

A NOVEL SYNTHESIS OF DIPROPARGYL AND DI(2-BROMO-2-PROPENYL)ACETALS

A. Ye. KALAJIAN, S. O. HAKOPIAN and K. A. KURGHINIAN

Several dipropargyl acetals have been obtained by dehydrohalogenation of di(2-bromo-1-propenyl) and di(2,3-dibromopropyl)acetals in aqueous alkaline solutions in the presence of interphase transfer catalysts, such as dimethylalkyl (C₁₀—C₁₈) benzylammonium chloride.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калайджян А. Е., Акопян С. Г., Аракслова С. Г., Кургинян К. А., Чухаджян Г. А. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 6, с. 402.
2. Пат. 2563325 (1951) США. — С. А., 1952, vol. 46, p. 3063.
3. Шостаковский М. Ф., Власов В. М., Греновский П. И., Ланванген Г. Р., Голованов Н. И. — ЖОрХ, 1966, т. 2, с. 957.
4. Коршак В. В., Сладков А. М., Махсудов А. Г. — ВМС, 1964, т. 6, с. 1570.
5. Шостаковский М. Ф., Власов В. М., Балежина Г. Г. — ЖОрХ, 1966, т. 2, с. 2257.
6. Шостаковский М. Ф., Мирсков Р. Г., Чернов В. Г., Власов В. М. — ЖОрХ, 1968, т. 4, с. 1161.

Армянский химический журнал, т. 39, № 4, стр. 242—246 (1986 г.)

УДК 547.853.5.07

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Х. СИНТЕЗ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 5,7-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИАЗААДАМАНТАН-6-ОНОВ

Г. С. СААКЯН, Г. Л. АРУТЮНЯН, Ц. Е. АГАДЖАНЯН и Р. В. ПАРОНИКЯН

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

Поступило 15 III 1985

Взаимодействием 1,5-диметил-3,7-дизазабицикло(3.3.1)нонан-9-она с различными альдегидами и кетонами синтезированы соответствующие 2-замещенные 5,7-диметил-1,3-дизаадамантан-6-оны.

Табл. 1, библ. ссылок 1.

Известно, что при взаимодействии 1,5-дифенил-3,7-дизазабицикло(3.3.1)нонан-9-она с некоторыми альдегидами и кетонами получают 2-замещенные 5,7-дифенил-1,3-дизаадамантан-6-оны [1].

С целью выявления способности к конденсации 1,5-диметил-3,7-дизазабицикло(3.3.1)нонан-9-она (I) с альдегидами и кетонами, синтеза различных 2-замещенных 5,7-диметил-1,3-дизаадамантан-6-онов и изучения их биологических свойств нами I введен в реакцию с различными альдегидами и кетонами. При этом использованы как алифатические, так и ароматические и гетероциклические альдегиды, моносахариды, а также алифатические и алициклические кетоны.

Взаимодействием I с бензальдегидом, ароматическими альдегидами, содержащими различные группы в орто-, мета- и пара-положениях, а

Показано, что I остается неизменным при нагревании его растворов даже при более высоких температурах, чем при вышеуказанных реакциях конденсации, т. е. кетонная группа I, по-видимому, из-за стерических препятствий не вступает в реакцию с NH группами другой молекулы. Он не вступает в реакцию конденсации и с менее экранированной кетонной группой камфоры.

Строение синтезированных соединений доказано элементарным анализом, ИК и ПМР спектрами, а некоторых также масс-спектрами (II, XII, XIX, XXI, XXV—XXVII). В масс-спектрах указанных соединений имеются пики молекулярных ионов. В ИК спектрах II—XXVII имеются поглощения C=O кетонной группы в области 1690—1710 см^{-1} , а также поглощения, соответствующие характеристическим группам остатка использованного альдегида или кетона: C=C аром. в области 1575—1610 (II—XV, XIX, XXI, XXII), OH—3290—3510 (III, IX, XIII—XVII), C=O сл. эфир—1720 (XXV), C=O амид.—1670—1680 (XXI); NO₂—1380, 1530 см^{-1} (V). В ПМР спектрах имеются сигналы протонов 4CH₂-N групп в виде мультиплета в области 2,3—3,85 (II—IX, XI, XII, XV, XVIII—XXI) или 3,9—5,3 м. д. (XXII) или в виде двух дублетов (AB квартет) в области 2,54—2,9 (4Ha_x) и 3,45—3,8 м. д. (4He_g) (XXIII, XXV—XXVII), 2CH₃ групп в виде синглета в области 0,68—1,0 (XXIII, XXV—XXVII) или двух синглетов в области 0,65—1,2 (II—IX, XI, XII, XV, XVIII—XXI) или 1,35—1,45 м. д. (XXII), ароматических протонов в виде мультиплета в области 6,5—8,3 (II—IX, XI, XII, XV) или 7,2—9,0 м. д. (XIX, XXII), протона NCHN группы в виде синглета в области 4,9—5,3 (II—IX, XI, XII, XV, XIX, XXI, XXII), 4,3 (XVIII) или 3,7 м. д. (XX). Чистота синтезированных соединений установлена ТСХ.

Изучено лечебное действие соединений II, XII, XIX, XX, XXII, XXVI, XXVII на модели генерализованной стафилококковой инфекции белых мышей, вызванной золотистым стафилококком штамм 4-О. Введение этих соединений внутрь здоровым животным показало, что они малотоксичны—хорошо переносятся при однократном введении в дозах 1500—2000 мг/кг, в зависимости от соединения. Соединения XIX и XX в дозах 800 или 1500 мг/кг при 1-кратном введении внутрь достоверно продлевают жизнь зараженных животных на 20—30%. Остальные соединения не оказывают влияния на продолжительность жизни зараженных животных по сравнению с контрольными—нелечеными.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты в вазелиновом масле на спектрометре UR-20, ПМР спектры (II—XV, XIX, XX, XXV—XXVII в CDCl₃; XVI, XVII в D₂O; XVIII—XXI, XXIII в пиридин-D₆; XXI, XXIV в ДМСО-D₆; XXII в CF₃COOH)—на приборе «Varian T-60» с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС, масс-спектры—на масс-спектрометре МХ-1320. ТСХ проведена на силуфолу UV-254 в системах: *n*-пропанол—вода, 7:3 (А); *n*-бутанол—уксусная кислота—вода, 3:1:1 (Б); гексан—ацетон, 2:1 (В); *n*-пропанол—вода, 1:1 (Г). Проявление—парами йода.

2-Замещенные 5,7-диметил-1,3-диазаадаманти-6-оны

Соединение	Время реакции (ч). растворитель	Выход, %	Т. пл., °С (растворитель перекристаллизации)	R _f (система)	Найдено, %			Вычислено, %		
					С	Н	N	С	Н	N
II	4, этанол	74	202—203 (этанол)	0,61 (А)	75,27	7,40	11,00	75,00	7,42	10,93
III	5, этанол	88	164—166 (этанол)	0,45 (Г)	70,00	7,40	10,01	70,58	7,35	10,29
IV	6, этанол	74	168—170 (этанол)	0,75 (А)	70,15	6,92	10,27	70,07	6,96	10,21
V	5, этанол	89	150—151 (этанол)	0,75 (А)	63,73	6,00	14,00	63,78	6,31	13,95
VI	2, метанол	88	205—206 (метанол)	0,55 (Г)	66,70	6,40	10,01	66,20	6,55	9,65
VII	3, этанол	98	215—217 (этанол)	0,50 (Г)	57,18	6,00	8,72	57,31	5,67	8,35
VIII	10, этанол	91	167—168 (этанол)	0,50 (Г)	69,85	7,10	10,70	70,07	6,93	10,21
IX	10, этанол	88	228—230 (этанол)	0,45 (Г)	70,63	7,07	10,28	70,58	7,35	10,29
X	2, этанол	74	163—164 (этанол)	0,50 (Г)	72,08	7,39	9,60	71,32	7,69	9,79
XI	10, этанол	49	210—211 (этанол)	0,62 (А)	72,70	8,50	14,50	72,24	8,36	14,04
XII	4, бутанол	84	162—164 (петр. эфир)	0,64 (Б)	60,28	6,90	10,71	60,60	6,82	10,60
XIII	4, этанол	83	227—229 (этанол)	0,75 (А)	67,05	6,65	9,80	66,66	6,93	9,72
XIV	2, этанол	69	224—225 (этанол)	0,65 (Г)	68,12	7,51	9,63	67,55	7,28	9,27
XV	4, этанол	42	200—202 (этанол)	0,50 (Г)	55,05	5,70	7,84	54,98	5,41	7,97
XVI	5, этанол	95	208—209 (этанол)	0,36 (А)	55,90	7,64	9,09	56,13	8,02	9,09
XVII	10, этанол	75	248—250 (80% этанол)	0,40 (А)	55,06	7,80	8,90	54,59	7,87	8,48
XVIII	5, этанол	91	64—66 (эфир)	0,43 (А)	69,04	9,57	12,84	69,20	9,60	13,46
XIX	4, этанол	62	180—181 (гексан)	0,63 (А)	71,13	7,10	16,40	70,31	7,03	16,41
XX	4, этанол	59	143—144 (петр. эфир)	0,70 (А)	69,65	9,60	9,20	69,89	9,59	9,59
XXI	10, изопропанол	71	300—301 (вода)	0,45 (Б)	58,96	5,74	19,61	59,91	6,02	19,33
XXII	1, бутанол	75	308—309 (диоксан)	0,38 (Б)	73,90	6,52	13,60	73,47	6,80	14,29
XXIII	5, ацетон	74	166—167 (ацетон)	0,47 (А)	69,30	9,55	13,40	69,20	9,60	13,46
XXIV	5, этанол	89	166—167 (зап. амп., ацетон)	0,40 (А)	71,30	10,02	11,40	71,18	10,16	11,86
XXV	8, этанол	40	96—98 (эфир)	0,55 (А)	63,81	8,30	10,60	64,28	8,57	10,00
XXVI	4, этанол	68	110—111 (гексан)	0,45 (А)	71,31	9,70	11,40	71,79	9,40	11,96
XXVII	4, этанол	73	104—105 (гексан)	0,53 (А)	72,85	9,60	10,89	72,58	9,68	11,29

2-Замещенные 5,7-диметил-1,3-диазаадамantan-6-оны (II—XXVII). Эквивалентные количества I (или смеси дигидрохлорида I и 2 молей триэтил-аминя) и альдегида или кетона в соответствующем растворителе кипятят до исчезновения I (ТСХ). После охлаждения фильтруют, осадок промывают холодным метанолом или ацетоном и перекристаллизовывают (II—XI, XIII—XVII, XXI—XXIII) или же растворитель удаляют, остаток перекристаллизовывают сразу же (XVIII, XXIV, XXV) или после добавления воды и фильтрования (XII, XIX, XX, XXVI, XXVII, табл.).

ՊՈԼԻԴՐՐԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈՆԱՐԻՈՒՄՆԵՐ

X. 2-ՏԵՂԱԿԱՎԱՍ 5,7-ԴԻՄԵԹԻԼ-1,3-ԴԻԱԶԱԱԴԱՄԱՆՏԱՆ-6-ՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Գ. Ս. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Գ. Լ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Յ. Ե. ԱԴԱՋԱՆՅԱՆ Լ Ռ. Վ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ

1,5-Դիմեթիլ-3,7-դիազաբիցկլո (3,3,1)նոնան-9-ոնի և տարրեր ալդեհ-հիդրների ու կետոնների փոխազդեցությամբ սինթեզված են համապատասխան 2-տեղակալված 5,7-դիմեթիլ-1,3-դիազաադամանտան-6-ոններ:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF POLYHEDRAL COMPOUNDS

X. SYNTHESIS OF 2-SUBSTITUTED-5,7-DIMETHYL-1,3-DIAZAADAMANTAN-6-ONES

G. S. SAHAKIAN, G. L. HARUTYUNIAN, Ts. Ye. AGHAJANIAN,
and R. V. PARONIKIAN

The corresponding 2-substituted-5,7-dimethyl-1,3-diazaadamantan-6-ones have been synthesized by the interaction of 1,5-dimethyl-3,7-diazabicyclo(3.3.1)nonan-9-one and various aldehydes and ketones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Vittory R. L., Settini G., Gatta F., Sarti M., Chiavarelli S. — Gazz. chim. Ital., 1967, vol. 97, p. 1294.
2. Nelsen S. F., Hintz P. I. — J. Am. Chem. Soc., 1972, vol. 94, № 20, p. 7114.