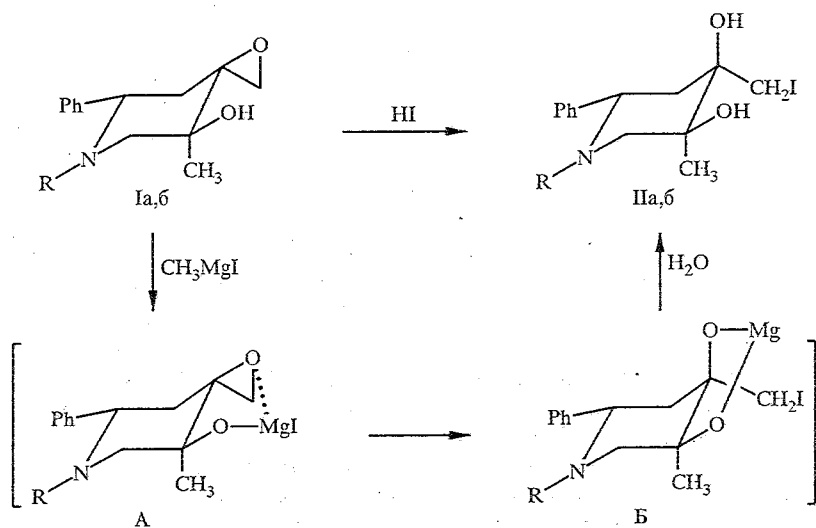


О СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТИ ПЕРЕГРУППИРОВКИ СПИРО[3-ГИДРОКСИПИПЕРИДИН-4,2'-ОКСИРАНОВ] ПОД ДЕЙСТВИЕМ МЕТИЛМАГНИЙОДИДА

Как сообщалось нами ранее, спиро[3 α -гидроксипиперидин-4,2'-оксираны] [1] претерпевают перегруппировку в 3-ацетил-3-гидроксиметилпирролидины при действии магнийорганических соединений [2]. Поскольку данное превращение было обнаружено впервые, представляло интерес исследование его стереохимических особенностей, в частности влияния на направление реакции конфигурации карбинольного центра пиперидинового цикла. С этой целью было изучено взаимодействие спиро[3 ϵ -гидроксипиперидин-4,2'-оксиранов] (Ia,б) с метилмагниййодидом.



I, II a R = CH₃, б R = PhCH₂

Как оказалось, изменение конфигурации при C(3) на противоположную направляет реакцию по совершенно иному пути. В качестве единственных продуктов образуются соответствующие йодгидрины (IIa,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 хелатообразованием эпоксидный цикл приводит к алколятту Б, который при гидролизе превращается в йодгидрин II. Подобный комплекс не может образоваться в случае спиро[3 α -гидроксипиперидин-4,2'-оксиранов] ввиду *транс*-диаксиального расположения гидроксильной группы в положении 3 и кислорода эпоксицикла. Таким образом, перегруппировка с сужением цикла под действием реактива Гриньяра характерна только для спиро[3 α -гидроксипиперидин-4,2'-оксиранов], но не для их эписмеров по C(3).

3,4-Дигидрокси-1,3-диметил-4-йодметил-6-фенилпиперидин (IIa, C₁₄H₂₀INO₂), выход 74%, $T_{пл}$ 109...110 °С. Спектр ПМР (CDCl₃): 1,51 (3H, с, 3-CH₃); 1,62 (1H, дд, $J = 14,2$ и $11,6$ Гц, 5-H_a); 2,00 (3H, с, N-CH₃); 2,02 (1H, дд, $J = 14,2$ и $3,5$ Гц, 5-H_б); 2,33 (1H, с, OH); 2,48 (1H, с, OH); 2,62 (1H, д, $J = 10,7$ Гц, 2-H_a); 2,63 (1H, д, $J = 10,7$ Гц, 2-H_б); 3,20 (1H, дд, $J = 11,6$ и $3,5$ Гц, 6-H_a); 3,35 (1H, д, $J = 10,1$ Гц, CH₂D); 3,78 (1H, д, $J = 10,1$ Гц, CH₂D); 7,30 (5H, м, H_{Ph}).

1-Бензил-3,4-дигидрокси-4-йодметил-3-метил-6-фенилпиперидин (IIб, C₂₀H₂₄INO₂), выход 82%, $T_{пл}$ 224...225 °С (с разл.). Спектр ПМР (CDCl₃): 1,42 (3H, с, 3-CH₃); 1,66 (1H, дд, $J =$

=14,3 и 11,4 Гц, 5-Н_a); 2,08 (1Н, дд, $J = 14,3$ и $3,5$ Гц, 5-Н_e); 2,34 (1Н, с, ОН); 2,44 (1Н, д, $J = 11,0$ Гц, 2-Н_a); 2,53 (1Н, д, $J = 11,0$ Гц, 2-Н_e); 2,81 (1Н, д, $J = 13,6$ Гц, PhCH₂); 3,32 (1Н, д, $J = 10,5$ Гц, CH₂D); 3,52 (1Н, дд, $J = 11,4$ и $3,5$ Гц, 6-Н_a); 3,72 (1Н, д, $J = 10,5$ Гц, CH₂D); 3,74 (1Н, д, $J = 13,6$ Гц, PhCH₂); 7,25 (10Н, м, Н_{Ph}).

Данные анализа соединений Па,б соответствуют расчетным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

А. М. Звонок, Е. В. Окаев

Белорусский государственный
технологический университет,
Минск 220030

Поступило в редакцию 29.07.94

ХГС. — 1994. — № 8. — С. 1148.