

Э. О. Чухаджян, М. К. Налбандян, А. Р. Геворкян,  
К. Г. Шахатуни, Г. А. Паносян<sup>а</sup>

**КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ОСНОВАНИЕМ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ  
ЦИКЛИЗАЦИЯ СОЛЕЙ ДИАЛКИЛКРОТИЛ(3-АЛКЕНИЛПРОПИН-  
2-ИЛ)АММОНИЯ И ВОДНО-ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ  
БРОМИДОВ 2,2-ДИАЛКИЛ-4-МЕТИЛ- И 2,2-ДИАЛКИЛ-  
4,6-ДИМЕТИЛ-2,6,7,7а-ТЕТРАГИДРО-1Н-ИЗОИНДОЛИЯ**

При циклизации бромидов диметилкротил(3-винил- или -3-изопропенилпропин-2-ил)аммония в присутствии щелочи получены смеси изомерных бромидов 2,2-диалкил-4-метил- и 2,2-диалкил-4,6-диметил-2,6,7,7а-тетрагидро-1Н-изоиндолия. Щелочное расщепление полученных солей при повышенной температуре привело к образованию смеси изомерных N,N-дизамещенных ди- и триметилбензиламинов, строение которых было подтверждено анализом их ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектров.

**Ключевые слова:** бромиды 2,2-диалкил-4-метил-, -4,6-диметил-2,6,7,7а-тетрагидро-1Н-изоиндолия, изомерные N,N-диалкилдиметил- и -триметилбензиламины, внутримолекулярная циклизация, водно-щелочное расщепление, основной катализ.

Известно, что бромиды 2,2-диалкил-3а,4-дигидроизоиндолиния и 2,2-диалкил-6-метил-3а,4-дигидроизоиндолиния, полученные при циклизации солей диалкилаллил(3-винил- или 3-изопропенилпропин-2-ил)аммония в водно-щелочной среде, изомеризуются в бромиды 2,2-диалкил-2,6,7,7а-тетрагидро-1Н-изоиндолия и 2,2-диалкил-5-метил-2,6,7,7а-тетрагидро-1Н-изоиндолия [1].

С целью установления общего характера изомеризации, обнаруженной нами в ряду диалкил-3а,4-дигидроизоиндолиниевых солей, и получения новых биоактивных производных тетрагидроизоиндолия мы изучили внутримолекулярную циклизацию бромидов **1a–f** под действием щелочи.

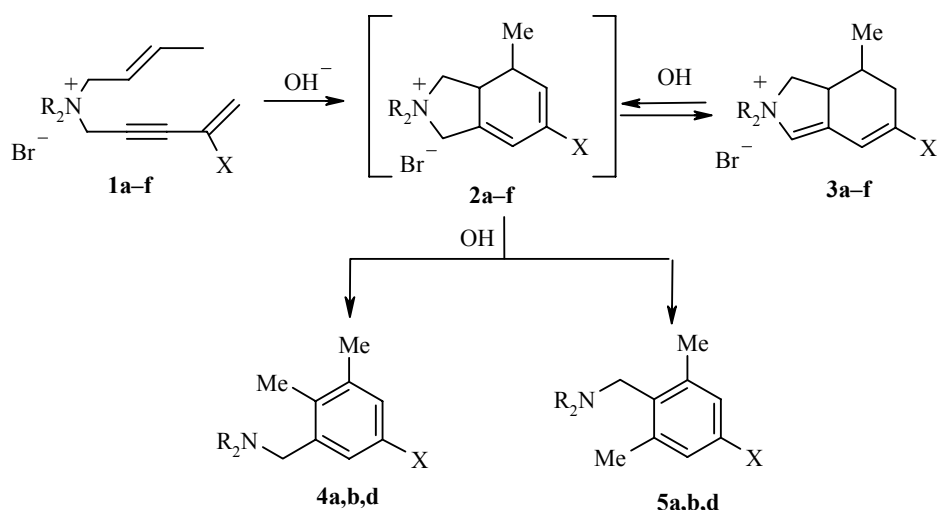
Показано, что циклизация этих солей, в отличие от аллильных аналогов [1], даже в присутствии водной щелочи в молярном соотношении соль–основание, 5:1, протекает с умеренным саморазогреванием и образованием смеси бромидов **2a–f** и **3a–f** с выходами 72–76%. По данным спектров ЯМР <sup>1</sup>H, процентное содержание солей **3a–f** в смеси составляет 82–88%. При добавлении к водному раствору этой смеси 2 н. раствора КОН (молярное соотношение соль–основание, 12:1) при комнатной температуре соли **2a–f** полностью изомеризуются в устойчивые формы **3a–f** [1].

Соли **3a–c** в условиях водно-щелочного расщепления вероятно снова изомеризуются в соответствующие 3а,4-дигидроизоиндолиниевые соли **2a–c**, расщепляющиеся при нагревании по двум направлениям – с разрывом связей C(1)–N(2) или N(2)–C(3), давая смеси изомерных бензиламинов **4a–c** и **5a–c** с общим выходом 60–65%.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений **3a–f**

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д.										
	$\text{CH}_3$	$\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_2$	$\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{N}$	$\text{N}-\text{CH}_2$	$=\text{CH}$	$=\text{CH}-\text{N}$	$=\underline{\text{C}}-\text{CH}$	$=\text{C}-\text{X}$	X	R
<b>3a</b>	18.9*	32.9	33.5	45.2	66.3	117.9	126.2	137.6	138.3	–	21.3, 21.6, 64.7, 66.3
<b>3b</b>	18.9	33.0	33.5	44.4	64.7	117.9	126.8	137.5	138.2	–	20.2, 20.4, 20.9, 60.2, 62.4
<b>3c</b>	18.8	33.1	38.9	44.2	64.5	113.7	125.1	138.1	147.5	23.2	20.0, 20.6, 21.0 60.1, 62.5
<b>3d</b>	18.7	33.0	38.7	44.1	64.3	113.4	124.6	139.0	148.5	23.3	59.0, 61.1, (2C), 61.6
<b>3e</b>	18.9	32.9	33.5	44.4	64.6	117.8	126.5	138.5	138.5	–	58.9, 61.0, (2C), 61.5
<b>3f</b>	18.8	33.5	38.8	45.8	63.5	113.5	122.6	138.75	147.1	23.1	10.2 (2C), 15.9, 16.1, 64.3, 64.7

\* Значения приведены относительно сигнала внутреннего TMS.



1–5 **a, b, d**  $R_2 = (CH_2)_4$ ,  $X = H$ ; **b**  $R_2 = (CH_2)_5$ ,  $X = H$ ; **d**  $R_2 = (CH_2)_2O(CH_2)_2$ ,  $X = Me$ ;  
 1–3 **c**  $R_2 = (CH_2)_5$ ,  $X = Me$ ; **e**  $R_2 = (CH_2)_2O(CH_2)_2$ ,  $X = H$ ; **f**  $R = Pr$ ,  $X = Me$

По данным спектроскопии ЯМР  $^1H$  и газожидкостной хроматографии, содержание аминов **4a–c** в смеси составляет 75–85%. Смеси изомерных аминов **4a–c** и **5a–c** были выделены вакуумной перегонкой с выходами 60–65%.

Структуры солей **1a–f**, **3a–f** и аминов **4a,b,d** и **5a,b,d** согласуются с их ИК спектрами. Строение солей **3a–f** и аминов **4a,b,d** и **5a,b,d** установлено также на основании их спектров ЯМР  $^1H$ , а структура солей **3a–f** – также и спектров ЯМР  $^{13}C$ . Для подтверждения строения солей **3a–f** и отнесения сигналов в спектрах ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  были использованы методики двойного резонанса и двумерной корреляционной спектроскопии COSY, NOESY, DEPT, HMQC.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в таблетках KBr или в вазелиновом масле. Спектры ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  получены на спектрометре фирмы Varian Mercury-300 (300 и 75 МГц соответственно), при температуре 303 К в смеси  $DMCO-d_6-CCl_4$ , 1:3, внутренний стандарт TMS. Чистота солей установлена методом ТСХ на Silufol UV-254 в системе *n*-бутанол–этанол–вода–уксусная кислота, 10:2:1:5. Проявление парами иода. Соотношение аминов **4a,b,d** и **5a,b,d** установлено методом ГЖХ на хроматографе LXM-8MD, колонка 1.5 м × 4 мм, заполненная Inerton AW-HMDS, пропитанным 10% Carbovax-20M, газ-носитель – гелий 40мл/мин при температуре 230 °С. Состав полученных соединений установлен элементным анализом.

Исходные диалкил(3-изопропенилпропин-2-ил)амины синтезированы по реакции Манниха [1–3].

**Синтез солей 1a–f** (общая методика). К раствору 17 ммоль соответствующего амина в смеси 15 мл эфира и 5 мл ацетонитрила прибавляют 25 ммоль кротил-бромид. Реакция протекает с умеренным саморазогреванием. Выпавшие соли **1a–f** промывают абсолютным эфиром (2 × 25 мл).

**Бромид кротил(3-винилпропин-2-ил)пирролидиния (1a)**. Выход 4.4 г (96%),

гигроскопичная соль. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 870, 920, 980, 1600, 1660, 2230, 3100. Найдено, %: Br 29.31; N 5.44.  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{BrN}$ . Вычислено, %: Br 29.63; N 5.19.

**Бромид кротил(3-винилпропин-2-ил)пиперидиния (1b).** Выход 4.5 г (97%), т. пл. 120 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 870, 930, 970, 1600, 1660, 2230, 3100. Найдено, %: Br 28.49; N 5.21.  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{BrN}$ . Вычислено, %: Br 28.17; N 4.93.

**Бромид кротил(3-изопропенилпропин-2-ил)пиперидиния (1c).** Выход 4.8 г (96%), гигроскопичная соль. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 870, 1600, 1660, 2230, 3100. Найдено, %: Br 26.56; N 4.92.  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{BrN}$ . Вычислено, %: Br 26.85; N 4.70.

**Бромид кротил(3-изопропенилпропин-2-ил)морфолиния (1d).** Выход 4.98 г (98%), т. пл. 152 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 870, 890, 1600, 1660, 2240, 3100. Найдено, %: Br 26.96; N 4.46.  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{BrNO}$ . Вычислено, %: Br 26.67; N 4.67.

**Бромид кротил(3-изопропенил-2-ил)морфолиния (1e).** Выход 4.75 г (98%), т. пл. 155 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 870, 890, 1580, 1670, 2240, 3100. Найдено, %: Br 28.30; N 4.63.  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{BrNO}$ . Вычислено, %: Br 27.97; N 4.90.

**Бромид дипропилкротил(3-изопропенилпропин-2-ил)аммония (1f).** Выход 5.25 г (98%), гигроскопичная соль. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 870, 1600, 1670, 2230, 3100. Найдено, %: Br 25.79; N 4.67.  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{BrN}$ . Вычислено, %: Br 25.48; N 4.46.

**Циклизация солей 1a–f** (общая методика). К раствору 10 ммоль соли **1** в 3.5–4.0 мл воды прибавляют 1 мл 2 н. раствора KOH (молярное соотношение соль–основание, 5:1). Через 5–10 мин наблюдается саморазогревание и температура реакционной смеси поднимается от 25 °С до 60–65 °С. Реакционную смесь охлаждают снаружи холодной водой. Через 10–15 мин смесь экстрагируют эфиром (2 × 30 мл) для удаления возможных нейтральных побочных продуктов. В щелочной среде при стоянии при комнатной температуре или в холодильнике из раствора оседают кристаллы смеси солей **2a–f** и **3a–f** с общими выходами 72–76%, которые из водного раствора выделяют фильтрованием. При добавлении к раствору 7.4 ммоль этой смеси в 2 мл воды, 0.3 мл 2 н. раствора KOH при комнатной температуре соли **2a–f** полностью трансформируются в **3a–f**, которые из реакционной смеси выделяют фильтрованием.

**Бромид 2,2-тетраметилен-4-метил-2,6,7,7а-тетрагидро-1H-изоиндолия (3a).** Выход 2.05 г (76%), т. пл. 261–262 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1600, 1650, 3070. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.02 (3H, д,  $J = 6.5$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1.73 (1H, т. к. д,  $J = 11.3$ ,  $J = 6.5$ ,  $J = 4.7$ ,  $\text{CHCH}_3$ ); 1.98 (1H, д. д,  $J = 18.6$ ,  $J = 4.7$ ,  $=\text{CHCH}_2$ ); 2.12–2.28 (4H, м,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$  пирролидин); 2.35 (1H, д. т,  $J = 18.6$ ,  $J = 5.1$ ,  $=\text{CHCH}_2$ ); 3.02 (1H, м,  $\text{NCH}_2\text{CH}$ ); 3.45 (1H, м,  $\text{NCH}_2$  пирролидин); 3.47 (1H, т,  $J = 10.8$ ,  $\text{NCH}_2$  пирролидин); 3.69 (1H, м,  $\text{NCH}_2$  пирролидин); 3.79–3.88 (2H, м,  $\text{NCH}_2$  пирролидин); 4.28 (1H, д. д,  $J = 11.2$ ,  $J = 7.1$ ,  $\text{NCH}_2$ ); 6.25 (1H, д. д,  $J = 9.8$ ,  $J = 5.6$ ,  $J = 2.1$ ,  $=\text{CHCH}_2$ ); 6.35 (1H, д. д,  $J = 9.8$ ,  $J = 2.7$ ,  $=\text{CH}$ ); 6.45 (1H, уш,  $\text{NCH}=\text{}$ ). Найдено, %: Br 29.34; N 5.42.  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{BrN}$ . Вычислено, %: Br 29.63; N 5.19.

**Бромид 2,2-пентаметилен-4-метил-2,6,7,7а-тетрагидро-1H-изоиндолия (3b).** Выход 2.05 г (72%), т. пл. 283–284 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1605, 1650, 3080. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.04 (3H, д,  $J = 6.5$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1.54–1.96 (7H, м,  $\text{CH}_2$  пиперидин,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$  пиперидин и  $\text{CHCH}_3$ ); 1.98 (1H, м,  $=\text{CHCH}_2$ ); 2.34 (1H, д. т,  $J = 18.7$ ,  $J = 5.1$ ,  $=\text{CHCH}_2$ ); 3.00 (1H, м,  $\text{NCH}_2\text{CH}$ ); 3.38 (1H, д. д,  $J = 11.5$ ,  $J = 10.6$ ,  $\text{NCH}_2$ ); 4.40 (1H, д. д,  $J = 11.5$ ,  $J = 7.2$ ,  $\text{NCH}_2$ ); 3.46–3.66 (4H, м,  $\text{NCH}_2$  пиперидин); 6.26 (1H, д. д,  $J = 9.8$ ,  $J = 5.5$ ,  $J = 2.0$ ,  $=\text{CHCH}_2$ ); 6.34 (1H, д. д,  $J = 9.8$ ,  $J = 2.6$ ,  $=\text{CH}$ ); 6.58 (1H, уш,  $\text{NCH}=\text{}$ ). Найдено, %: Br 28.46; N 4.62.  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{BrN}$ . Вычислено, %: Br 28.17; N 4.93.

**Бромид 2,2-пентаметилен-4,6-диметил-2,6,7,7а-тетрагидро-1H-изоиндолия (3c).** Выход 2.18 г (73%), т. пл. 267–268 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1600, 1650, 3070. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.07 (3H, д,  $J = 6.5$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ); 1.61–1.86 (6H, м,  $\text{CH}_2$  пиперидин и  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$  пиперидин); 1.7 (1H, м,  $\text{CHCH}_3$ ); 1.89 (3H, с,  $=\text{CCH}_3$ ); 2.00 (1H, м,  $=\text{CCH}_2$ ); 2.19 (1H, д. д,  $J = 18.1$ ,  $J = 4.9$ ,  $=\text{CCH}_2$ ); 2.96 (1H, м,  $\text{CHCHCH}_3$ ); 3.39 (1H, д. д,  $J = 11.5$ ,  $J = 10.5$ ) и 4.48 (1H, д. д,  $J = 11.5$ ,  $J = 7.2$ ,  $\text{NCH}_2$ ); 3.50–3.66

(3H, м) и 3.78 (1H, д. д. д,  $J = 12.4, J = 8.9, J = 4.2$ ,  $\text{NCH}_2$  пиперидин); 6.11 (1H, уш,  $=\text{CH}$ ); 6.58 (1H, уш,  $\text{NCH}=\text{}$ ). Найдено, %: Br 27.17; N 4.43.  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{BrN}$ . Вычислено, %: Br 26.85; N 4.70.

**Бромид [4,6-диметил-2,6,7,7а-тетрагидроспиро-1Н-изоиндол-2,4'-морфолиния] (3d)**. Выход 2.25 г (75%), т. пл. 275–276 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1600, 1650, 3080. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.08 (3H, д,  $J = 6.5$ ,  $\text{CHCH}_3$ ); 1.81 (1H, м,  $\text{CHCH}_3$ ); 1.89 (3H, с,  $=\text{CCH}_3$ ); 2.01 (1H, д. д,  $J = 18.0, J = 10.1$ ) и 2.20 (1H, д. д,  $J = 18.0, J = 4.8$ ,  $=\text{CCH}_2$ ); 3.03 (1H, м,  $\text{CHCHCH}_3$ ); 3.58 (1H, д. д,  $J = 11.5, J = 10.5$ ) и 4.70 (1H, д. д,  $J = 11.5, J = 7.3$ ,  $\text{NCH}_2$ ); 3.56–3.71 (3H, м) и 3.82–4.14 (5H, м,  $\text{CH}_2$  морфолин); 6.12 (1H, уш,  $=\text{CH}$ ); 6.55 (1H, уш,  $\text{NCH}=\text{}$ ). Найдено, %: Br 26.98; N 4.44.  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{BrNO}$ . Вычислено, %: Br 26.67; N 4.67.

**Бромид [4-метил-2,6,7,7а-тетрагидроспиро-1Н-изоиндол-2,4'-морфолиния] (3e)**. Выход 2.06 г (72%), т. пл. 291–292 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1595, 1650, 3070. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.06 (3H, д,  $J = 6.5$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1.78 (1H, т. к. д,  $J = 11.2, J = 6.5, J = 4.7$ ,  $\text{CHCH}_3$ ); 2.00 (1H, д. д,  $J = 18.7, J = 5.3$ ) и 2.36 (1H, д. т,  $J = 18.7, J = 5.3$ ,  $=\text{CHCH}_2$ ); 3.06 (1H, м,  $\text{NCH}_2\text{CH}$ ); 3.50–3.67 (4H, м,  $\text{NCH}_2$  морфолин); 3.80 (1H, д. д. д,  $J = 12.5, J = 8.4, J = 3.6$ ) и 4.63 (1H, д. д,  $J = 11.5, J = 7.3$ ,  $\text{NCH}_2$ ); 3.91–4.11 (4H, м,  $\text{OCH}_2$ ); 6.28 (1H, д. д. д,  $J = 9.9, J = 5.3, J = 2.0$ ,  $=\text{CHCH}_2$ ); 6.35 (1H, д. д,  $J = 9.9, J = 2.7$ ,  $=\text{CH}$ ); 6.69 (1H, уш,  $\text{NCH}=\text{}$ ). Найдено, %: Br 28.26; N 4.63.  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{BrNO}$ . Вычислено, %: Br 27.97; N 4.90.

**Бромид 2,2-дипропил-4,6-диметил-2,6,7,7а-тетрагидро-1Н-изоиндолия (3f)**. Выход 2.3 г (72%), т. пл. 260–262 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1610, 1650, 3070. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.98 (3H, т,  $J = 7.2$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 1.01 (3H, т,  $J = 7.2$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 1.04 (3H, д,  $J = 6.5$ ,  $\text{CHCH}_3$ ); 1.67 (1H, м,  $\text{CHCH}_3$ ); 1.65–1.79 (4H, м,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1.86 (3H, с,  $=\text{CCH}_3$ ); 1.97 (1H, д. д,  $J = 18.1, J = 10.2$ ,  $=\text{CCH}_2$ ); 2.17 (1H, д. д,  $J = 18.1, J = 4.9$ ,  $=\text{CCH}_2$ ); 2.83 (1H, м,  $\text{CHCHCH}_3$ ); 3.45 (1H, м) и 4.28 (1H, д. д,  $J = 12.2, J = 7.7$ ,  $\text{NCH}_2$ ); 3.41–3.65 (4H, м,  $\text{NCH}_2$ ); 6.10 (1H, т,  $J = 1.6$ ,  $=\text{CH}$ ); 6.31 (1H, д,  $J = 2.2$ ,  $\text{NCH}=\text{}$ ). Найдено, %: Br 25.77; N 4.67.  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{BrN}$ . Вычислено, %: Br 25.48; N 4.46.

**Водно-щелочное расщепление солей 3а-с** (общая методика). К 13 ммоль соли **3** в 5 мл воды прибавляют 6.8 г 25% раствора KOH и отгоняют воду, время от времени прибавляя воду через капельную воронку в реакционную смесь. В ходе расщепления температуру реакционной смеси поддерживают при 110–120 °С. Для обеспечения полноты процесса температуру реакционной смеси в конце на несколько мин поднимают до 140–145 °С. Затем реакционную смесь и отогнанную часть экстрагируют эфиром (3 × 40 мл). Объединенные эфирные экстракты про-мывают 15% раствором HCl. Солянокислый слой отделяют от эфирного слоя, подщелачивают, экстрагируют эфиром и выделяют аминные продукты. Эфирный экстракт промывают водой и высушивают  $\text{MgSO}_4$ . После отгонки эфира ваку- умной перегонкой остатка получают смесь изомерных аминов **4а-с** и **5а-с** соответственно.

**1-(2,3-Диметилбензил)пирролидин (4а) и 1-(2,6-диметилбензил)пирролидин (5а)**. Общий выход 1.47 г (60%), т. кип. 94–95 °С (2–3 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.5286. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 720, 760 (1,2,3-замещ. бенз. кольцо), 1580, 3030, 3070 (аром. кольцо). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  смеси **4а** (75%) и **5а** (25%),  $\delta$ , м. д.: 1.68–1.76 (4H, м,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ); 2.24 (2.25H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.27 (2.25H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.37 (1.5H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.41–2.49 (4H, м,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ); 3.52 (1.5H, с,  $\text{CH}_2$ ); 3.56 (0.5H, с,  $\text{CH}_2$ ); 6.87–7.02 (3H, м,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ). Найдено, %: C 82.05; H 10.36; N 7.80.  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}$ . Вычислено, %: C 82.54; H 10.11; N 7.41.

**1-(2,3-Диметилбензил)пиперидин (4b) и 1-(2,6-диметилбензил)пиперидин (5b)**. Общий выход 1.66 г (63%), т. кип. 92–94 °С (1–2 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.5260. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 710, 770 (1,2,3-замещ. бенз. кольцо), 1570, 3030, 3080 (аром. кольцо). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  смеси **4b** (75%) и **5b** (25%),  $\delta$ , м. д.: 1.39–1.56 (6H, м,

$\beta, \gamma\text{-CH}_2$  пиперидин); 2.22 (2.25H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.26 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.35 (1.5H, с,  $\text{CH}_3$ );

2.29–2.35 (4H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> пиперидин); 3.33 (1.5H, с, CH<sub>2</sub>); 3.37 (0.5H, с, CH<sub>2</sub>); 6.86–6.98 (3H, м, H<sub>Ar</sub>). Найдено, %: С 82.27; Н 10.67; N 6.55. С<sub>14</sub>H<sub>21</sub>N. Вычислено, %: С 82.76; Н 10.34; N 6.90.

**4-(2,3,5-Триметилбензил)морфолин (4d) и 4-(2,4,6-триметилбензил)морфолин (5d)**. Общий выход 1.85 г (65%), т. кип. 96–97 °С (2–3 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.5320. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 870 (1,2,3,5-замещ. бенз. кольцо), 1570, 3030, 3080 (аром. кольцо). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H смеси **4d** (85%) и **5d** (15%),  $\delta$ , м. д.: 2.19 (2.55H, с, CH<sub>3</sub>); 2.22 (0.45H, с, CH<sub>3</sub>); 2.22 (2.55H, с, CH<sub>3</sub>); 2.23 (2.55H, с, CH<sub>3</sub>); 2.31 (0.9H, с, CH<sub>3</sub>); 2.33–2.38 (4H, м, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>); 3.35 (1.7H, с, CH<sub>2</sub>); 3.40 (0.3H, с, CH<sub>2</sub>); 3.51–3.60 (4H, м, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>); 6.71 (0.3H, с, H<sub>Ar</sub>); 6.77 (0.85H, д,  $J = 1.8$ , H<sub>Ar</sub>); 6.79 (1H, д,  $J = 1.8$ , H<sub>Ar</sub>). Найдено, %: С 76.30; Н 9.88; N 6.67. С<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NO. Вычислено, %: С 76.71; Н 9.59; N 6.39.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Е. Н. Chukhajian, М. К. Nalbandyan, Н. G. Gevorkyan, Е. Н. Chukhajian, Н. А. Panosyan, А. G. Ayvazyan, R. A. Tamazyan, *J. Heterocycl. Chem.*, **45**, 687 (2008).
2. С. Mannich, *Ber.*, **66**, 418 (1933).
3. Э. О. Чухаджян, А. Р. Геворкян, М. К. Налбандян, *ЖОрХ*, **42**, 1784 (2006).

*Институт органической химии  
НАН Республики Армения, Ереван 375091  
e-mail: hasulik4@mail.ru*

*Поступило 17.11.2006  
После доработки 26.01.2008*

<sup>a</sup>*Центр исследования строения молекул  
НАН Республики Армения, Ереван 375014  
e-mail: henry@msrc.am*