

SYNTHESIS BASED ON α -METHYLHYDRAZINO-*s*-TRIAZINE DERIVATIVES

V. V. DOVLATIAN, T. A. GOMKTSIAN and N. Kh. KHACHATRIAN

The condensation of 2-methoxy(methylthio)-4-alkylamino-6-(α -methylhydrazino)-*s*-triazines with halogen(aryl)carboxylic acid chlorides and methyl chloroformate has been realized.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Мельников, Химия и технология пестицидов, Изд. «Химия», М., 1974, стр. 271.
2. В. В. Довлатян, Н. Х. Хачатрян, Арм. хим. ж., 24, 167 (1971).
3. В. В. Довлатян, А. Г. Авакян, Э. Н. Амбарцумян, А. Г. Оганесян, Л. Л. Гюльбугалян, Авт. свид. СССР № 743996 (1980), Бюлл. изобр. № 24 (1980).

Армянский химический журнал, т. 36, № 11, стр. 730—734 (1983 г.)

УДК 547.853.5.07

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

V. СИНТЕЗ И ЦИКЛИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ 3,7-ДИАЦИЛ-3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3,3,1]-НОНАНОВ

Ц. Е. АГАДЖАНЯН и Г. Л. АРУТЮНЯН

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

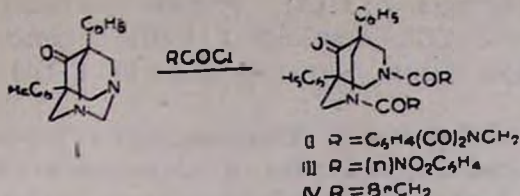
Поступило 29 XII 1981

Раскрытием 1,3-диазаадамантанового кольца уксусным ангидридом, хлорангидридами карбоновых кислот и *n*-толуолсульфокислоты получены различные 3,7-диазабицикло[3,3,1]нонаны. 3,7-бис(Бромацетил)производное последнего внутримолекулярной циклизацией с бензиламином превращено в трициклическое соединение.

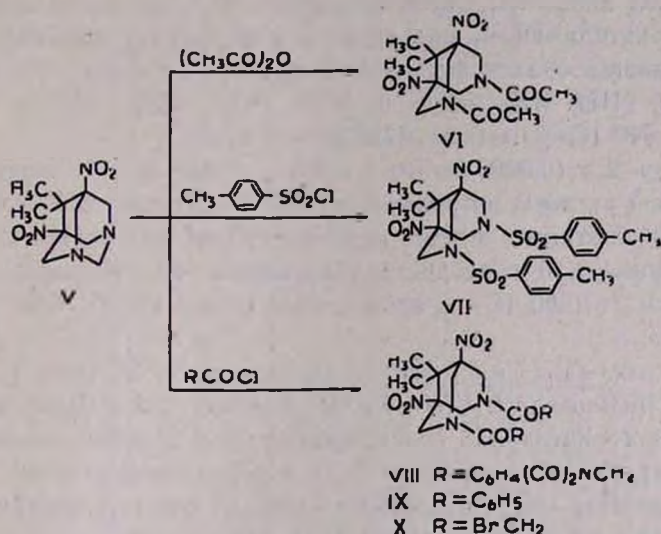
Табл. 1, библиограф. ссылки 4.

В продолжение ранее начатой работы по синтезу и биологическому изучению производных 3,7-диазабицикло[3,3,1]нонана [1] в настоящем сообщении приводится синтез новых 3,7-диацил-3,7-диазабицикло[3,3,1]-нонанов и продукта циклизации 3,7-бис(бромацетил)производного в трициклическое соединение.

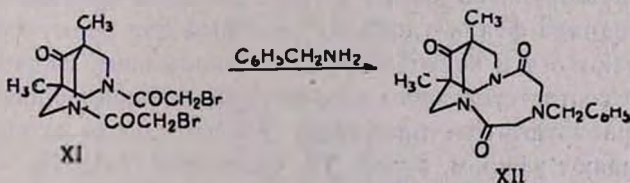
3,7-Диацил-3,7-диазабицикло[3,3,1]нонаны получены раскрытием 1,3-диазаадамантанового кольца хлорангидридами и ангидридами кислот [2, 3]. Так, 5,7-дифенил-1,3-диазаадамантан-6-он (I) [2] взаимодействием с хлорангидридами фталилглицина, *n*-нитробензойной или бромуксусной кислот превращен в 3,7-бис(фталилглицил)-(II), 3,7-бис(*n*-нитробензоил)-(III) и 3,7-бис(бромацетил)-1,5-дифенил-3,7-диазабицикло[3,3,1]нонан-9-оны (IV).



Аналогично 6,6-диметил-5,7-динитро-1,3-диазаадамантан (V) взаимодействием с уксусным ангидридом и хлорангидридами *p*-толуолосульфокислоты, фталилглицина, бензойной или бромуксусной кислот превращен в 3,7-диацетил- (VI), 3,7-дитозил- (VII), 3,7-бис(фталилглицил)- (VIII), 3,7-дибензоил- (IX) и 3,7-бис(бромацетил)-1,5-динитро-9,9-диметил-3,7-диазабицикло[3,3,1]нонаны (X).



Нами показано также, что 1,5-диметил-3,7-бис(бромацетил)-3,7-дизабицикло[3,3,1]нонан-9-он (XI) [1] при действии бензиламина, аналогично 1,5-дифенилпроизводному [4], циклизуется с образованием 4-бензил-9,12-диметил-1,4,7-триазатрицикло[5,3,3,1^{a,12}]-тетрадекан-2^o, 14-триона (XII).



Строение синтезированных веществ установлено на основании данных ИК и масс-спектров, чистота—данных ТСХ (табл.).

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты в вазелиновом масле на спектрометре UR-20, масс-спектры—на MX-1320. ТСХ проведена на силуфолу UV-254 в сис-

темах: пропанол—вода, 7:3 (А); бутанол—уксусная кислота—вода, 3:1:1 (Б); бензол— CCl_4 —этанол, 2:1:1 (В); бутанол насыщ. NH_3 (Г) (проявитель—пары йода); бензол—этанол, 10:1 (Д) (проявитель—нингидрин).

3,7-Диацил-1,5-дифенил-3,7-диазабицикло[3,3,1]нонан-9-оны II—IV.
а) 2 г (0,009 моля) хлорангидрида фталилглицина и 1,2 г (0,004 моля) I в смеси с 3 мл пиридина и 7 мл диоксана нагревают 6 ч. Упаривают и к остатку прибавляют 15 мл воды, фильтруют, промывают осадок водой, 5% раствором соды, водой (II). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1615 ($\text{C}=\text{C}$ аром.), 1640 ($\text{C}=\text{O}$ амид.), 1710 ($\text{C}=\text{O}$ кетон.), 1750, 1810

(CONCO). б) К раствору 1 г (0,0032 моля) I в 12 мл диоксана прибавляют раствор 1,2 г (0,0064 моля) хлорангидрида *p*-нитробензойной кислоты в 20 мл диоксана. Смесь нагревают 10 ч, время от времени нейтрализуя триэтиламином, фильтруют и к фильтрату прибавляют 30 мл воды. Выпавший осадок фильтруют, промывают водой, 5% раствором соды, водой (III). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1370, 1520 (NO_2), 1595 ($\text{C}=\text{C}$ аром.), 1640 ($\text{C}=\text{O}$ амид.), 1720 ($\text{C}=\text{O}$ кетон.).

в) Смесь 2 г (0,0065 моля) I и 4,6 г (0,029 моля) хлорангидрида бромуксусной кислоты нагревают при 60° 4 ч. После охлаждения растворяют в 10 мл этанола и через несколько часов фильтруют. Осадок промывают этанолом и перекристаллизовывают из метанола (IV). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1600 ($\text{C}=\text{C}$ аром.), 1620 ($\text{C}=\text{O}$ амид), 1740 ($\text{C}=\text{O}$ кетон).

3,7-Дитозил-(VII) и 3,7-диацил-1,5-динитро-9,9-диметил-3,7-диазабицикло[3,3,1]нонаны (VI, VIII—X). а) Раствор 1,2 г (0,005 моля) V в 6 мл уксусного ангидрида перемешивают 5 ч и далее нагревают 2 ч. Прибавляют 15 мл воды, через 2—3 ч нейтрализуют конц. раствором NaOH . Выпавшее масло протирают водой до кристаллизации. Перекристаллизовывают из изопропанола (VI). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1380, 1550 (NO_2), 1650 ($\text{C}=\text{O}$ амид).

б) Из 1,7 г (0,009 моля) хлорангидрида *p*-толуолсульфокислоты и 1 г (0,004 моля) V аналогично синтезу II получают VII и перекристаллизовывают из ацетона. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1170, 1360 (SO_2), 1390, 1580 (NO_2), 1620 ($\text{C}=\text{C}$ аром.).

в) К раствору 0,005 моля V в 10 мл диоксана прибавляют 0,0062 моля хлорангидрида фталилглицина, бензойной или бромуксусной кислот. Перемешивают 5 ч и нейтрализуют триэтиламином. Вновь прибавляют 0,0062 моля соответствующего хлорангидрида, перемешивают еще 5 ч и снова нейтрализуют триэтиламином. Остаток после отгонки растворителя промывают эфиром, водой, 5% раствором NaHCO_3 , протирают в воде, фильтруют и перекристаллизовывают из изопропанола (VIII—X). Масс-спектр, m/e (относительная интенсивность, %): IX. 452 (15, M^+), 406 (100), 386 (41), 307 (41), 260 (59), 216 (35), 183 (47); X. 442 (20, $\text{M}-\text{NO}_2$), 440 (42, $\text{M}-\text{NO}_2$), 438 (20, $\text{M}-\text{NO}_2$), 320 (55), 318 (55), 278 (55), 276 (55), 248 (100), 246 (100), 170 (35). ИК спектр, ν , см^{-1} : VIII, 1380, 1550 (NO_2), 1615 ($\text{C}=\text{C}$ аром.), 1680 ($\text{C}=\text{O}$ амид.), 1720, 1780

Таблица

3,7-Диаллил-3,7-диазабнцкло[3,3,1]нонаны и продукты циклизации

Соедине- ние	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %					Вычислено, %				
				C	H	N	S	Br	C	H	N	S	Br
II	56	328—330	0,79 (Б)	71,96	5,31	9,00			72,07	4,54	8,48		
III	55	294—295	0,79 (В)	66,88	5,20	8,80			67,12	4,41	9,47		
IV	46	210—212	0,66 (А)	52,02	4,40	6,93		29,01	51,68	4,12	5,20		30,00
VI	67	150—151	0,35 (А)	48,03	6,50	17,44			47,56	6,09	17,07		
VII	15	200—204	0,48 (Д)	50,00	5,60	10,67	11,20		50,00	5,07	10,15	11,60	
VIII	62	119—120	0,80 (А)	56,70	4,59	14,00			56,31	4,21	13,53		
IX	22	160—161	0,43 (Д)	61,60	5,45	12,60			61,06	5,31	12,17		
X	66	99—100	0,68 (А)	32,61	3,50	11,90		32,84	32,09	3,70	11,52		32,92
XII	51	247—248	0,62 (Г)	67,44	6,84	12,23			67,60	7,04	11,83		

(CONCO); IX. 1380, 1555 (NO_2), 1605 ($\text{C}=\text{C}$ аром.), 1650 ($\text{C}=\text{O}$ амид.); X. 1380, 1560 (NO_2), 1670 ($\text{C}=\text{O}$ амид.).

4-Бензил-9,12-диметил-1,4,7-триазатрицикло[5,3,3,1^{0,13}]тетрадекан-2,6,14-трион (XII). К раствору 2,7 г (0,0066 моля) XI в 40 мл ТГФ прибавляют 0,7 г (0,0066 моля) бензиламина и 1,3 г (0,013 моля) триэтиламина. Смесь перемешивают 15 ч и фильтруют. Фильтрат перегоняют и к остатку прибавляют эфир. Образовавшиеся кристаллы промывают эфиром, водой и перекристаллизовывают из изопропанола (XII). Масс-спектр, m/e (относительная интенсивность, %): 355 (100, M^+), 340 (91), 327 (19), 312 (13), 284 (16), 264 (19), 257 (18), 236 (61), 209 (15), 190 (49), 180 (40), 166 (81).

ՊՈԼԻԴՐԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԼԵԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

V. ՄԻ ՔԱՆԻ 3,7-ԴԻԱՑԻԼ-3,7-ԴԻԱԶԱԲԻԿԻԿԼՈ (3,3,1) ՆՈՆԱՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՑԻԿԼԻԶԱՑԻԱՆ

Յ. Ե. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ Ե Պ. Լ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Քաջախանհիդրիդով, կարբոնաթթուների և պ-տոլուոսուլֆոթթվի քլորանհիդրիդներով 1,3-դիազադամանտանի օղակի բացմամբ ստացված են տարբեր 3,7-դիազաբիցիկլո (3,3,1) նոնաններ, Բենզիլամինով վերջինիս 3,7-բիս(բրոմաացետիլ) ածանցյալը ներմոլեկուլյար ցիկլմամբ փոխարկված է տրիցիկլիկ միացության:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF POLYHEDRAL COMPOUNDS

V. SYNTHESIS AND CYCLIZATION OF SOME 3,7-DIACYL-3,7-DIAZABICYCLO(3,3,1)NONANES

Ts. Ye. AGAJANIAN and G. L. ARUTYUNIAN

Various 3,7-diazabicyclo(3,3,1)nonanes have been synthesized by opening the 1,3-diazaadamantane ring with acetic anhydride, carboxylic and *p*-toluenesulphonic acid chlorides. The 3,7-bis(bromoacetyl)derivative of the obtained compounds has been transformed into the tricyclic compound by intramolecular cyclization with benzylamine.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ц. Е. Агаджанян, Г. Л. Арутюнян, Арм. хим. ж., 34, 963 (1981).
2. H. Stetter, J. Schafer, K. Dieminger, Chem. Ber., 91, 593 (1953).
3. S. Chlavarrelli, G. Settini, Gazz. chim. Ital., 88, 1234 (1957).
4. S. Chlavarrelli, G. Settini, J. Org. Chem., 30, 1969 (1965).