*Армянский химический журнал, т. 42, № 6, стр. 405—407 (1989 г.)*

УДК 547.853+530.145

# О СВЯЗИ МЕЖДУ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ АЗААДАМАНТАНОВОГО КОЛЬЦА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ЗАРЯДОВ НА НЕМ

В. А. ШКУЛЕВ и Ц. Е. АГАДЖАНЯН

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

Поступило 12 VI 1987

Одной из известных реакций азаадамантанов, содержащих метилендиаминную группу, является разрыв N—C связей по действием различных электрофильных реагентов с образованием производных соответствующих азабицикло/3,3,1/нонанов [1, 2].

Для объяснения и качественного предсказания направления раскрытия азаадамантанового кольца в указанных, а также других азаадамантанах за основу нами были взяты величины эффективных зарядов на атомах в молекулах азаадамантанов. Расчет зарядов был произведен методом ЛКАО—МО с использованием подхода Дель Ре [3]. Параметры карбонильной группы были взяты из работы [4].

Как видно из приведенных эффективных зарядов (рис.), в 1,3-диаза-(I—III), 1,3,5-триаза-(IV, V) и 1,3,5,7-тетрааза-(VI) адамантанах, независимо от количества метилендиаминных групп и характера заместителей на атомах углерода метилендиаминных групп, имеются частичные положительные заряды, а на соседних с атомами азота других углеродах—частичные отрицательные заряды. Значения положительных зарядов на атомах углерода метилендиаминных групп колеблются в зависимости от числа атомов азота в молекуле. При переходе от диаза- к тетраазаадамантанам, т. е. при увеличении количества атомов азота в молекуле имеет место некоторое увеличение значения положительного заряда на углеродах метилендиаминных групп. Изменение функциональных групп в положениях 5 и 7 в молекулах диазаадамантанов (H, $CH_3$, Cl) и в положении 7 в тетраазаадамантанах (H, $NH_2$) практически не влияет на значение положительного заряда метилендиаминной группы. На атомах азота указанных азаадамантанов имеются высокие отрицательные заряды, несколько отличающиеся друг от друга в зависимости от числа метилендиаминных групп и характера функциональных групп в азаадамантанах. Вышесказанное, с нашей точки зрения, является решающим фактором при взаимодействии с электрофильными реагентами, приводящем к разрыву $N—C^+$ связей метилендиаминных групп, а не $N—C^-$ связей соседних с азотом других углеродов, что согласуется с приведенным в литературе химизмом раскрытия азаадамантанов [5].

С другой стороны, известно, что 1,3-диазаадамантаны, содержащие различные заместители во втором положении, также раскрываются под действием электрофильных реагентов с образованием производ-

ных 3,7-диазабицикло/3,3,1/нонана [6], в то время как замена метиленовой группы в метилендиамине на этиленовую (производные 1,4-диазагомоадамантана) исключает раскрытие кольца под действием электрофильных реагентов [7].

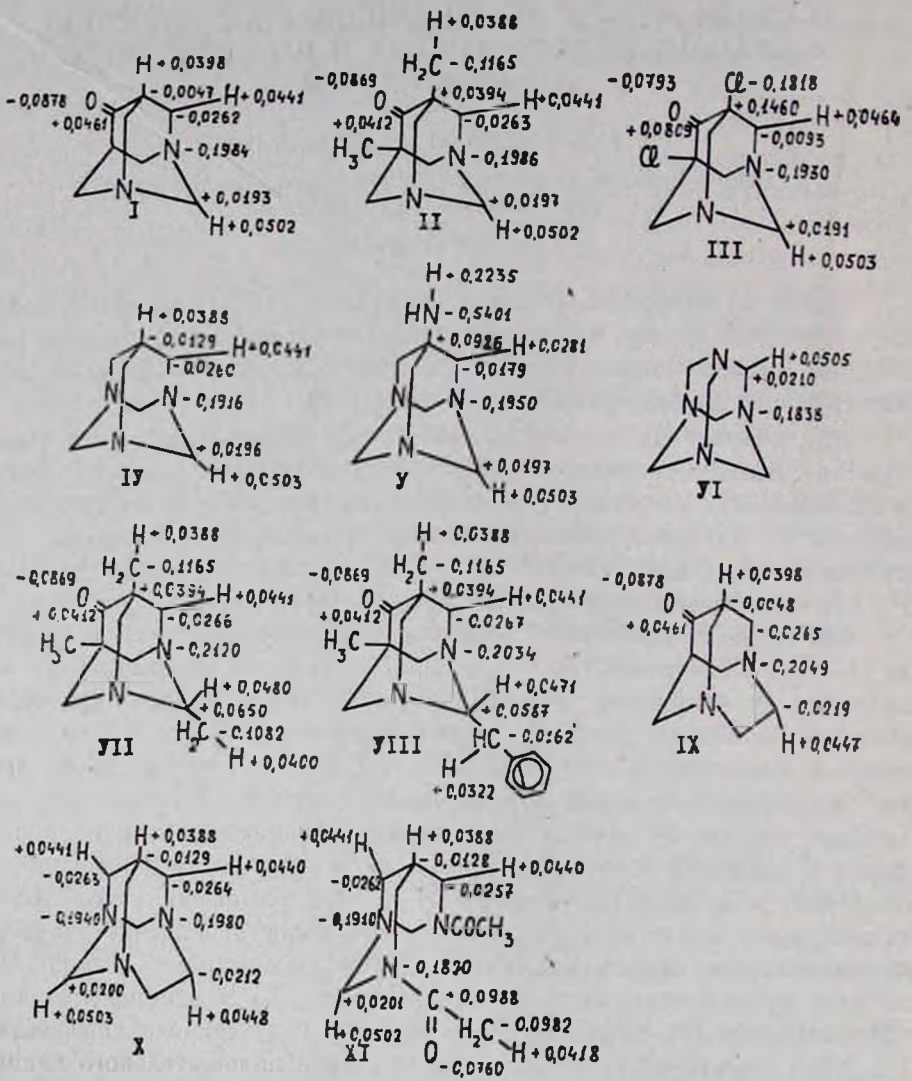


**Рис. Распределение эффективных зарядов в азаадамантах. Заряды приведены только на неэквивалентных атомах.**

В связи с вышеуказанным нами произведен расчет зарядов также в 2-замещенных 1,3-диазаадамантанах (VII, VIII), 1,4-диазагомоадамантане (IX), 1,4,6-триазагомоадамантане (X) и 3,7-диацетил-1,3,7-триазабициклононане (XI). Из полученных данных вытекает, что введение заместителя в положение 2 диазаадамантана (VII, VIII) также приводит к положительному заряду на углероде метилендиаминной группы и отрицательному заряду на соседних с азотом других углеродах, что является причиной раскрытия кольца под действием элек-

трофильных реагентов. С другой стороны, в 1,4-диазагомоадамантане углероды этилендиаминной группы, аналогично другим углеродам, соседствующим с азотом, заряжены отрицательно, что является причиной устойчивости 1,4-диазагомоадамантана к действию электрофильных реагентов. Указанное хорошо согласуется с вышеупомянутыми данными. Взаимодействие же 1,4,6-триазагомоадамантана, содержащего как метилендиаминную, так и этилендиаминную группы, происходит с разрывом N—C связей лишь метилендиаминной группы и приводит к образованию, по нашим экспериментальным данным, производных 1,4,8-триазабицикло/4,3,1/декана. Последнее следовало ожидать на основании распределения электронной плотности в молекуле.

Распределение эффективных зарядов в молекуле 3,7-диацетил-1,3,7-триазабициклононана (XI) также указывает на возможность разрыва N—C связей моноацилированных метилендиаминных групп. Последним можно объяснить экспериментальный факт образования производных гексагидропиримидина при взаимодействии его с электрофильными реагентами [8].

Таким образом, нами найдена корреляция между химическими свойствами азаадамантанов и триазабициклононана и распределением эффективных зарядов на них.

## ЛИТЕРАТУРА


1. *Stetter H., Stafer J., Diemenger K.* — Chem. Ber., 1958, Bd. 91, S. 598.
2. Авт. свид. 937457 (1982), СССР/*Агаджанян Ц. Е., Мовсесян Р. А.* — Бюлл. изобр., 1982, № 23.
3. *Del Re G.* — J. Chem. Soc., 1958, p. 4031.
4. *Berthod H., Pullman A.* — J. chim. phys., 1965, v. 62, p. 942.
5. *Misiti D., Chiavarelli S.* — Gazz. chim. Ital., 1966 v. 96, p. 1696.
6. *Арутюнян Г. Л., Саакян Г. С., Саакян И. Б., Агаджанян Ц. Е.* — Тез. докл. VII Молодежной конф. по синтетическим и природным физиологически активным соединениям. Ереван, Изд. АН Арм., 1984, 51 с.
7. *Sasaki T., Eguchi S., Kiziyama T., Sakito V.* — J. Org. Chem., 1973, v. 3 ∞ p. 1648.
8. *Агаджанян Ц. Е., Мовсесян Р. А.* — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 10, с. 678.



*Армянский химический журнал, т. 42, № 6, стр. 407—410 (1989 г.)*

УДК 547.831.722


# ПОЛУЧЕНИЕ 2-ЭТИЛ-4-МЕТИЛФУРО/3,2-С/ХИНОЛИНОВ


Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН и И. Л. АЛЕКСАНЯН

Ереванский государственный университет



Поступило 23 IX 1987


Фурохинолины широко распространены в природе, составляя группу фурохинолиновых алкалоидов [1].

Одним из многочисленных способов синтеза фурохинолинов является реакция электрофильной внутримолекулярной гетероциклиза-