

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

VII. РАСКРЫТИЕ КОЛЬЦА АЗААДАМАНТАНОВ СМЕШАННЫМИ АНГИДРИДАМИ КИСЛОТ

Ц. Е. АГАДЖАНЯН, Г. Л. АРУТЮНЯН, Г. Г. МИНАСЯН и Р. А. МОВСЕСЯН

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

Поступило 19 8 82

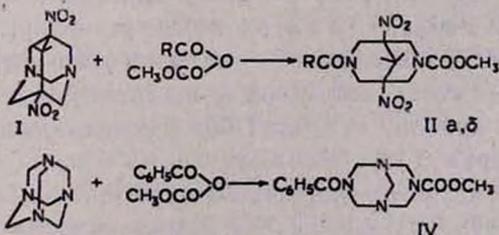
Установлено, что под действием смешанных ангидридов карбоновых или карбоновой и алкилугольной кислот имеет место раскрытие колец 1,3-диаза- и 1,3,5-триазаадамантанов и уротропина.

Табл. 1, библиограф. ссылок 5.

Ранее [1] нами было установлено раскрытие кольца 1,3,5-триазаадамантана под действием смешанных ангидридов карбоновых и алкилугольных кислот. Данные о раскрытии других азаадамантанов под действием последних, а также о раскрытии азаадамантанов смешанными ангидридами карбоновых кислот в литературе отсутствуют (о раскрытии симметричными ангидридами карбоновых кислот см. [2—4]).

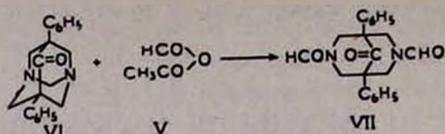
В настоящем сообщении взаимодействию со смешанными ангидридами карбоновых и метилугольной кислот подвергнуты производное 1,3-диазаадамантана и уротропин, а взаимодействию со смешанным ангидридом муравьиной и уксусной кислот—производные 1,3-диаза- и 1,3,5-триазаадамантана и уротропина.

Показано, что при взаимодействии 6,6-диметил-5,7-динитро-1,3-диазаадамантана (I) или уротропина (III) со смешанными ангидридами карбоновых и метилугольной кислот образуются, соответственно, 3-ацил-9,9-диметил-1,5-динитро-7-карбметокси-3,7-дизазабицикло [3,3,1] нонаны (IIa, б) или 3-ацил-7-карбметокси-1,3,5,7-тетразабицикло [3,3,1] нонан (IV), т. е. имеет место раскрытие колец I и III.

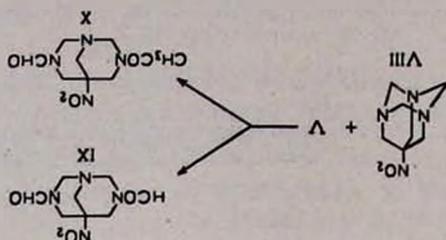


a. R = C₆H₅CH₂OSCONHCH₃ б. R = C₆H₅CONHCH₃

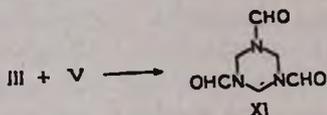
Продукты раскрытия образуются и при взаимодействии азаадамантанов с большим избытком смешанного ангидрида муравьиной и уксусной кислот (V): при этом из 5,7-дифенил-1,3-диазаадамантан-6-она (VI) получается 1,5-дифенил-3,7-дизазабицикло [3,3,1] нонан-9-он (VII),



а из 7-нитро-1,3,5-триазаадамантиана (VIII)—3,7-диформил-5-нитро-1,3,7-триазабicyclo[3,3,1]нонан (IX). С эквимольным количеством смешанного ангидрида в последнем случае образуется 3-ацетил-5-нитро-7-формил-1,3,7-триазабicyclo[3,3,1]нонан (X).



Уротролин образует с V 1,3,5-триформилгексагидро-*симм*-триазин (XI).



В масс-спектрах IV, VII, IX—XI имеются пики молекулярных ионов, соответствующие вычисленным значениям молекулярных весов. В ИК спектрах имеются полосы поглощений: IX—XI в области 1680—1710 (NCH=O), II—1700—1720 (C=O урет.), II, IX, X—1540—1550 (NO₂), II, X—1640—1680 см⁻¹ (C=O амид). В ПМР спектре XI (δ, м. д.)—5,13 с (6H, NCH₂N), 8,13 с (3H, CHO), сигналы протонов 6-членного кольца близки к сигналам соответствующих протонов других триацилгексагидро-*симм*-триазинов [5].

Экспериментальная часть

ТСХ проведена на силуфоле UV-254 в системах: бензол—этанол, 10 : 1 (А); пропанол—вода, 7 : 3 (Б); этилацетат—эфир, 1 : 1 (В). Проявление—парами йода. Масс-спектры сняты на масс-спектрометре МХ-1320, ИК спектры—в вазелиновом масле на спектрометре UR-20, ПМР спектр—в CDCl₃ на приборе «Varian T-60» с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС.

3-Ацил-9,9-диметил-1,5-динитро-7-карбметокси-3,7-диазабicyclo[3,3,1]нонань (IIa, б). К раствору 1,05 г (5 ммоль) карбобензоксиглицина или 1,12 г (5 ммоль) гиппуровой кислоты соответственно в 10 мл абс. толуола или ДМФА прибавляют 0,5 г (5 ммоль) триэтиламина, охлаждают до—5° и прибавляют 0,48 г (5 ммоль) метилового эфира хлоругольной кислоты. Через 20 мин прибавляют 1,25 г (5 ммоль) I в 15 мл абс. толуола. Перемешивают 30 мин при—5° 4 ч при комнатной температуре и оставляют до утра. Отгоняют растворитель, к остатку прибавляют

воду и экстрагируют хлороформом. Остаток после отгонки хлороформа протирают водой. Образовавшиеся кристаллы промывают раствором бикарбоната натрия, водой и перекристаллизовывают из изопропанола. Получают 1,5 г (60%) IIa, т. пл. 74—75°, R_f 0,40 (А). Найдено %: С 51,82; Н 5,30; N 14,23. $C_{21}H_{27}N_5O_9$. Вычислено %: С 51,12; Н 5,48; N 14,20 или 1,6 г (50%) IIб, т. пл. 117—118°, R_f 0,35 (А). Найдено %: С 51,62; Н 5,33; N 15,40. $C_{20}H_{25}N_5O_8$. Вычислено %: С 51,83; Н 5,40; N 15,11.

3-Бензоил-7-карбметокси-1,3,5,7-тетраазабицикло[3,3,1]нонан (IV). К охлажденному до -5° раствору 2,44 г (0,02 моля) бензойной кислоты в 40 мл хлороформа при перемешивании прибавляют 2 г (0,02 моля) триэтиламина и в течение 15 мин 2 г (0,018 моля) метилового эфира хлоругольной кислоты. Через 30 мин прибавляют раствор 2,8 г (0,02 моля) III в 100 мл хлороформа и перемешивают 2 ч. Хлороформный раствор промывают 50 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия, водой и упаривают досуха. Получают 2,3 г (40%) IV, т. пл. 171—172°, R_f 0,42 (Б). Найдено %: С 57,72; Н 6,05; N 19,10. $C_{14}H_{18}N_4O_3$. Вычислено %: С 58,00; Н 6,20; N 19,30.

1,5-Дифенил-3,7-диформил-1,3-диазабцикло[3,3,1]нонан-9-он (VII). Смесь 0,9 г (0,003 моля) VI и 2,64 г (0,03 моля) V перемешивают 1 ч. Прибавляют 20 мл воды и нейтрализуют насыщенным раствором бикарбоната натрия. Осадок фильтруют, промывают водой и перекристаллизовывают из смеси вода-этанол (1:1). Получают 0,5 г (42%) VII. Т. пл. 72—73°, R_f 0,67 (В). Найдено %: С 73,08; Н 5,44; N 8,63. $C_{21}H_{20}N_2O_3$. Вычислено %: С 72,40; Н 5,79; N 8,04.

3,7-Диформил-5-нитро-1,3,7-триазабцикло[3,3,1]нонан (XI). Смесь 3,68 г (0,02 моля) VIII и 10,5 г (0,12 моля) V перемешивают 10 мин. Прибавляют 10 мл воды и упаривают досуха. Остаток перекристаллизовывают из ацетона. Получают 3 г (68%) IV, т. пл. 175—177°, R_f 0,44 (Б). Найдено %: С 41,68; Н 5,59; N 24,60. $C_8H_{12}N_4O_4$. Вычислено %: С 42,10; Н 5,25; N 24,56.

5-Ацетил-5-нитро-7-формил-1,3,7-триазабцикло 3,3,1 нонан (X). К охлажденному до -5° раствору 1,84 г (0,01 моля) VIII в 100 мл хлороформа прибавляют в течение 20 мин 1,32 г (0,015 моля) V в 15 мл хлороформа. Перемешивают 1 ч и оставляют до утра. После упаривания прибавляют 50 мл воды и вновь упаривают. Остаток кристаллизуют ацетоном и перекристаллизовывают из этанола. Получают 1,8 г (74%) X, т. пл. 218—220°, R_f 0,44 (Б). Найдено %: С 44,68; Н 6,07; N 22,86. $C_9H_{11}N_4O_4$. Вычислено %: С 44,63; Н 5,78; N 23,14.

1,3,7-Триформилгексагидро-симм-триазин (XI). К охлажденному проточной водой 30 мл V прибавляют 3,5 г (0,025 моля). III. Через 5 мин прибавляют 80 мл воды, оставляют 30 мин и упаривают под вакуумом. Остаток перекристаллизовывают из этанола. Получают 2,6 г (62%) XI, т. пл. 171—172°, R_f 0,36 (Б). Найдено %: С 41,29; Н 5,17; N 24,76. $C_6H_9N_3O_3$. Вычислено %: С 42,00; Н 5,26; N 24,54.

ՊՈԼԻԷՂԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ
VII. ԱԶԱԿԱԿԱՆՍԱՆՆԵՐԻ ՕՂԱԿԻ ԲԱՑՈՒՄ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԿԱՌՆ ԱՆՀԻԴՐԻԴՆԵՐՈՎ

Յ. Ե. ԱՂԱԶԱՆՅԱՆ, Գ. Լ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Հ. Գ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ և Ռ. Ա. ՄՈՎՍԵՍՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ կարբոնաթթուների և մեթիլածխաթթվի կամ մրջնաթթվի և բացախաթթվի խառն անհիդրիդների ազդեցության տակ տեղի ունի 1,3-դի-, 1,3,5-տրի- և 1,3,5,7-տետրաազաադամանտանների օղակի բացում 3,7-դի-, 1,3,7-տրի- և 1,3,5,7-տետրաազաբիցիկլո[3.3.1] նոնանների և հերթաահիդրո-սիմ-տրիազինի ածանցյալների առաջացմամբ:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF
POLYHEDRAL COMPOUNDS

VII. RING OPENING OF AZAADAMANTANES BY MEANS OF
MIXED ANHYDRIDES

Ts. Ye. AGAJANIAN, G. L. ARUTYUNIAN, G. G. MINASSIAN
and R. A. MOVSESSIAN

It has been shown that ring opening of 1,3-di-, 1,3,5-tri- and 1,3,5,7-tetraazaadamantanes takes place by the action of mixed carboxylic and methylcarbonic or formic and acetic acid anhydrides with the formation of 3,7-di-, 1,3,7-tri- and 1,3,5,9-tetraazabicyclo-(3,3,1)nonanes and hexahydro-symn-triazine derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Շ. Ե. Ագաճանյան, Բ. Ա. Մովսեսյան, Արմ. քիմ. ժ., 35, 398 (1982).
2. S. Chiavarelli, G. Settlemj, Gazz. Chim. Ital., 88, 1234 (1958).
3. E. B. Hodge, J. Org. Chem., 37, 329 (1972).
4. M. Dominikiewicz, Arch. Chem. Farm., 2, 78 (1935); C. A., 30, 1029 (1936).
5. Շ. Ե. Ագաճանյան, Գ. Գ. Մինասյան, Արմ. քիմ. ժ., 35, 315 (1982).

Армянский химический журнал, т. 36, № 10, стр. 672—675 (1983 г.)

УДК 66.095.264 : 547.316.4

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

С. Г. ГРИГОРЯН, В. М. КОБРЯНСКИЙ, А. М. АРЗУМАНЯН
и А. А. МАТНИШЯН

Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 19 XI 1982

Исследована катионная полимеризация винилацетиленна в присутствии серной, полифосфорной и льнясовых (SnCl_4 , TiCl_4 , SbF_5) кислот. Показано, что реакция осуществляется преимущественно в положениях 1,4 с дальнейшей прототропной изомеризацией полжалеена в полиен. Получены новые органические полупроводники.

Рис. 1, табл. 1, библи. ссылок 3.