

трат подкисляют соляной кислотой, осадок отфильтровывают. Полученную V перекристаллизовывают из этанола. Образуются белые кристаллы, выход 0,5 г (70%), т. пл. 320°. Найдено %: N 4,63; Br 25,64. $C_{13}H_{13}BrNO$. Вычислено %: N 4,51; Br 25,76. ИК спектр, ν , cm^{-1} 1730 ($>C=O$ кисл.), 2750, 3000 (кисл. OH).

2-Метил-3-(2,3-дибром-3-хлорбутил)-4-окси-5,6-бензохинолин (VI). К 2,99 г (0,01 моля) Iг [3] в 50 мл хлороформа при перемешивании в течение 1 ч прибавляют 10 мл 1 М хлороформного раствора брома (0,01 моля). Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта. Выход 3,85 г (84%), т. пл. 304°. Найдено %: N 3,24, (Br+Cl) 42,51. $C_{18}H_{16}ClBrNO$. Вычислено %: N 3,06; (Br+Cl) 42,73. В ИК спектре отсутствуют поглощения двойной связи.

2-(1,1-Хлорбромэтил)-4-метил-6,7-бензо-2,3-дигидрофура[3,2-с]хинолин (VII). Аналогично из 2,99 г (0,01 моля) Id [3] в 50 мл хлороформа и 10 мл 1 М хлороформного раствора брома получают 2,91 г (81%) VII, т. пл. 158°. Найдено %: C 57,21; H 4,07; N 3,86; (Br+Cl) 30,86. $C_{18}H_{16}ClBrNO$. Вычислено %: C 57,37; H 3,98; N 3,72; (Br+Cl) 30,68. R_f 0,45 (хлороформ: бензол, 1:1). ПМР спектр, δ м. д.: 2,41 с (3H, CH_3), 2,51 с (3H, CH_3), 3,41 д (2H, CH_2), 5,18 т (1H, CH), 7,4—8,2 м (6H, аром.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Гюльбудагян, Р. В. Аветисян, Т. Ш. Мигранян, В. А. Григорян, Уч. зап. ЕГУ, 2, 65 (1967).
2. Л. В. Гюльбудагян, Э. О. Чухаджян, ХГС, 1968, 845.
3. Л. В. Гюльбудагян, В. А. Григорян, Г. В. Дангян, Р. П. Арутюнян, Изв. АН Арм ССР, ХН, 17, 227 (1964).

Армянский химический журнал, т. 36, № 10, стр. 678—680 (1983 г.)

УДК 547.853

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕКСАГИДРОПИРИМИДИНА

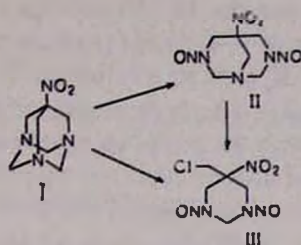
Ц. Е. АГАДЖАНЯН и Р. А. МОВСЕСЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
АН Армянской ССР, Ереван

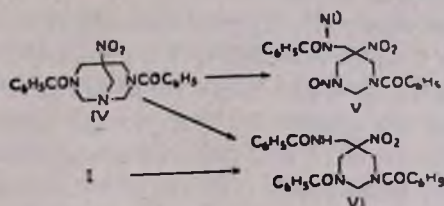
Поступило 2 VIII 1982

Известно, что при действии на 7-нитро-1,3,5-триазаадамантан (I) нитрита натрия в кислых условиях образуется 3,7-динитрозо-5-нитро-1,3,7-триазабицикло[3,3,1]нонан (II) [1]. Нами при проведении указанной реакции в соляной кислоте в зависимости от условий и соотношения реагентов выделены II или 1,3-динитрозо-5-нитро-5-хлорметилгексагидропиримидин (III).

С помощью ТСХ установлено, что III получается через промежуточное образование II. Отдельным опытом II в условиях реакции превращен в III.



Взаимодействием 3,7-дибензоил-5-нитро-1,3,7-триазабицикло[3,3,1]нонана (IV) [2] с азотистой кислотой или хлористым бензоилом также выделены производные гексагидропиримидина (соответственно V, VI). Показано, что VI образуется также при действии хлористого бензоила на I (с помощью ТСХ установлено, что реакция протекает через образование IV).



Таким образом, нами разработан способ получения вышеуказанных производных гексагидропиримидина. При этом обнаружен разрыв N—C связи NCH_2NNO и NCH_2NCOR групп 1,3,7-триазабицикло[3,3,1]нонанов под действием азотистой кислоты и NCH_2NCOR группы под действием хлористого бензоила.

Экспериментальная часть

Маасспектры сняты на масс-спектрометре МХ-1320, ИК спектры— в вазелиновом масле на приборе UR-20, ^{13}C ПМР спектры— в ацетоне- D_6 +TМС на приборе «Varian XL-200».

1,3-Динитрозо-5-нитро-5-хлорметилгексагидропиримидин (III). а). К раствору 1,84 г (0,01 моля) I в 10 мл соляной кислоты (1:1) прибавляют небольшими порциями 2,8 г (0,04 моля) нитрита натрия. Осадок фильтруют, промывают водой, сушат в вакуум-экзикаторе над КОН и перекристаллизовывают из этанола. Получают 2 г (87%) III, т. пл. 225—226°, R_f 0,45 (силуфол, ацетон—гексан, 1:1). Найдено %: С 24,9%; Н 3,51; N 29,28; Cl 15,03. $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_4\text{Cl}$. Вычислено %: С 25,26; Н 3,74; N 29,47, Cl 14,95. Масс-спектр, m/e (относительная интенсивность, %): 239 (0,5; M^+), 237 (0,8; M^+), 209 (1,4), 207 (3,9), 179 (3,8), 177 (11,8), 165 (35), 163 (100). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1360, 1570 (CNO_2), 1470 (NNO). ^{13}C ПМР, δ , м. д.: 43,1 (CH_2Cl), 45,5 (CCH_2NNO), 53,4 (NCH_2CN), 65,6 (CNO_2).

б). К раствору 1,15 г (5 ммоль) II в смеси 150 мл воды и 20 мл соляной кислоты прибавляют по каплям раствор 2,8 г (0,04 моля) нитрита натрия в 5 мл воды. Осадок фильтруют, промывают водой и перекристаллизовывают из этанола. Получают 0,8 г (68%) III.

1-Бензоил-5-(N-нитрозо-N-бензоиламинометил)-5-нитро-3-нитрозо-гексагидропириимидин (V). К охлажденному до 5° раствору 1,9 г (5 ммоль) IV в смеси 100 мл воды и 10 мл соляной кислоты прибавляют 1,4 г (0,02 моля) нитрита натрия в 10 мл воды и перемешивают 30 мин. Осадок фильтруют, промывают водой, сушат в вакуум-экссикаторе над КОН и перекристаллизовывают из метанола. Получают 1,4 г (70%) V, т. пл. 98—99°, R_f 0,64 (силуфол, пропанол-вода, 7:3). Найдено %: С 53,42; Н 4,80; N 20,01. $C_{19}H_{18}N_6O_6$. Вычислено %: С 53,52; Н 4,25; N 19,71. Масс-спектр, m/e (относительная интенсивность, %): 426 (2,5; M^+), 396 (0,8), 380 (11), 367 (40), 350 (6,8), 334 (27), 321 (100), 307 (81,1), 294 (22). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1370, 1550 ($CN(O)_2$), 1460 (NNO), 1600 (аром.), 1650 ($C=O$). ^{13}C ПМР спектр, δ , м. д.: 42,6 [$CH_2N(NO)CO$], 43,8 (CCH_2NNO), 43,9 (CCH_2NCO), 52,9 (NCH_2N), 62,3 (CNO_2), 128,2—135,2 (C_6H_5), 206,2, 206,5 (CO).

5-N-Бензоиламинометил-5-нитро-1,3-дibenзоилгексагидропириимидин (VI). а). К раствору 1,84 г (0,01 моля) I в смеси 100 мл этилацетата и 20 мл воды прибавляют 10 г (0,1 моля) карбоната натрия и при перемешивании добавляют по каплям 7 г (0,05 моля) хлористого бензоила в течение 4 ч. Перемешивают 10 ч и, отделив этилацетатный слой, упаривают досуха. Остаток многократно протирают теплым раствором карбоната натрия до удаления следов бензойной кислоты и растворяют в этилацетате. Этилацетатный раствор промывают водой, сушат над сульфатом магния и упаривают, остаток дважды перекристаллизовывают из метанола. Получают 3,2 г (69%) VI, т. пл. 188—190°, R_f 0,7 (силуфол, этилацетат-эфир, 9:1). Найдено %: С 66,33; Н 5,24; N 11,36. $C_{26}H_{24}N_4O_5$. Вычислено %: С 66,09; Н 5,12; N 11,86. Масс-спектр, m/e (относительная интенсивность, %): 472 (0,2; M^+), 442 (1,2), 426 (26,2), 425 (48,9), 367 (7,4), 320 (14,9), 305 (100), 293 (29,3), 291 (21,1), 264 (3,4), 201 (13,5), 199 (14,1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1560 (CNO_2), 1590, 1610 (аром.), 1655, 1670 ($C=O$), 3335 (NH).

б) К раствору 3,8 г (0,01 моля) IV в 100 мл этилацетата и 20 мл насыщенного раствора карбоната натрия при перемешивании прибавляют 5 г (0,034 моля) хлористого бензоила в течение 5 ч. Далее обрабатывают аналогично. Получают 3 г (63%) VI.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. F. Farminer, G. A. Webb, J. C. S. Perkin 1, 9, 940 (1976).
2. E. B. Hodge, J. Org. Chem., 37, 320 (1972).