

## СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### IX. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,3-ДИАЗА- И 1,3,5-ТРИАЗААДАМАНТАНОВ С ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫМИ

Г. Г. МИНАСЯН, М. Б. МКРТЧЯН и Ц. Е. АГАДЖАНЯН

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

Поступило 7 XII 1984

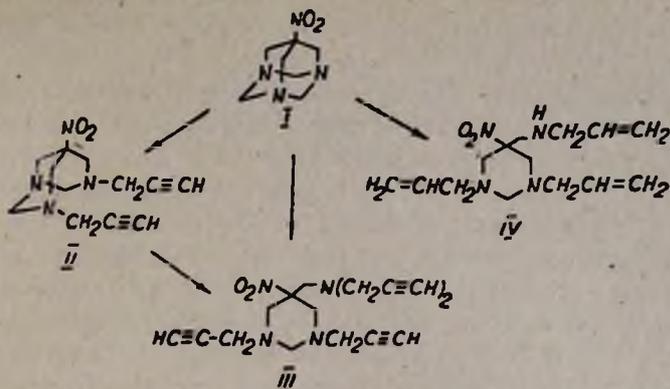
Установлено превращение 1,3,5-триазаадамантана под действием пропаргилбромида в зависимости от соотношения реагентов и длительности реакции в производное 1,3,7-триазабицикло/3.3.1/нонана или гексагидропиримидина, превращение 3,7-диалкил-1,3,7-триазабицикло/3.3.1/нонана в производное гексагидропиримидина под действием пропаргилбромида и хлорангирида карбоновой кислоты, а также превращение 1,3-дизаадамантана в производное 3,7-дизабицикло/3.3.1/нонана под действием бензилхлорида.

Библ. ссылок 3.

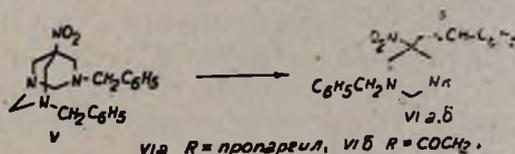
Нами ранее [1] было установлено, что при взаимодействии 7-нитро-1,3,5-триазаадамантана (I) с алкилгалогенидами имеет место раскрытие кольца с образованием 3,7-диалкильного производного 1,3,7-триазабицикло/3.3.1/нонана.

Настоящая работа посвящена дальнейшему исследованию раскрытия колец 1,3-дизаза- и 1,3,5-триазаадамантанов галондопроизводными.

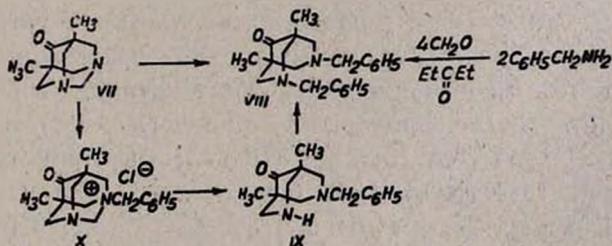
Установлено, что при взаимодействии I в водно-щелочной среде с пропаргилбромидом имеет место раскрытие кольца 1,3,5-триазаадамантана с образованием в зависимости от соотношения реагентов и длительности реакции производного 1,3,7-триазабицикло/3.3.1/нонана или гексагидропиримидина. Так, при взаимодействии I с пропаргилбромидом при мольном соотношении 1:2 в течение 4 ч выделен 3,7-дипропаргил-5-нитро-1,3,7-триазабицикло/3.3.1/нонан (II) [1], а при соотношении 1:4 в течение 6 ч—1,3-дипропаргил-5-(N,N-дипропаргиламинометил)-5-нитрогексагидропиримидин (III). При взаимодействии I с аллилбромидом в соотношении 1:3 получен 5-(N-аллиламинометил)-1,3-диаллил-5-нитрогексагидропиримидин (IV). С помощью ТСХ установлено, что синтез III протекает через промежуточное образование II. Отдельным опытом II в условиях реакции под действием пропаргилбромида при соотношении реагентов 1:2 превращен в III.



Аналогично 3,7-дибензил-5-нитро-1,3,7-триазабicyclo[3.3.1]нонан (V) [1] превращается в смешанные производные гексагидропиримидина под действием пропаргилбромида или хлористого ацетила в соотношении 1 : 2.



Установлено, что при взаимодействии 5,7-диметил-6-оксо-1,3-диазаадамантиана (VII) [2] с бензилхлоридом в соотношении 1 : 2 образуется 3,7-дибензил-1,5-диметил-9-оксо-3,7-диазабicyclo[3.3.1]нонан (VIII). Соединение VIII нами получено также встречным синтезом—реакцией Манниха из диэтилкетона, формальдегида и бензиламина, аналогично [3]. С другой стороны, нами установлено, что монотетрвичная соль X, полученная взаимодействием VII в сухом бензоле с бензилхлоридом в соотношении 1 : 1, превращается в присутствии водной щелочи в 3-бензил-1,5-диметил-9-оксо-3,7-диазабicyclo[3.3.1]нонан (IX). Последний взаимодействием с бензилхлоридом в соотношении 1 : 1 превращен в VIII.



### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, ПМР спектры—на приборе «Varian T-60» с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС, масс-спектры—на MX-1320. ТСХ проведе-

на на силуфоле UV-254 в системах ацетон—гексан, 1 : 2 (А); *n*-пропанол—вода, 7 : 3 (Б); хлороформ—метанол, 1 : 1 (В). Проявитель—пары йода.

*1,3-Дипропаргил-5-(N,N-дипропаргиламинометил)-5-нитрогексагидропиримидин (III)*. а) К раствору 5,52 г (0,03 моля) I в смеси 150 мл диоксана и 40 мл воды прибавляют 20 г (0,24 моля) бикарбоната натрия и 2 г хлористого натрия. К смеси при перемешивании и нагревании при 70° прибавляют в течение 2 ч 14,3 г (0,12 моля) пропаргилбромиды. Перемешивают еще 4 ч при той же температуре, диоксановый слой отделяют и упаривают в вакууме. Остаток растворяют в смеси 200 мл эфира и 50 мл воды, эфирный раствор промывают водой (30 мл), сушат сульфатом магния и упаривают в вакууме. Остаток протирают гексаном (2×30 мл) и сушат в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием. Получают 6,5 г (69%) масла,  $R_f$  0,37 (А). Мол. вес 311 (масс-спектрометрически). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1545 ( $\text{NO}_2$ ), 2130, 3300 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ). ПМР спектр ( $\text{CCl}_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 2,67—3,5 м (16H, 8CH<sub>2</sub>), 2,12—2,4 м (4H, 4CH<sub>3</sub>),

б) Аналогично методу а) из 0,12 г (0,0005 моля) II, 0,2 г (0,0024 моля) бикарбоната натрия, 0,1 г хлористого натрия и 0,12 г (0,001 моля) пропаргилбромиды в течение 4 ч получают 0,14 г (90%) III,  $R_f$  0,37 (А).

Через раствор 3 г III в 100 мл этилацетата пропускают сухой HCl до прекращения выпадения осадка и фильтруют. Получают 3,3 г (98%) гидрохлорида III, т. пл. 170—172° (с разл., этанол),  $R_f$  0,67 (Б). Найдено %: С 58,6; Н 6,0; Cl<sup>-</sup> 10,1; N 16,2. C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>·HCl. Вычислено %: С 58,5; Н 6,1; Cl<sup>-</sup> 10,2; N 16,1. Смешанные пробы образцов гидрохлоридов III, полученные методами а) и б), не дают депрессии т. пл.

*5-(N-Аллиламинометил)-1,3-диаллил-5-нитрогексагидропиримидин (IV)*. Получают по методу а) для III из 5,52 г (0,03 моля) I, 15 г (0,18 моля) бикарбоната натрия, 2 г хлористого натрия и 11 г (0,09 моля) аллилбромиды. После упаривания эфирного экстракта к остатку прибавляют 40 мл гексана и оставляют на ночь. Выход 3,8 г (45%), т. пл. 97—98° (вода),  $R_f$  0,5 (А). Мол. вес 279 (масс-спектрометрически). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1550 ( $\text{NO}_2$ ), 1650, 3090 ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 3320 (NH). Найдено %: С 60,2; Н 8,7; N 19,8. C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: С 60,0; Н 8,6; N 20,0.

*1-Бензил-5-(N-бензил-N-пропаргиламинометил)-5-нитро-3-пропаргилгексагидропиримидин (VIa)*. Аналогично предыдущему из 3,5 г (0,01 моля) V, 5 г (0,06 моля) бикарбоната натрия, 1 г хлористого натрия и 2,4 г (0,02 моля) пропаргилбромиды (75°, 6 ч) получают 2,6 г (62%) масла,  $R_f$  0,63 (А). Мол. вес 416 (масс-спектрометрически). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1545 ( $\text{NO}_2$ ), 1600 (аром.), 2120, 3290 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ). ПМР спектр ( $\text{CCl}_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 7,1 м (10H, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 2,5—4,0 м (16H, 8CH<sub>2</sub>), 2,2 м (2H, 2HC<sub>3</sub>). В 50 мл этилацетатного раствора 2,0 г VIa пропускают HCl и фильтруют. Осадок промывают сухим эфиром и сушат в вакууме над хлористым кальцием. Получают 2,4 г (98%) дигидрохлорида VIa, т. пл. 182—185° (с разл., абс. этанол),  $R_f$  0,58 (Б). Найдено %: Cl<sup>-</sup> 14,4. C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O·2HCl. Вычислено %: Cl<sup>-</sup> 14,5.

*1-Ацетил-5-(N-ацетил-N-бензиламинометил)-3-бензил-5-нитрогексагидропиримидин (VIб)*. К раствору 3,5 г (0,01 моля) V в смеси 150 мл этилацетата и 40 мл воды прибавляют 5 г (0,06 моля) бикарбоната натрия. Прибавляют при перемешивании в течение 1 ч 4 г (0,05 моля) хлористого ацетила и продолжают перемешивать еще 2 ч. Этилацетатный слой промывают водой (50 мл), сушат сульфатом магния и упаривают в вакууме. Остаток кристаллизуют 50 мл гексана и перекристаллизовывают из смеси этанол-вода (2 : 1). Получают 2,4 г (57%) VIб, т. пл. 134°,  $R_f$  0,75 (Б). Мол. вес 424 (масс-спектрометрически). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1545 ( $NO_2$ ), 1600 (аром.), 1670 ( $C=O$  амид). Найдено %: С 65,0; Н 6,5; N 13,1.  $C_{23}H_{28}N_4O_4$ . Вычислено %: С 65,0; Н 6,7; N 13,2.

*3,7-Дибензил-1,5-диметил-9-оксо-3,7-диазабицикло(3.3.1)нонан (VIII)*.

а) К раствору 3,6 г (0,02 моля) VII в 150 мл диоксана при кипячении прибавляют 5,1 г (0,04 моля) бензилхлорида, нейтрализуя реакционную среду триэтиламинном (4,5 г, 0,45 моля). Перемешивают еще 6 ч и фильтруют. Фильтрат упаривают в вакууме, остаток растворяют в 200 мл этилацетата. Этилацетатный раствор промывают водой (2×50 мл), сушат сульфатом магния и через него пропускают сухой HCl до прекращения выделения осадка и фильтруют. Получают 5,5 г (65%) гидрохлорида VIII, т. пл. 236—237° (абс. этанол),  $R_f$  0,72 (Б). Найдено %: С 72,0; Н 7,22; Cl<sup>-</sup> 9,6; N 7,12.  $C_{23}H_{28}N_2O \cdot HCl$ . Вычислено %: С 71,76; Н 7,59; Cl<sup>-</sup> 9,21; N 7,28. Бикарбонатом натрия гидрохлорид VIII превращают в VIII, т. пл. 74—76° (метанол-вода, 2 : 1),  $R_f$  0,5 (В). Мол. вес 348 (масс-спектрометрически). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1610 (аром.), 1720 ( $C=O$  кетон).

б) Смесь 7,6 г (0,1 моля) диэтилкетона, 18,6 г (0,2 моля) бензиламина, 12 г (0,4 моля) параформальдегида и 100 мл этанола при перемешивании кипятят 6 ч, отгоняют этанол. Прибавляют 70 мл воды и экстрагируют этилацетатом (150 мл). Этилацетатный раствор промывают водой (2×50 мл), сушат сульфатом магния и через него пропускают сухой HCl. Получают 22 г (57%) гидрохлорида VIII, т. пл. 236—237° (абс. этанол),  $R_f$  0,72 (Б). Бикарбонатом натрия гидрохлорид VIII превращают в VIII, т. пл. 74—76°,  $R_f$  0,5 (В).

в) К раствору 1,3 г (0,05 моля) IX в 50 мл диоксана прибавляют 5 мл диоксанового раствора 0,64 г (0,005 моля) бензилхлорида и 0,7 г (0,007 моля) триэтиламина. Кипятят раствор 5 ч и фильтруют. Фильтрат упаривают в вакууме, остаток растворяют в 70 мл этилацетата, промывают водой, сушат сульфатом магния и упаривают. Получают 1,5 г (87%), т. пл. 74—76°,  $R_f$  0,5 (В). Смешанные пробы образцов VIII, полученные методами а), б), в), не дают депрессии т. пл.

*Хлорид 5,7-диметил-6-оксо-1-аза-3-бензилазонаадамантана (X)*. К раствору 18 г (0,1 моля) VII в 150 мл абс. бензола прибавляют 12,6 г (0,1 моля) бензилхлорида и кипятят 4 ч. Осадок фильтруют, промывают абс. бензолом. Получают 25 г (82%), т. пл. 242—247° (с разл.),  $R_f$  0,3 (Б). Найдено %: С 67,0; Н 8,0; Cl 12,2; N 8,75.  $C_{17}H_{23}ClN_2O$ . Вычислено %: С 66,55; Н 7,55; Cl 11,55; N 9,13.

*3-Бензил-1, 5-диметил-9-оксо-3,7-диазабицикло(3.3.1)нонан (IX)*. К раствору 5,5 г (0,0018 моля) X в 40 мл воды прибавляют 5 г (0,09 моля) гидроокиси калия и перемешивают 1 ч. Осадок фильтруют, промывают

водой до pH 7,5 и перекристаллизуют из смеси этанол-вода (2:1). Выход 2,4 г (52%) IX, т. пл. 204—205° R, 0,38 (Б). Мол. вес 258 (масс-спектрометрически). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1600 (аром.), 1710 (C=O кетон), 3320 (NH). ПМР спектр (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.  $\delta$ : 7,2 с (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3,76—4,0 м (1H, NH), 3,27 с (2H, CH<sub>2</sub>), 2,0—3,23 м (8H, 4NCH<sub>2</sub>N), 0,8 с (6H, 2CH<sub>3</sub>). Найдено %: C 74,2; H 8,8; N 11,17. C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено %: C 74,38; H 8,58; N 10,84.

**ՊՈԼԻԴՐԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ**

IX. 1,3-ԴԻԱԶԱ- Ե 1,3,5-ՏՐԻԱԶԱԱԴԱՄԱՆՏԱՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՐԻՎՅՈՒՆԸ  
ՀԱՆՐԱԿՆԱԾԱՆՑԱԼՆԵՐԻ ՀԵՑ

Հ. Կ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Մ. Բ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ Ե Ց. Ե. ԱԳԱԶԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 7-նիտրո-1,3,5-տրիազաադամանտանի և պրոպարգիլ-բրոմիդի փոխազդեցության դեպքում, կախված ռեագենտների հարաբերությունից և ռեակցիայի տևողությունից, առաջանում է 1,3,7-տրիազաբիցիկլո [3.3.1] նոնանի կամ հեքսահիդրոպիրիմիդինի ածանցյալ: Նման ձևով պրոպարգիլբրոմիդի ազդեցությամբ 3,7-դիալկիլ-1,3,7-տրիազաբիցիկլո [3.3.1] նոնանները փոխարկված են հեքսահիդրոպիրիմիդինի ածանցյալների: Ցույց է տրված 1,3-դիազաադամանտանի օդակի բացումը բենզիլքլորիդի ազդեցության տակ:

**SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF  
POLYHEDRAL COMPOUNDS**

IX. INTERACTION OF 1,3-DIAZA AND 1,3,5-TRIAZAADAMANTANES  
WITH HALOGENDERIVATIVES

H. G. MINASSIAN, M. B. MKRTCHIAN and Ts. Ye. AGHAJANIAN

It has been demonstrated that a derivative of either 1,3,7-triazabicyclo[3,3,1]nonane or hexahydropyrimidine is formed during the interaction of 7-nitro-1,3,5-triazaadamantane with propargyl bromide, depending on the ratio of the reagents and the duration of the reaction. Similarly 3,7-dialkyl-1,3,7-triazabicyclo[3,3,1]nonanes have been transformed into hexahydropyrimidine derivatives, under the action of propargyl bromide. The opening of the 1,3-diazaadamantane ring under the action of benzylchloride is established.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Агаджанян Ц. Е., Минасян Г. Г., Мовсисян Р. А. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 8, с. 530.
2. Агаджанян Ц. Е., Арутюнян Г. Л. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 11, с. 963.
3. Chiavarelli S., Settini G., Alves H. M. — Gazz. chim. Ital., 1957, vol. 87, p. 109.