

СТЕРЕОНАПРАВЛЕННЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ N-ГИДРОКСИЭТИЛПИПЕРИДИНОВ ИЗ СОЛЕЙ ПИРИЛИЯ

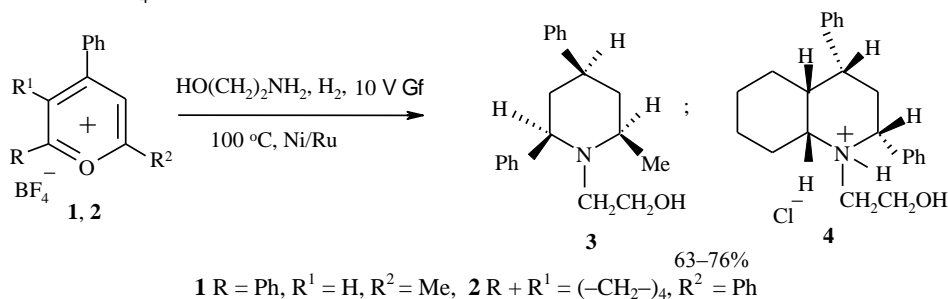
Ключевые слова: N-(2-гидроксиэтил)-2,4-дифенилдекагидрохинолин, N-(2-гидроксиэтил)-2-метил-4,6-дифенилпиперидин, соли пирилия, восстановительное этаноламинирование.

Ранее нами была показана возможность использования каталитических методов для стереонаправленного синтеза N-гидроксиэтилзамещенных (циклано)пиперидинов посредством каталитического гидроэтанолминирования бициклических 1,5-дикетонов либо гидрогенизацией солей пиридиния [1, 2].

Использование этого подхода применительно к солям пирилия, имеющим обширную сырьевую базу и отличающимся разнообразием методов получения, имеет большое препаративное значение.

В настоящей работе нами впервые на примерах тетрафторборатов 2-метил-4,6-дифенилпирилия (**1**) и 2,4-дифенил-5,6,7,8-тетрагидрохромилия (**2**) показано, что в условиях каталитического гидроэтанолминирования протекает их восстановительная рециклизация, в результате которой образуются с выходами 63–76% соответствующие пиперидиновые основания – N-(2-гидроксиэтил)-2-метил-4,6-дифенилпиперидин (**3**) и N-(2-гидроксиэтил)-2,4-дифенилдекагидрохинолин; последний выделен и охарактеризован в виде гидрохлорида **4**.

Реакция проводилась под давлением водорода 10 МПа, при температуре 100 °С на катализаторе Ni/Ru и молярном отношении соль–этанолмин 1:2 в абсолютном этаноле. Избыток амина необходим для связывания HBF_4 .



Особенностью строения оснований **3**, **4** являются экваториальное расположение всех замещающих групп в пиперидине **3** и *цис*-конфигурация гидрохлорида декагидрохинолина **4** с экваториальной ориентацией фенольных заместителей при атомах $\text{C}_{(2)}$ и $\text{C}_{(4)}$.

Изученная реакция является новым примером прямого превращения солей пирилия в азгетероциклы неароматического характера и новым подходом к стереонаправленному синтезу N-гидроксиалкилзамещенных пиперидинов.

ИК спектры зарегистрированы на спектрофотометре Specord M-80 (гексахлорбутадиен, вазелиновое масло, KBr), спектры ЯМР записаны на приборе Varian FT-80 (^1H 80 МГц), ^{13}C (20 МГц, CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС).

N-(2-Гидроксиэтил)-2-метил-4,6-дифенилпиперидин (3). В автоклав объемом 150 мл помещают 4.34 г (13 ммоль) тетрафторбората пирилия **1**, 1.6 г (26 ммоль) этаноламина,

80 мл этанола, катализатор Ni/Ru (10% от массы исходной соли). Начальное давление водорода 10 МПа, температура 100 °С. После поглощения 39 ммоль водорода гидрогенизат отфильтровывают от катализатора, растворитель отгоняют, выделившееся масло очищают на хроматографической колонке диаметром 20 мм, длиной 250 мм, заполненной силикагелем 40/100, элюент гексан–эфир, 3:1. Получают бесцветные кристаллы основания **3**. Выход 2.4 г (63%). Т. пл. 119–121 °С (этанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3340 (ОН); 3080, 3060, 704, 760 (СН аром.); 2996, 2884 (СН алиф.). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 58.28 (C(2)); 41.85 (C(3)); 43.40 (C(4)); 42.16 (C(5)); 68.28 (C(6)); 22.01 (CH₃); 52.70 (NCH₂); 59.23 (OCH₂). Найдено, %: С 81.05; Н 8.69; N 4.52. C₂₀H₂₅NO. Вычислено, %: С 81.31; Н 8.53; N 4.74.

Гидрохлорид N-(2-гидроксиэтил)-2,4-дифенилдекагидрохинолина (4) получают аналогично **3** из 4.86 г (13 ммоль) тетрафторбората тетрагидрохромилия **2** и 1.6 г (26 ммоль) этаноламина. Маслообразное свободное основание обрабатывают 50 мл диэтилового эфира, насыщенного 20 ммоль HCl. Выделяют бесцветные кристаллы гидрохлорида **4**. Выход 3.7 г (76%). Т. пл. 240–241 °С (этанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3325 (ОН); 3082, 3064, 702, 766 (СН аром.); 2996, 2884 (СН алиф.); 2600 (N⁺–H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 73.16 (C(2)); 33.84 (C(3)); 45.88 (C(4)); 44.02 (C(4a)); 21.81 (C(5)); 26.35 (C(6)); 20.46 (C(7)); 29.14 (C(8)); 44.02 (C(8a)); 50.84 (NCH₂); 56.73 (OCH₂). Найдено, %: С 74.59; Н 8.00; N 3.93. C₂₃H₃₀ClNO. Вычислено, %: С 74.27; Н 8.13; N 3.77.

Работа выполнена при финансовой поддержке научной программы Министерства образования Российской Федерации "Университеты России" (проект УР.05.01.019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Т. Г. Николаева, П. В. Решетов, А. П. Кривенько, В. Г. Харченко, ХГС, 1370 (1983).
2. А. Г. Голиков, П. В. Решетов, А. П. Кривенько, ХГС, 1339 (2001).

А. Г. Голиков, П. В. Решетов, А. П. Кривенько

*Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского,
Саратов 410601, Россия
e-mail: sorokinvv@info.sgu.ru*

Поступило в редакцию 15.04.2002

ХГС. – 2002. – № 9. – С. 1294