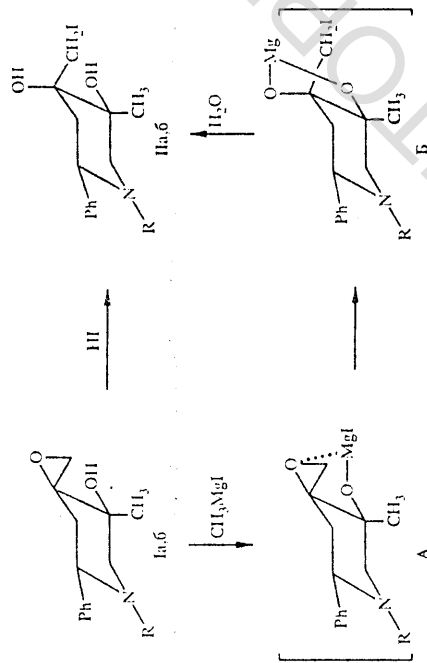


О СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТИ ПЕРЕГРУППИРОВКИ
СПИРО[3-ГИДРОКСИПИПЕРИДИН-4,2'-ОКСИРАНОВ]
ПОД ДЕЙСТВИЕМ МЕТИЛМАГНИЙИОДИДА

Как сообщалось нами ранее, спиро[3 α -гидроксипиперидин-4,2'-оксиридан] (I) претерпевают перегруппировку в 3-ацетил-3-гидроксиэтилпиперидин при действии магнийорганических соединений [2]. Поскольку данное превращение было обнаружено впервые, представляло интерес исследование его стереохимических особенностей, в частности влияния на направление реакции конфигурации карбонильного центра пиперидинового цикла. С этой целью было изучено взаимодействие спирта [3 α -гидроксипиперидин-4,2'-оксиранов] (II,б) с метилмагниййодидом.



Как оказалось, изменение конфигурации при С(3) на противоположную направляет реакцию по совершенно иному пути. В качестве единственных продуктов образуются соответствующие йодиды (II,б), строение которых было подтверждено с помощью ПМР, а также встречным синтезом — реакцией оксиранов Ia,б с йодоводородной кислотой. Вероятно, при действии магнийорганического соединения на эпоксид I на первой стадии образуется хелатный комплекс А. Последующая внутримолекулярная атака йода на активированный хелатобразованнем эпоксидный цикл приводит к алколюляту Б, который при гидролизе превращается в йодидрин II. Подобный комплекс не может образоваться в случае спирта [3 α -гидроксипиперидин-4,2'-оксиранов] ввиду *trans*-диаксимального расположения гидроксильной группы в положении 3 и кислорода эпоксицикла. Таким образом, перегруппировка с сужением цикла под действием реактива Гриньяра характерна только для спирта [3 α -гидроксипиперидин-4,2'-оксиранов], но не для их эпимеров по С(3).

3,4-Дигидрокси-1,3-диметил-4-йодметил-6-фенилпиперидин (IIa, С₁₇H₂₃INO₂), выход 74%, $T_{пл}$ 109...110 °С. Спектр ПМР (СDCl₃): 1,51 (3H, с, 3-CH₃); 1,62 (1H, дд, J = 14,2 и 11,6 Гц, 5-H_б); 2,00 (3H, с, N-CH₃); 2,02 (1H, дд, J = 14,2 и 3,5 Гц, 5-H_а); 2,33 (1H, с, OH); 2,48 (1H, с, 3,5 Гц, 6-H_а); 2,62 (1H, д, J = 10,7 Гц, 2-H_б); 2,63 (1H, д, J = 10,7 Гц, 2-H_а); 3,20 (1H, дд, J = 11,6 и 3,5 Гц, 6-H_б); 3,35 (1H, д, J = 10,1 Гц, С1_б); 3,78 (1H, д, J = 10,1 Гц, С1_а); 7,30 (5H, м, Ph).
1-Бензил-3,4-дигидрокси-4-йодметил-3-метил-6-фенилпиперидин (IIб, С₂₀H₂₇INO₂), выход 82%, $T_{пл}$ 224...225 °С (с разл.). Спектр ПМР (СDCl₃): 1,42 (3H, с, 3-CH₃); 1,66 (1H, дд, J =

-14,3 и 11,4 Гц, 5-H_а); 2,08 (1H, дд, J = 14,3 и 3,5 Гц, 5-H_б); 2,34 (1H, с, OH); 2,44 (1H, д, J = 11,0 Гц, 2-H_б); 2,53 (1H, д, J = 11,0 Гц, 2-H_а); 2,81 (1H, д, J = 13,6 Гц, PhСН₂); 3,32 (1H, д, J = 10,5 Гц, С1_б); 3,52 (1H, дд, J = 11,4 и 3,5 Гц, 6-H_а); 3,72 (1H, д, J = 10,5 Гц, С1_а); 3,74 (1H, д, J = 13,6 Гц, PhСН₂); 7,25 (10H, м, Ph).

Данные анализа соединений IIа,б соотносятся с расчетными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зволнок А. М., Окава Е. Б. // ХГС. — 1992. — № 12. — С. 1631.
2. Зволнок А. М., Окава Е. Б. // ХГС. — 1993. — № 11. — С. 1499.

А. М. Зволнок, Е. В. Окава

Белорусский государственный
технологический университет,
Минск 220030

Поступило в редакцию 29.07.94

ХГС. — 1994. — № 8. — С. 1148