	N(12)	-1979 (6)	4245 (5)	4897 (13)
N(3)	5642 (6)	5296 (4)	-3739 (12)	N(13)	-2402 (6)	5072 (5)	4997 (13)
C(1)	5805 (7)	4063 (6)	343 (15)	C(11)	270 (8)	4317 (6)	3229 (14)
C(2)	5951 (7)	4314 (6)	-1016 (15)	C(12)	-644 (4)	4499 (6)	3455 (14)
C(3)	5279 (8)	4234 (6)	-2051 (15)	C(13)	-1072 (8)	4096 (6)	4534 (13)
C(4)	4576 (8)	3785 (6)	-1627 (15)	C(14)	-502 (7)	3437 (6)	5187 (13)
C(5)	4492 (7)	3528 (5)	-190 (16)	C(15)	399 (8)	3300 (6)	4862 (14)
C(6)	3741 (8)	3033 (6)	263 (15)	C(16)	1068 (8)	2617 (6)	5492 (15)

ют и выливают в 0,5 л воды, образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают на фильтре и сушат. Получают 1,5 г смеси изомеров.

Хроматографируют 2 г смеси на колонке с силикагелем (элует—бензол). Из первой фракции получают 0,78 г соединения II, из второй — 0,73 г соединения III.

4-Гидразино-3,5,6-трихлор-2-трихлорметилпиперидин (III). Тпл 120...122 °С. ИК спектр: 3400 см^{-1} (NHNH₂). ЯМР ¹³C: 95,4 (CCl₃), 116,1, 118,4 (C₃), 145,8 (C₆), 149,6 (C₂), 152,8 м. д. (C₄).

6-Гидразино-3,4,5-трихлор-2-трихлорметилпиперидин (III). Тпл 139...141 °С. ИК спектр: 3460 см^{-1} (NHNH₂). ЯМР ¹³C: 96,4 (CCl₃), 115,4, 118,0 (C₃), 143,8 (C₆), 148,8 (C₆), 151,0 м. д. (C₂).

Рентгеноструктурное исследование соединения II. Бесцветные хорошо окрашенные моноклинные кристаллы C₁₂H₁₂N₂Cl₆; a = 14,719(3), b = 16,589(3), c = 9,304(2) Å, γ = 83,5(1)°, V = 2259,2 Å³, M = 330, D_{calc} = 1,95 г/см³, Z = 8. Пространственная группа P2₁/b. Экспериментальный материал в количестве 2469 независимых ненулевых отражений получен на автоматическом дифрактометре ДАР-УМ на монохроматизированном CuKα-излучении. Sinθ/λ max = 0,6. Кристаллы радиационно неустойчивы, что сказалось на качестве эксперимента. Структура решена прямыми статистическим методом. Уточнение проведено в полноматричном анизотропном приближении до R = 0,072. Атомы водорода не локализованы. Все расчеты выполнены на РС-АТ по комплексу программ Шелдрика [7]. В табл. 3 приведены координаты атомов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мельников Н. Н. // Пестициды. — М.: Химия, 1987. — С. 511.
2. Прокопьев В. К., Кобряков К. И., Шейхеймер М. Г.-А., Руденко В. А., Шманская М. В., Лейтис Л. Я. // Итоги науки и техники. Органическая химия. — М.: ВНИИТИ, 1990. — Т. 16. — С. 315.
3. Ger. Offen. 2558399 / McGregor S. D. // С. А. — 1976. — Vol. 85. — 177258.
4. Pat. 628486 Belg. / Redeman C. T. // С. А. — 1964. — Vol. 60. — 15841a.
5. Овчинников В. Г. // Итоги науки и техники. Органическая химия. — М.: ВНИИТИ, 1990. — Т. 16. — С. 284.
6. Collins I., Roberts S. M., Suschitzky H. // J. Chem. Soc. (C). — 1971. — N 1. — P. 167.
7. Sheldrick G. M. Shelx-76. Program for crystal structure determination. — University of Cambridge, England. — 1976.

Институт химической физики
в Черноголовке, Черноголовка 142432

Поступило в редакцию 09.10.93

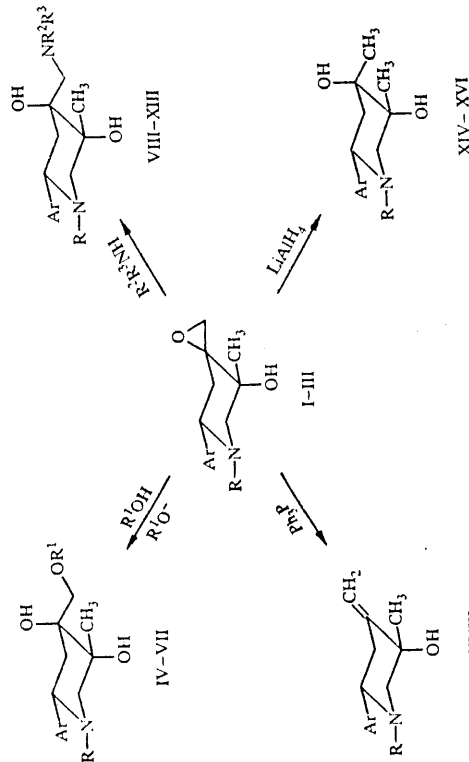
А. М. Знонок, Е. Б. Окаев

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПИПЕРИДИН-4-СПИРО-2'-ОКСИРАНОВ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Изучена реакция раскрытия эпоксианно цикла пиперидин-4-спиро-2'-оксиранов N-, O-, H-, C- и R-нуклеофилами и получены соответствующие производные 3,4-дигидроокс- и 3-гидроксипиперидина. При взаимодействии указанных эпоксианов с магнийорганическими соединениями наблюдаются перегруппировка с сужением пиперидинового цикла в пирролидиновый и одновременная функционализация последнего гидроксиметильной группой.

Соединения, содержащие спироциклический оксирановый фрагмент, встречаются среди как природных, так и синтетических биологически активных веществ. В числе природных представителей этого ряда следует отметить растительные гликозиды *Phyllanthosaine* и *Phyllanthoside*, обладающие противоопухолевой активностью [1], токсин Jodgellin В, перспективный в качестве антифиданта [2]. Синтетические спирооксираны стероидного ряда проявляют антиманерогенную и анаболитическую активность [3], а также обладают ингибирующим действием на некоторые ферменты, в частности 3-оксо-Δ⁵-стероидизомеразу [4]. Адамантилспирооксиран и некоторые его производные по эпоксианно циклу обладают противоязвенной активностью [5]. Все вышесказанное обуславливает интерес к синтезу как спирооксиранов, так и различных их производных по эпоксианно циклу.

О синтезе 3-гидроксипиперидин-4-спиро-2'-оксиранов (I—III) мы сообщали ранее [6]. Настоящая работа посвящена исследованию их взаимодействия с нуклеофильными реагентами.



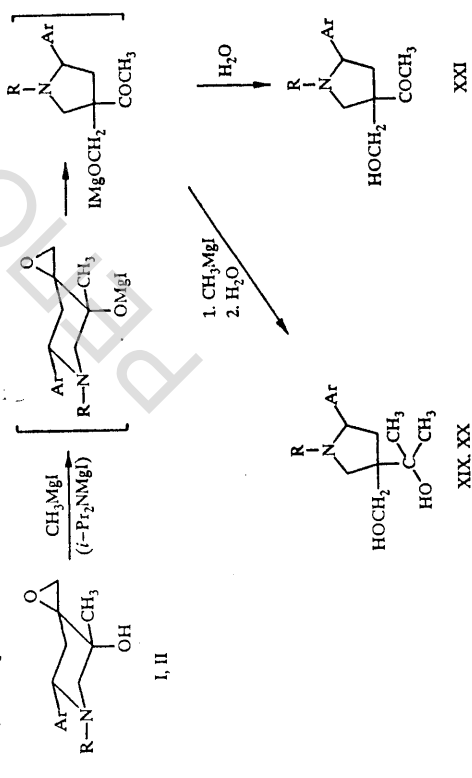
XVII, XVIII

I, IV, VI, VIII, X, XII, XIV, XVII, Ar = Ph, R = PhCH₂; II, V, VII, XI, XIII, XV, XVIII Ar = 4-CH₃OC₆H₄, R = PhCH₂; III, IX, XVI Ar = 4-CH₃OC₆H₄, R = CH₃; IV, V, R¹ = CH₃; VI, VII R¹ = (CH₃)₂CH; VIII R² = R³ = CH₃; IX R² = PhCH₂, R³ = H; X, XI R², R³ = CH₂CH₂OCH₂CH₂; XII, XIII R² = CH₃(CH₂)_n, R³ = H

Реакция эпоксидов I—III с метиловым или изопропиловым спиртом, катализируемая основанием, приводит к продуктам нуклеофильного раскрытия эпоксидного цикла алкоксид-ионом (IV—VII), причем во всех случаях атака нуклеофила направлена преимущественно на менее пространственно затрудненный атом углерода оксиранового цикла. Также же региоспецифичность наблюдается и в случае других нуклеофилов. Так, взаимодействие с первичными и вторичными аминами приводит к 3*a*,4*a*-дигидрокси-4*e*-алкил(диалкил)аминометилпиперидинам (VIII—XIII), а при восстановлении алюмогидридом лития образуются 3*a*,4*a*-дигидрокси-3*e*,4*e*-диметилпиперидины (XIV—XVI). Представители последнего класса веществ получены ранее взаимодействием соответствующих 3*a*-гидрокси-пиперидин-4-онов с магниорганическими соединениями [7], однако в этих условиях они образовывались в качестве минорных продуктов. Так, выход диола XVI составлял 19%, а его изомера с противоположной конфигурацией при С(4) — 79%. В то же время использование оксиранов I—III позволяет получить диолы XIV—XVI с высокими выходами и в качестве единственных продуктов.

Реакция пиперидин-4-спиро-2'-оксиранов с трифенилфосфинем приводит к 4-метиленипиперидинам (XVII, XVIII). Формально двухстадийный процесс метилирования пиперидин-4-онов диазометаном и дезоксигенирования эпоксидов трифенилфосфином равнозначен реакции Виттига. Однако непосредственное замещение карбонильного кислорода на метиленовую группу под действием трифенилметилфосфорана не может быть использовано ввиду необходимости применения для генерирования последнего сильных оснований. В то же время известно, что 3-гидрокси-пиперидин-4-оны в сильноосновных условиях претерпевают перегруппировку с сужением пиперидинового цикла [8].

Строение синтезированных соединений подтверждено спектральными данными. Так, в спектре ПМР соединений IV—XVIII присутствуют сигналы протонов метильной группы при С(3), ароматического ядра, гидроксильных групп, заместителя R при атоме азота, пиперидинового цикла, а также протонов метиленовой группы при С(4). Протоны при С(5) и С(6) образуют АВХ-спиновую систему с КССВ $J_{\text{H}^a\text{H}^b} = 13.4...15.0$, $J_{\text{H}^c\text{H}^d} = 3.4...4.0$, $J_{\text{H}^e\text{H}^f} = 10.9...12.3$ Гц. В ИК спектрах соединений IV—XVIII наблюдается полоса поглощения гидроксильных групп при 3420...3460, полосу соответствующую связи С—Н при 2800...3060, ароматическому ядру (1490 см^{-1}) и др. Поглощение экзотрициклической двойной связи в соединениях XIX, XX проявляется при 1650 см^{-1} .



К неожиданному результату привело взаимодействие спирта [3-гидрокси-пиперидин-4,2'-оксиранов] I, II с метилмагнийдиодом. Вместо 3,4-дигидрокси-3-метил-4-этилпиперидинов единственными продуктами реакции оказались 3-гидрокси-2-пропилпиперидины XIX, XX. Предполагаемый нами механизм их образования включает депротонирование гидроксильной группы, миграцию σ -связи от С(3) к С(4), приводящую к сужению цикла, и присоединению второй молекулы метилмагнийиодида к промежуточному гидроксиметилацилпиперидину.

Данный механизм подтверждается выделением небольших количеств (выход 13%) кетона XXI из сложной по составу смеси, образующейся при действии на соединение I диизопропиламинагидрида. Катализируемые основаниями перегруппировки третичных спиртов, содержащих в α -положении нуклеофильную группу, были известны ранее [9], однако сведения о том, что роль последней в этом процессе может сыграть атом кислорода эпоксидного цикла, в литературе отсутствует.

В спектрах ПМР производных пиперидина XIX—XXI обнаруживаются сигналы протонов гидроксиметильной группы при 3,72 (XIX, XX) и 3,80 м. д. (XXI). Сигнал протонов ацетильной группы в соединении XXI наблюдается при 2,16, а изопропиловой группы в соединениях XIX, XX — при 1,19...1,21 м. д. Сигналы протонов пиперидинового цикла образуют АМХ-спиновую систему с константами спин-спинового взаимодействия $J_{\text{H}^a\text{H}^b} = 13.2...13.6$, $J_{\text{H}^c\text{H}^d} = 8.8...9.4$, $J_{\text{H}^e\text{H}^f} = 7.4...7.8$ Гц, что хорошо коррелирует с литературными данными для соединений близкой структуры [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР соединений IV—XXI записаны на приборе Bruker WM-360 (360 МГц) или Tesla BS-567 A (100 МГц) в СДС₂, ИК спектры — на приборе Srescord IR-75 в таблетках KBr. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol.

Данные элементного анализа соединений IV—XXI на С, Н, N соответствуют вычисленным. Исходные 1-алкил-6-арил-3*a*-гидрокси-3*e*-метилпиперидин-4-спиро-2'-оксираны I—III получены по методике работы [6].

4*e*-Алкоксиметил-6-арил-1-бензил-3*a*,4*a*-дигидрокси-3*e*-метилпиперидины (IV—VII). Растворяют 0,0025 моль оксирана I или II в 15 мл метанола или пропанола-2 и добавляют 0,0025 моль соответствующего алкоксила. Реакционную смесь кипятят с обратным холодильником 3...4 ч, контролируя ход реакции с помощью ТСХ, далее охлаждают, упаривают, остаток обрабатывают водой (10 мл) и экстрагируют хлористым метиленом (2 × 20 мл). Экстракт сушат сульфатом натрия, упаривают, остаток кристаллизуют из гексана, выделяя соединения IV—VII.

IV: $T_{\text{пл}} 139...141^\circ\text{C}$. Спектр ПМР, δ , м. д., КССВ (J), Гц: 1,09 (3H, с, —); 1,80 (1H, д. д. J = 14,4 и 3,6); 1,92 (1H, д. д. J = 14,4 и 11,8); 2,45 (1H, д. J = 12,0); 2,60 (1H, д. J = 12,0); 2,94 (1H, д. J = 13,7); 3,24 (1H, д. J = 9,1); 3,32 (3H, с, —); 3,48 (1H, с, —); 3,59 (1H, д. д. J = 11,8 и 3,6); 3,64 (1H, д. J = 9,1); 3,75 (1H, д. J = 13,7); 7,23 (10 H, м, —). Выход 85%.

V: $T_{\text{пл}} 134...135^\circ\text{C}$. Спектр ПМР: 1,10 (3H, с, —); 1,74 (1H, д. д. J = 14,5 и 4,2); 1,96 (1H, д. J = 14,5 и 10,6); 2,44 (1H, д. J = 11,5); 2,61 (1H, д. J = 11,5); 2,64 (1H, с, —); 2,92 (1H, д. J = 13,8); 3,24 (1H, д. J = 9,4); 3,34 (3H, с, —); 3,47 (1H, с, —); 3,55 (1H, д. д. J = 11,8 и 3,6); 3,64 (1H, д. J = 9,1); 3,87 (1H, д. J = 13,8 Гц); 3,89 (3H, с, —); 6,89 (2H, д. J = 8,5); 7,23 (5H, с, —); 7,34 (2H, д. J = 8,5). Выход 92%.

VI: $T_{\text{пл}} 91...92^\circ\text{C}$. Спектр ПМР: 1,10 (3H, с, —); 1,10 (3H, д. J = 6,0); 1,13 (3H, д. J = 6,0); 1,82 (1H, д. д. J = 14,4 и 3,9); 1,90 (1H, д. д. J = 14,4 и 11,6); 2,48 (1H, д. J = 11,6); 2,64 (1H, д. J = 11,6); 2,81 (1H, с, —); 2,97 (1H, д. J = 14,3); 3,26 (1H, д. J = 8,7); 3,56 (1H, септет, J = 6,0); 3,63 (1H, д. д. J = 11,6 и 3,9); 3,67 (1H, д. J = 9,1); 3,78 (1H, д. J = 13,7); 7,26 (10H, м, —). Выход 90%.

VII: $T_{\text{пл}} 87...88^\circ\text{C}$. Спектр ПМР: 1,03 (3H, с, —); 1,03 (3H, д. J = 6,0); 1,08 (3H, д. J = 6,0); 1,71 (1H, д. д. J = 14,1 и 3,2); 1,82 (1H, д. д. J = 14,1 и 11,7); 2,41 (1H, д. J = 11,2); 2,58 (1H, д. J = 11,2); 2,73 (1H, с, —); 2,88 (1H, д. J = 13,4); 3,22 (1H, д. J = 9,2); 3,44 (1H, септет, J = 6,0); 3,58 (1H, д. д. J = 11,6 и 3,9); 3,68 (1H, д. J = 8,7); 3,71 (1H, д. J = 13,4); 6,90 (2H, д. J = 8,8); 7,22 (5H, с, —); 7,36 (2H, д. J = 8,8). Выход 70%.

колонку с силикагелем L 40/100 (2 x 25 см), элюируют смесью хлористый метанол—гексан, 1:1, выделяя соединения XVII, XVIII.

XVII: Тпл 88...89 °С. Спектр ПМР: 1,32 (3H, c, —); 2,09 (1H, д, J = 11,6); 2,39 (1H, д, д, J = 15,0 и 3,4); 2,84 (1H, д, д, J = 15,0 и 11,4); 2,95 (1H, д, J = 11,6); 3,01 (1H, д, J = 13,8); 3,29 (1H, д, д, J = 11,4 и 3,4); 3,85 (1H, c, —); 3,88 (1H, д, J = 13,8); 4,76 (1H, c, —); 4,90 (1H, c, —); 7,26 (10H, m, —). Выход 71%.

XVIII: Тпл 122...123 °С. Спектр ПМР: 1,28 (3H, c, —); 2,00 (1H, c, J = 11,0); 2,33 (1H, д, д, J = 13,2 и 3,1); 2,77 (1H, д, д, J = 13,2 и 11,0); 2,85 (1H, д, J = 11,0); 2,94 (1H, д, J = 13,5); 3,20 (1H, д, д, J = 11,0 и 3,1); 3,67 (1H, c, —); 3,77 (3H, c, —); 3,78 (1H, д, J = 13,5); 4,74 (1H, c, —); 4,87 (1H, c, —); 6,92 (2H, д, J = 8,2); 7,23 (5H, c, —); 7,37 (2H, д, J = 8,2). Выход 70%.

5-Арил-1-бензил-3-гидроксиметил-3-(2-гидрокси-2-пропил)пиперидины (XXI, XX). К 0,24 г магнелиевой стружки и 40 мл абсолютного эфира добавляют по каплям и течение 1 ч 0,01 моль йодистого метила в 20 мл абсолютного эфира при слабом нагревании. После растворения магния перемешивают еще 5 мин, затем вводят раствор 0,0025 моль эпоксида I или II в 30 мл абсолютного эфира по каплям в течение 10 мин. Перемешивают еще 20 мин, после чего смесь осторожно обрабатывают водной смесью эфирный слой. Водную фазу экстрагируют эфиром (2 x 20 мл), экстракт сушат сульфатом натрия и упаривают, выделяя соединения XIX, XX.

XIX: Масло. Спектр ПМР: 1,21 (6H, c, —); 1,73 (1H, д, д, J = 13,2 и 8,8); 2,14 (1H, c, —); 2,42 (1H, д, д, J = 13,2 и 7,4); 2,49 (1H, д, J = 9,1); 2,92 (1H, д, J = 12,9); 2,93 (1H, д, J = 9,1); 3,43 (1H, д, J = 8,8 и 7,4); 3,72 (2H, c, —); 3,83 (1H, д, J = 12,9); 7,27 (10H, m, —). Выход 76%.

XX: Масло. Спектр ПМР: 1,19 (6H, c, —); 1,72 (1H, д, д, J = 13,6 и 9,4); 2,18 (1H, c, —); 2,39 (1H, д, д, J = 13,6 и 7,5); 2,46 (1H, д, J = 19,4); 2,91 (1H, д, J = 13,3); 2,91 (1H, д, J = 9,4); 3,37 (1H, д, д, J = 9,4 и 7,5); 3,72 (2H, c, —); 3,81 (3H, c, —); 3,82 (1H, д, J = 13,3); 6,91 (2H, д, J = 9,2); 7,24 (5H, c, —); 7,39 (2H, д, J = 9,2). Выход 72%.

3-Ацетил-1-бензил-3-гидроксиметил-5-фенилпиперидин (XXI). К 0,24 г магнелиевой стружки добавляют по каплям 0,8 мл йодистого этила в 20 мл абсолютного эфира. После растворения магния вводят 0,01 моль динитрофориламина, перемешивают 10 мин и по каплям добавляют раствор 0,77 г (0,0025 моль) эпоксида I. Через 30 мин смесь осторожно обрабатывают водой, отделяют органическую фазу, водный слой экстрагируют эфиром (2 x 30 мл). Объединенный экстракт сушат сульфатом натрия и упаривают, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем L 40/100, элюент эфир—гексан, 1:2, выделяя соединение XXI. Масло. Спектр ПМР: 1,78 (1H, д, д, J = 13,2 и 8,8); 2,16 (3H, c, —); 2,52 (1H, д, д, J = 13,6 и 7,8); 2,54 (1H, д, J = 9,7); 2,98 (1H, д, J = 12,9); 3,09 (1H, д, J = 9,7); 3,12 (1H, c, —); 3,49 (1H, д, д, J = 9,4 и 7,8); 3,80 (2H, c, —); 3,83 (1H, д, J = 12,9); 7,25 (10H, m, —). Выход 13%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pettit G. R., Cragg G. M., Suffness M. J., Gust D., Boetner F. E., Williams M., Spen-
Renault J. A., Brown P., Schmidt J. M., Ellis P. D. // J. Org. Chem. — 1984. — Vol. 49,
N 22. — P. 4258.
2. Cole M. D., Anderson J. C., Blaney W. M., Fellows L. E., Ley S. V., Sheppard R. N.,
Stimmonds M. S. J. // Phytochemistry. — 1990. — Vol. 29, N 6. — P. 1793.
3. Сова А. Н., Сазыкина С. И., Гелла И. М., Ашва А. Э., Костяковский Р. Г. // Хим.-фарм.
журн. — 1989. — Т. 23, № 9. — С. 1088.
4. Bevins C. L., Kuezer R. H., Pollack R. M., Etko D. Y., Sadoff S. // Biochem. Biophys. Res.
Commun. — 1980. — Vol. 95, N 3. — P. 1131.
5. Ширяев А. К., Мочалов И. К., Воронко Е. И., Коробченко Л. В., Владыко Г. В. // Хим.-фарм.
журн. — 1990. — Т. 24, № 5. — С. 23.
6. Звонко А. М., Овца Е. Б. // ХГС. — 1992. — № 12. — С. 1631.
7. Звонко А. М., Луговский А. П., Машенков В. А., Станишевский Л. С. // ЖОрХ. — 1982. —
Т. 18, вып. 10. — С. 2108.
8. Звонко А. М., Бабя В. Я., Станишевский Л. С. // ХГС. — 1988. — № 10. — С. 1344.
9. Geissman T. A., Akwie R. I. // Amer. Chem. Soc. — 1951. — Vol. 73, N 5. — P. 1993.

Белорусский технологический институт,
Минск 220630

Поступило в редакцию 19.08.93

1-Алкил-4-алкил(аминометил)-6-арил-3α,4α-дигидрокси-3ε-метилпиперидины
(VIII—XIII). А. Растворяют 0,0025 моль оксирана I в 10 мл 1,4-диоксана, добавляют 1 мл 33%
водного раствора диметиламина и выдерживают при комнатной температуре в течение суток,
после чего диоксан упаривают, остаток растворяют в 20 мл смеси эфир—гексан, 2:1, и фильтруют
через слой оксида алюминия (1 см), промытая 50 мл той же смеси. Фильтрат упаривают и из
остатка кристаллизуют соединение VIII. Тпл 79...80 °С. Спектр ПМР: 1,04 (3H, c, —); 1,77 (1H,
д, д, J = 14,4 и 3,6); 1,92 (1H, д, д, J = 14,4 и 11,9); 2,22 (1H, д, J = 14,2); 2,33 (6H, c, —); 2,60
(1H, д, J = 11,6); 2,78 (1H, д, J = 14,2); 2,87 (1H, д, J = 13,8); 3,35 (1H, c, —); 3,62 (1H, д, J =
11,9 и 3,6); 3,78 (1H, д, J = 13,8); 7,25 (10H, m, —). Выход 94%.

Б. Растворяют 0,0025 моль оксирана I—III в 10 мл пропанола-2 и добавляют 0,003 моль
соответствующего амина. Реакционную смесь кипятят 3...4 ч с обратным холодильником, сла-
бым трубкой с NaOH, контролируя ход реакции с помощью ТСХ, далее охлаждают и упаривают,
остаток кристаллизуют из гексана, выделяя соединения IX—XIII.

IX: Тпл 96...97 °С. Спектр ПМР: 1,09 (3H, c, —); 1,50 (1H, д, J = 13,3 и 3,6); 1,83 (1H, д, д,
J = 13,3 и 11,3); 1,98 (3H, c, —); 2,46 (1H, д, J = 10,9); 2,70 (1H, д, J = 10,9); 2,88 (1H, д, J = 13,8);
3,20 (1H, д, д, J = 11,3 и 3,6); 3,75 (3H, c, —); 6,81 (2H, д, J = 8,1); 7,22 (5H, c, —); 7,25 (2H, д,
J = 8,1). Выход 85%.

X: Тпл 121...122 °С. Спектр ПМР: 1,03 (3H, c, —); 1,68 (1H, д, д, J = 13,4 и 4,0); 1,98 (1H, д,
д, J = 13,4 и 10,9); 2,30 (1H, д, J = 14,3); 2,53 (8H, m, —); 2,72 (1H, д, J = 14,3); 2,92 (1H, д, J =
13,4); 3,32 (3H, c, —); 3,57 (1H, д, д, J = 10,9 и 4,0); 3,60 (1H, д, J = 4,3); 3,65 (1H, д, J = 4,3);
3,78 (1H, д, J = 13,4); 7,25 (10H, m, —). Выход 90%.

XI: Тпл 170...171 °С. Спектр ПМР: 1,02 (3H, c, —); 1,67 (1H, д, д, J = 14,3 и 4,0); 1,97 (1H, д,
д, J = 14,3 и 11,8); 2,31 (1H, д, J = 14,0); 2,55 (8H, m, —); 2,74 (1H, д, J = 14,0); 2,92 (1H, д, J =
13,4); 3,31 (1H, c, —); 3,53 (1H, д, д, J = 11,8 и 4,0); 3,61 (1H, д, J = 4,6); 3,66 (1H, д, J = 4,6);
3,78 (3H, c, —); 3,78 (1H, д, J = 13,4); 6,87 (2H, д, J = 9,3); 7,23 (5H, c, —); 7,33 (2H, д, J = 8,5).
Выход 95%.

XII: Масло. Спектр ПМР: 0,87 (3H, т, J = 6,5); 1,09 (3H, c, —); 1,23 (22H, m, —); 1,60 (1H,
д, д, J = 14,4 и 3,8); 1,97 (1H, д, д, J = 14,4 и 11,8); 2,50 (1H, д, J = 13,2); 2,55 (1H, д, J = 12,9);
2,60 (1H, д, J = 12,9); 2,91 (1H, д, J = 13,2); 2,98 (1H, д, J = 13,6); 3,63 (1H, д, д, J = 12,0 и 3,8);
3,78 (1H, д, J = 13,6); 7,27 (10H, m, —). Выход 94%.

XIII: Масло. Спектр ПМР: 1,10 (3H, c, —); 0,87 (3H, т, J = 6,5); 1,24 (22H, m, —); 1,58 (1H,
д, д, J = 14,6 и 3,9); 1,92 (1H, д, д, J = 14,6 и 12,0); 2,46 (1H, д, J = 12,6); 2,48 (1H, д, J = 12,9);
2,57 (1H, д, J = 12,6); 2,85 (1H, д, J = 12,9); 2,92 (1H, д, J = 13,3); 3,55 (1H, д, J = 12,0 и 3,9);
3,74 (1H, д, J = 13,3); 3,77 (3H, c, —); 6,87 (2H, д, J = 6,5); 7,20 (5H, c, —); 7,35 (2H, д, J = 6,5).
Выход 97%.

6-Арил-1-бензил-3α,4α-дигидрокси-3ε,4ε-диметилпиперидины (XIV—XVI). В круглодон-
ную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной ворон-
кой, помещают 20 мл абсолютного эфира и 0,002 моль алкоксидрида лития. Затем при пере-
мешивании по каплям добавляют раствор 0,0025 моль оксирана I—III и 30 мл абсолютного эфира.
По окончании добавления перемешивают еще 20 мин, после чего осторожно, по каплям, добавля-
ют 30 мл воды. Эфирный слой отделяют, водную фазу экстрагируют эфиром (3 x 20 мл). Экстракт
сушат сульфатом натрия, упаривают, остаток кристаллизуют из гексана, выделяя продукты XIV—
XVI.

XIV: Тпл 105...106 °С. Спектр ПМР: 1,00 (3H, c, —); 1,15 (3H, c, —); 1,55 (1H, д, д, J = 14,2
и 3,6); 2,04 (1H, д, J = 14,2 и 11,6); 2,45 (1H, д, J = 11,6); 2,56 (1H, д, J = 11,6); 2,92 (1H, д, J =
14,0); 3,55 (1H, д, д, J = 11,6 и 3,6); 3,73 (1H, д, J = 14,0); 7,26 (10H, m, —). Выход 89%.

XV: Тпл 109...110 °С. Спектр ПМР: 1,18 (3H, c, —); 1,24 (3H, c, —); 1,53 (1H, д, д, J = 13,8 и
3,2); 2,00 (1H, д, J = 13,8 и 11,8); 2,00 (3H, c, —); 2,47 (1H, д, J = 10,9); 2,64 (1H, д, J = 10,9);
3,19 (1H, д, д, J = 11,8 и 3,2); 3,65 (1H, c, —); 3,79 (3H, c, —); 6,85 (2H, д, J = 8,3); 7,34 (2H, д,
J = 8,5). Выход 76%.

XVI: Тпл 101...102 °С. Спектр ПМР: 1,08 (3H, c, —); 1,23 (3H, c, —); 1,29 (1H, c, —); 1,62
(1H, д, J = 14,0 и 3,1); 2,10 (1H, д, J = 14,0 и 11,7); 2,50 (1H, д, J = 11,4); 2,59 (1H, д, J = 11,4);
2,94 (1H, д, J = 13,1); 3,46 (1H, c, —); 3,54 (1H, д, д, J = 11,7 и 3,1); 3,76 (1H, д, J = 13,1); 3,80
(3H, c, —); 6,91 (2H, д, J = 8,6); 7,22 (5H, c, —); 7,34 (2H, д, J = 8,5). Выход 91%.

6-Арил-1-бензил-3α-гидрокси-3ε-метил-4-метилпиперидины (XVII, XVIII). Растворяют
0,0025 моль оксирана I или II в 10 мл о-кетола, добавляют 0,005 моль трифенилфосфина и
0,001 моль гтарохинона. Смесь кипятят с обратным холодильником 5 ч, после чего наносят на