

Г. Г. Минасян, А. Д. Арутюнян, Г. Г. Адамян, Ц. Е. Агаджанян

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

20*. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАНА

1,3-Диазаадамантаны, содержащие при $C_{(6)}$ атомы водорода, гидроксильную или оксимную группы, под действием 2 молей аралкилгалогенидов превращаются в водно-щелочных условиях в 3,7-диаралкил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонаны, содержащие при $C_{(9)}$ указанные группы. Аналогично четвертичные соли 1,3-диазаадамантанов, содержащие при $C_{(6)}$ атомы водорода или гидроксильную группу, превращаются в водно-щелочной среде в соответствующие 3-алкил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонаны, содержащие указанные группы при $C_{(9)}$.

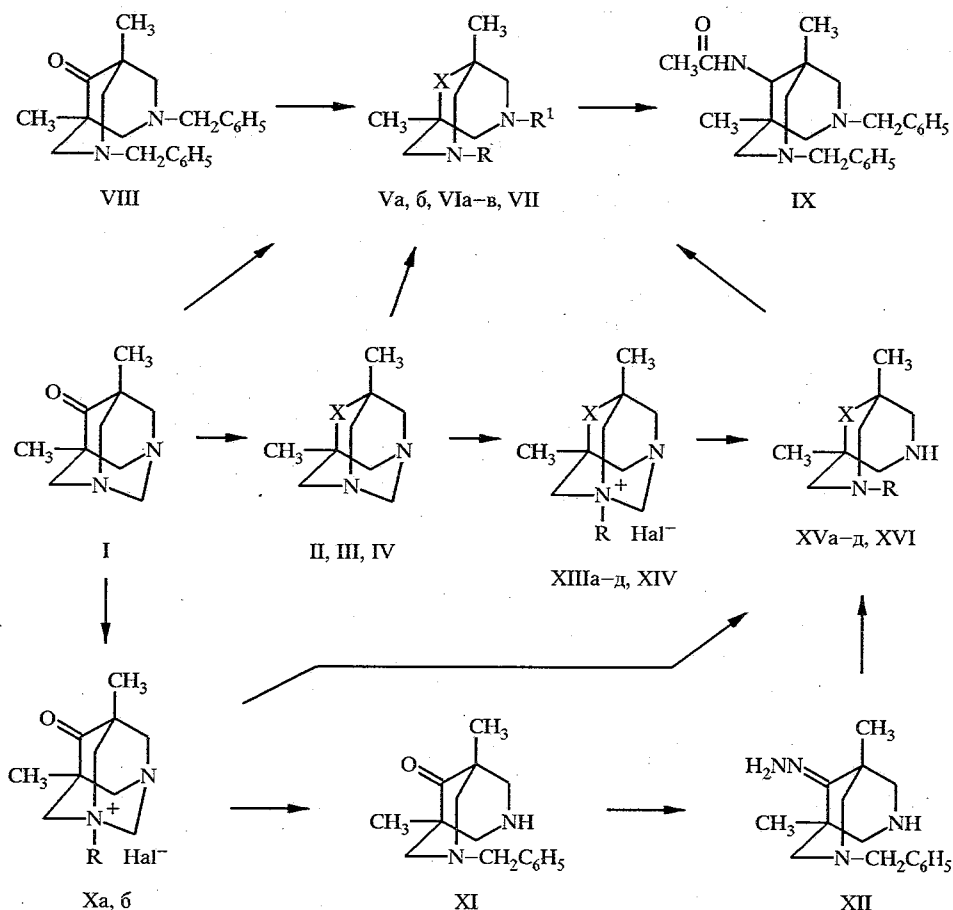
Нами разработаны два альтернативных пути синтеза 3,7-диалкильных производных 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана V—VII, содержащих атомы водорода, гидроксильную или оксимную группу при $C_{(9)}$ из одного исходного соединения — 5,7-диметил-6-оксо-1,3-диазаадамантана (I). Путь А включает восстановление кетонной группы диазаадамантана I до гидроксильной [2] или до метиленовой [3], или же превращение кетонной группы в оксимную [3] с последующим превращением полученных производных 1,3-диазаадамантана II—IV по разработанным нами методикам в соответствующие производные 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана — 3,7-дибензил-6-окси- (Va), 3,7-диаралкил-1,5-диметил-1,3-диазабицикло[3.3.1]нонан (VIa,б) или оксим 3,7-дибензил-1,5-диметил-6-оксо-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана (VII) соответственно под действием 2 молей аралкилгалогенида в щелочных условиях.

Путь Б заключается в превращении диазаадамантана I в 3,7-дибензил-1,5-диметил-9-оксо-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан (VIII) [4] с последующим восстановлением его кетонной группы до гидроксильной Va литийалюмогидридом или до метиленовой VIa реакцией Кижнера или же превращением кетонной группы в оксимную VII действием гидрохлорида гидроксиланамина в этаноле в присутствии пиридина.

При этом нами установлено, что 1,3-диазаадамантаны, содержащие при $C_{(6)}$ атомы водорода, гидроксильную или оксимную группы, под действием 2 молей аралкилгалогенидов в водно-щелочных условиях претерпевают разрыв N—C связей метилендиаминного фрагмента, превращаясь в 3,7-диаралкильные производные 3,7-диазабициклононана, содержащие соответственно атомы водорода, гидроксильную или оксимную группы при $C_{(9)}$. Нагревание оксима VII в смеси ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида с цинковой пылью привело к 9-ациламино-3,7-дибензил-1,5-диметил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонану (IX).

Нами разработаны также два пути синтеза из диазаадамантана I 3-алкильных производных 3,7-диазабициклононана, содержащих водороды XVa—д или гидроксильную группу XVI при $C_{(9)}$. Путь А. Превращение по разработанной нами методике четвертичных солей 5,7-диметил-1,3-диазаадамантана с CH_2 (XIIIa—д) или $CHON$ группой (XIV) в положении 6 1,3-диазаадамантана в соответствующие производные 3-алкил-3,7-диазабициклононана.

* Сообщение 19 см. [1].



II, Va, 6, XIV, XVI X = CHONH; III, VIa-b, XIIIa-d, XVa-d X = CH₂; IV, VII X = C = NONH;
 Va, Xa, XIIIa, XIV, XVa, XVI R = CH₃; Va, VIa, b, VII, X6, XIII6, XV6 R = CH₂C₆H₅; VI6, XIIIb,
 XVb R = CH₂C₆H₄Br-o; XIIIr, XVI R = CH₂C₆H₄Br-m; XIIId, XVd R = CH₂C₆H₄Br-p; Va, VIa,
 VIb R¹ = CH₂C₆H₅; VI6 R¹ = CH₂C₆H₄Br-o; VIb R¹ = CH₂C₆H₄Br-p; V6 R¹ = CH(C₆H₅)₂

Путь Б включает восстановление по разработанной нами методике до CH₂ реакцией Кижнера через соответствующий гидразон XII кетонной группы 3-бензил-1,5-диметил-9-оксо-3,7-дизабицикло[3.3.1]нонана (XI), полученного из хлорбензилата 5,7-диметил-6-оксо-1,3-дизаадамантана (X6) [4].

Нами установлено, что четвертичные соли 1,3-дизаадамантанов, содержащие при C(6) атомы водорода или гидроксильную группу, в водно-щелочной среде претерпевают разрыв N—C связей метилendiаминного фрагмента, превращаясь в 3-алкильные производные 3,7-дизабицикло[3.3.1]нонана, содержащие соответственно атомы водорода или гидроксильную группу при C(9).

В то же время йодметилат 5,7-диметил-6-оксо-1,3-дизаадамантана (Xa) при нагревании в этаноле в присутствии KOH подвергается, наряду с разрывом N—C связей метилendiаминного фрагмента, восстановлению кетонной группы в гидроксильную с образованием 1,3,5-триметил-9-окси-3,7-дизабицикло[3.3.1]нонана (XVI). Последний идентичен соединению, полученному нами из йодметилата 5,7-диметил-6-окси-1,3-дизаадамантана (XIV) в водно-щелочной среде.

3-Алкилдиазабииклононаны XVб,д и XVI под действием алкилгалогенидов в щелочных условиях превращены в 3,7-дизамещенные 3,7-диазабииклононаны с одинаковыми (VIa) или разными заместителями при атомах азота (Vб, VIв).

Сравнение разработанных нами двух путей получения 3-алкильных и 3,7-диалкильных производных 3,7-диазабииклононана на примере синтеза 3-бензил- (XVб) и 3,7-дибензил-3,7-диазабииклононанов (Va, VIa, VII) с учетом наших и литературных данных по синтезу исходных соединений указывает на предпочтительность путей А для синтеза диазабииклононанов с метиленовой группой при С(9) (VIa, XV). В то же время для синтеза диазабииклононанов с гидроксильной или оксимной группой при С(9) (Va, VII) предпочтительным является путь Б.

Молекулярные массы синтезированных соединений, определенные масс-спектрометрически, соответствуют вычисленным. В ИК спектрах соединений Va, Vб и XVI присутствуют полосы поглощения в области 3300...3450 (ОН); в спектрах соединений VII — 1670 (C=NOH), IX — 1630 (СО амид.), XII — 1650 (C=N) и 1620, 3300, 3365 см^{-1} (NH).

В спектрах ПМР 3,7-диалкилдиазабииклононанов VIa—в, содержащих метиленовую группу в положении 9, протоны диазабииклононанового каркаса проявляются в виде квартета АВ-системы. В спектрах же 3,7-дибензилдиазабииклононанов Va и IX, замещенных при С(9), а также 3-монозамещенных XVa—д, XVI независимо от заместителя при С(9) магнитная эквивалентность протонов диазабииклононанового каркаса нарушается и сигналы этих протонов проявляются в виде мультиплетов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрометре Specord и UR-20 в вазелиновом масле, спектры ПМР — на приборе Varian T-60 в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС, масс-спектры — на масс-спектрометре МХ-1320. Ход реакции и чистоту веществ контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol-254 в системах: *n*-пропанол—вода, 7 : 3 (А); бутанол—уксусная кислота—вода, 3 : 1 : 1 (Б); *n*-бутанол, насыщенный водным аммиаком (В).

Данные элементного анализа синтезированных соединений на С, Н, N, Hal соответствуют вычисленным.

3,7-Дибензил-1,5-диметил-9-окси-3,7-диазабиикло[3.3.1]нонан (Va, $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}$). А. Смесь 1,9 г (0,05 моль) LiAlH_4 в 100 мл абсолютного эфира кипятят 2 ч. Продолжая нагревание, добавляют по каплям в течение 1 ч раствор 1,7 г (5 ммоль) диазабииклононана VIII в 50 мл эфира. Смесь кипятят еще 4 ч, охлаждают до 0 °С и по каплям при сильном перемешивании добавляют к ней 10...15 мл воды. Отделяют эфирный слой, водный дважды кипятят с эфиром, эфирные растворы объединяют и упаривают. Остаток затирают с водой до кристаллизации, перекристаллизовывают из этанола и получают 1,4 г (82%) соединения Va. $T_{\text{пл}}$ 111...112 °С. R_f 0,47 (Б). ИК спектр: 1580, 1600 (C=C аром.), 3450 см^{-1} (ОН). Спектр ПМР: 1,0 (6H, с, 2CH₃); 1,77...2,77 (9H, м, 4CH₂—N, CH); 3,4 (2H, с, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 3,47 (2H, с, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 4,4 (1H, уш. с, ОН); 7,3 м. д. (10H, с, 2C₆H₅). M^+ 350.

Б. К смеси 0,9 г (5 ммоль) диазаадамантина II, 1,7 г (0,02 моль) бикарбоната натрия в 50 мл диоксана и 5 мл воды добавляют по каплям в течение 30 мин 1,8 г (15 ммоль) бензилхлорида в 10 мл диоксана. Кипятят смесь 15 ч. Отгоняют растворитель, к остатку добавляют воду, затирают до кристаллизации и получают 1 г (49%) соединения Va. $T_{\text{пл}}$ 111...112 °С. R_f 0,47 (Б).

7-Бензгидрил-9-окси-1,3,5-триметил-3,7-диазабиикло[3.3.1]нонан (Vб, $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}$). Смесь 3,64 г (0,02 моль) диазабииклононана XVI, 4,94 г (0,02 моль) бензгидрильбромид, 2,76 г (0,02 моль) K_2CO_3 в 200 мл метилбутилкетона нагревают при перемешивании 20 ч. Фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме до 1/4 объема и охлаждают. Выпавший осадок фильтруют, перекристаллизовывают из смеси этанол—вода, 2 : 1, и получают 4,3 г (61,7%) соединения Vб. $T_{\text{пл}}$ 140...142 °С. R_f 0,52 (А). ИК спектр: 1620 (C=C аром.), 3300 см^{-1} (ОН). M^+ 350.

3,7-Дибензил-1,5-диметил-3,7-диазабиикло[3.3.1]нонан (VIa, $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2$). А. К раствору 16,6 г (0,1 моль) диазаадамантина III в 350 мл диоксана добавляют при кипячении и перемешивании в течение 2 ч 25,2 г (0,2 моль) бензилхлорида, время от времени нейтрализуют

реакционную среду 30 г (0,3 моль) триэтиламина. Кипятят смесь еще 2 ч, охлаждают и фильтруют. Фильтрат упаривают в вакууме досуха, остаток затирают с гексаном (3 × 50 мл), дважды перекристаллизовывают из этанола и получают 20,9 г (59,5%) соединения VIa. $T_{пл}$ 91...92 °C, R_f 0,44 (Б). Спектр ПМР: 0,77 (6H, с, 2CH₃); 1,1 (2H, с, 9-CH₂); 1,83 (4H, д, J = 11 Гц, 4CH₂-N); 2,73 (4H, д, J = 11 Гц, 4CH₂-N); 3,4 (4H, с, 2CH₂C₆H₅); 7,17...7,6 м. д. (10H, м, 2C₆H₅). M^+ 334. Дигидрохлорид (C₂₃H₃₀N₂ · 2HCl). $T_{пл}$ 236...240 °C (из изопропанола).

Б. Смесь 2,44 г (0,01 моль) диазабициклононана XVб, 1,3 г (0,01 моль) бензилхлорида, 2 г (0,023 моль) Na₂CO₃ в 50 мл бутанола кипятят при перемешивании 11 ч. После охлаждения смесь фильтруют; фильтрат упаривают в вакууме досуха. Остаток затирают с гексаном (3 × 20 мл), перекристаллизовывают из этанола и получают 2,5 г (75%) соединения VIб. $T_{пл}$ 91...92 °C, R_f 0,44 (Б).

В. Смесь 2 г (5,7 ммоль) соединения VIII [4], 15 мл триэтиленгликоля, 1,5 мл 85% гидразин-гидрата, 2 г (34 ммоль) КОН кипятят с обратным холодильником 6 ч. Добавляют 20 мл воды и экстрагируют эфиром (100 мл). Эфирный раствор промывают водой, сушат сульфатом натрия и упаривают. Остаток дважды перекристаллизовывают из этанола и получают 0,52 г (26,8%) соединения VIa. $T_{пл}$ 91...92 °C, R_f 0,44 (Б).

3,7-Ди(о-бромбензил)-1,5-диметил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан (VIб, C₂₃H₂₈Br₂N₂) получают аналогично соединению VIa (метод А) из 8,3 г (0,05 моль) диазаадамантана III, 27,5 г (0,11 моль) о-бромбензилбромид и 15 г (0,15 моль) триэтиламина в 200 мл диоксана в течение 6 ч. Выход соединения VIб — 16,1 г (65,5%). $T_{пл}$ 129...130 °C (из изопропанола), R_f 0,35 (Б). Спектр ПМР: 0,8 (6H, с, 2CH₃); 1,15 (2H, с, 9-CH₂); 1,93 (4H, д, J = 11 Гц, 4CH₂-N); 2,77 (4H, д, J = 11 Гц, 4CH₂-N); 3,52 (4H, с, 2CH₂C₆H₄); 7,0...7,83 м. д. (8H, м, 2C₆H₄). M^+ 490, 492, 494. Фумарат (C₂₃H₂₈Br₂N₂ · C₄H₄O₄). $T_{пл}$ 176...179 °C.

3-Бензил-7-(п-бромбензил)-1,5-диметил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан (VIв, C₂₃H₂₉BrN₂). Смесь 3,23 г (0,01 моль) диазабициклононана XVд, 1,57 г (12,4 ммоль) бензилхлорида и 3,2 г (0,03 моль) Na₂CO₃ в 120 мл бутанола кипятят при перемешивании 9 ч. Смесь охлаждают, фильтруют, фильтрат упаривают досуха, остаток растворяют в 150 мл эфира. Эфирный раствор промывают водой (4 × 50 мл), сушат сульфатом натрия, упаривают и получают 2,7 г (65%) соединения VIв (вязкое масло). R_f 0,43 (Б). Спектр ПМР: 0,73 (6H, с, 2CH₃); 1,07 (2H, с, 9-CH₂); 1,8 (4H, д, J = 12 Гц, 4CH₂-N); 3,65 (4H, д, J = 12 Гц, 4CH₂-N); 3,3 и 3,37 (по 2H, с, с, CH₂C₆H₅ и CH₂C₆H₄); 7,25...7,87 м. д. (9H, м, аром. протоны). M^+ 412, 414. Фумарат (C₂₃H₂₉BrN₂ · C₄H₄O₄). $T_{пл}$ 181...183 °C (из изопропанола).

Оксим 3,7-добензил-1,5-диметил-9-окси-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана (VII, C₂₃H₂₉N₃O). А. Смесь 0,5 г (1,4 ммоль) диазабициклононана VIII, 0,2 г (2,8 ммоль) гидрохлорида гидроксиланамина, 6 мл пиридина, 70 мл абсолютного этанола нагревают 8 ч. Упаривают, осадок промывают этанолом, перекристаллизовывают из смеси этанола с водой, 1 : 1, и получают 0,4 г (78%) соединения VII. $T_{пл}$ 265...266 °C, R_f 0,66 (В). ИК спектр: 1620 (C=C аром.), 1670 см⁻¹ (C=N—CH). M^+ 363.

Б. Растворяют при кипячении 1,95 г (0,01 моль) диазаадамантана IV в 150 мл диоксана. Добавляют к раствору по каплям при перемешивании 2,6 г (0,02 моль) бензилхлорида в 30 мл диоксана, 3 г (0,03 моль) триэтиламина и нагревают 4 ч. Смесь фильтруют, отгоняют из фильтрата диоксан, к остатку добавляют 15 мл воды и экстрагируют эфиром. Эфирный раствор промывают водой, сушат сульфатом натрия и упаривают. Остаток перекристаллизовывают из смеси этанола с водой, 1 : 1, и получают 1,2 г (33%) соединения VII. $T_{пл}$ 265...266 °C, R_f 0,66 (В).

9-Ацетамин-3,7-добензил-1,5-диметил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан (IX, C₂₅H₃₃N₃O). К раствору 1,86 г (5 ммоль) оксима VII в 100 мл уксусной кислоты и 150 мл свежеперегнанного уксусного ангидрида при нагревании и перемешивании добавляют небольшими порциями 5 г порошка цинка и кипятят еще 1 ч. После охлаждения смесь фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме. Оставшееся масло растворяют в 150 мл смеси этанола с водой, 1 : 1, кипятят с активированным углем, фильтруют и упаривают в вакууме. Остаток перекристаллизовывают из смеси гексана с гептаном, 1 : 1, и получают 2 г (89%) соединения IX. $T_{пл}$ 254...255 °C (с разл.), R_f 0,55 (А). ИК спектр: 1580, 1600 (C=C аром.), 1630 см⁻¹ (C=O амид.). Спектр ПМР: 0,95 (3H, с, CH₃); 1,44 (3H, с, CH₃); 1,97 (3H, с, CH₃—CO); 2,2...3,73 (10H, м, 4CH₂—N, CH, NH); 3,83 (4H, с, 2CH₂C₆H₅); 7,26 м. д. (10H, с, 2C₆H₅). M^+ 391.

Йодид 5,7-диметил-6-оксо-1-метилазонаадамантана (Ха, C₁₁H₁₉N₂OI). К раствору 7,2 г (0,04 моль) диазаадамантана I в 100 мл абсолютного этанола добавляют 5,7 г (0,04 моль) метилйодида. Смесь нагревают 3 ч при 70 °C. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают абсолютным этанолом и получают 9,5 г (80%) соединения Ха. $T_{пл}$ 240...241 °C, R_f 0,21 (А).

Гидразон 3-бензил-1,5-диметил-9-оксо-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана (XII, $C_{16}H_{24}N_4$). Смесь 2,2 г (8 ммоль) соединения XI [4] и 5 г (0,1 моль) 85% гидразингидрата кипятят с обратным холодильником 14 ч. Смесь охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают, промывают 10 мл гексана, перекристаллизовывают из смеси метанола с водой, 3 : 1, и получают 1,5 г (64%) соединения XII. $T_{пл}$ 227...229 °C, R_f 0,4 (В). ИК спектр: 1590, 1610 (C=C аром.), 1650 (C=N), 1620, 3300, 3365 cm^{-1} (NH).

Четвертичные соли 5,7-диметил-1,3-диазаадамантана (XIIIa—д). К раствору 16,6 г (0,01 моль) диазаадамантана III в 150 мл абсолютного бензола и абсолютного этанола (в случае йодистого метила) добавляют 0,01 моль аралкилгалогенида (бензилхлорид, *о*-, *м*-, *п*-бромбензил-бром) или йодистого метила и кипятят при перемешивании 3...4 ч. Смесь охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают 30...40 мл растворителя и сушат. Выход 86...98%.

XIIIa: $T_{пл}$ 278...280 °C (из абсолютного этанола), R_f 0,64 (А); XIIIб: $T_{пл}$ 230...232 °C, R_f 0,32 (А); XIIIв: $T_{пл}$ 223...225 °C, R_f 0,53 (А); XIIIг: $T_{пл}$ 242...245 °C, R_f 0,55 (А); XIIIд: $T_{пл}$ 206...208 °C, R_f 0,45 (А).

Йодид 5,7-диметил-6-окси-1-метилазониадамантана (XIV, $C_{11}H_{21}N_2O$) получают аналогично Ха из 0,54 г (3 ммоль) диазаадамантана II и 0,42 г (3 ммоль) метилиодида в 70 мл этанола. Выход 0,8 г (84%), $T_{пл}$ 259...261 °C, R_f 0,25 (А).

3-Бензил-1,5-диметил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан (XVб, $C_{16}H_{24}N_2$). А. К раствору 9,7 г (33 ммоль) четвертичной соли XIIIб в 50 мл этанола и 10 мл воды добавляют 9,3 г (0,17 моль) КОН и перемешивают на кипящей водяной бане 5 ч. Смесь упаривают в вакууме, остаток растворяют в 100 мл эфира. Эфирный раствор промывают водой (2 × 40 мл), сушат сульфатом натрия, упаривают, перегоняют в вакууме и получают 6,5 г (80%) соединения XVб. $T_{кип}$ 163...165 °C/1 мм. R_f 0,4 (Б), pd^{20} 1,5355. Вещество при длительном стоянии кристаллизуется, $T_{пл}$ 37 °C. Спектр ПМР: 0,67 (6H, с, 2CH₃); 1,2 (2H, с, 9-CH₂); 1,7...2,83 (8H, м, 4CH₂N); 3,25 (2H, с, CH₂C₆H₅); 3,43 (1H, с, NH, +CD₃OD-исчезает); 7,23 м. д. (5H, с, C₆H₅). M^+ 244.

Фумарат ($C_{16}H_{24}N_2 \cdot C_4H_4O_4$). $T_{пл}$ 178...180 °C (из абсолютного этанола).

Б. Сплав 0,55 г (2 ммоль) гидразона XII и 1 г (18 ммоль) КОН выдерживают 3 ч при 220 °C. Смесь после охлаждения экстрагируют кипящим гексаном (3 × 20 мл). Гексановый раствор упаривают досуха и получают 0,25 г (51,2%) соединения XVб в виде масла. R_f 0,4 (Б), pd^{20} 1,5355. Вещество при длительном стоянии кристаллизуется. $T_{пл}$ 37 °C.

3-(*о*-Бромбензил)-1,5-диметил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан (XVв, $C_{16}H_{23}BrN_2$) получают аналогично соединению XVб (метод А) с использованием 11 г (26,4 ммоль) четвертичной соли XIIIв, 7,4 г (132 ммоль) КОН, 70 мл этанола и 20 мл воды. Выход 7,1 г (83,5%), $T_{кип}$ 165...168 °C/1 мм, R_f 0,41 (Б), pd^{17} 1,5597. Вещество при длительном стоянии кристаллизуется. $T_{пл}$ 46 °C. Спектр ПМР: 0,67 (6H, с, 2CH₃); 1,2 (2H, с, 9-CH₂); 1,8...2,9 (8H, м, 4CH₂N); 3,32 (2H, с, CH₂C₆H₄); 3,73...4,0 (1H, уш. с, NH); 7,0...7,63 м. д. (4H, м, C₆H₄). M^+ 322, 324.

Фумарат ($C_{16}H_{23}BrN_2 \cdot C_4H_4O_4$). $T_{пл}$ 184...187 °C (из этанола).

3-(*м*-Бромбензил)-1,5-диметил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан (XVг, $C_{16}H_{23}BrN_2$) получают аналогично соединению XVб (метод А) с использованием 25 г (0,06 моль) четвертичной соли XIIIг, 17 г (0,3 моль) КОН, 200 мл этанола и 100 мл воды. Выход 17,8 г (91,8%). $T_{кип}$ 162...165 °C/1 мм, R_f 0,34 (Б), pd^{27} 1,5522. Спектр ПМР: 0,67 (6H, с, 2CH₃); 1,2 (2H, с, 9-CH₂); 1,67...2,9 (8H, м, 4CH₂N); 3,15...3,3 (3H, м, NH, CH₂C₆H₄); 7,1...7,4 м. д. (4H, м, C₆H₄). M^+ 322, 324.

3-(*п*-Бромбензил)-1,5-диметил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан (XVд, $C_{16}H_{23}BrN_2$) получают аналогично соединению XVб (метод А) с использованием 27 г (55 ммоль) четвертичной соли XIIIд, 28,5 г (0,5 моль) КОН, 200 мл этанола и 100 мл воды. Выход 19 г (80,7%). $T_{кип}$ 188...190 °C/1 мм, R_f 0,31 (Б), pd^{18} 1,5599. Спектр ПМР: 0,67 (6H, с, 2CH₃); 1,2 (2H, с, 9-CH₂); 1,67...2,87 (8H, м, 4CH₂N); 3,2 (1H, с, NH); 3,33 (2H, с, CH₂C₆H₄); 7,0...7,6 м. д. (4H, м, C₆H₄). M^+ 322, 324.

Фумарат ($C_{16}H_{23}BrN_2 \cdot C_4H_4O_4$). $T_{пл}$ 171...173 °C (из абсолютного этанола).

1,3,5-Триметил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан (XVa, $C_{10}H_{20}N_2$) получают аналогично соединению XVб (метод А) с использованием 84 г (0,273 моль) четвертичной соли XIIIа, 76,5 г (1,365 моль) КОН, 700 мл этанола и 150 мл воды. Выход 25 г (54,5%). $T_{кип}$ 78...80 °C/2,5 мм, R_f 0,3 (Б), pd^{20} 1,4810. Вещество при длительном стоянии кристаллизуется, $T_{пл}$ 35 °C. Спектр ПМР (CCl₄): 0,7 (6H, с, 2CH₃); 1,2 (2H, м, 9-CH₂); 2,12 (3H, с, NCH₃); 1,67...3,0 (8H, м, 4CH₂N); 3,67...3,82 м. д. (1H, уш. с, NH).

Фумарат ($C_{10}H_{20}N_2 \cdot C_4H_4O_4$). $T_{пл}$ 149...151 °C (из абсолютного этанола).

9-Окси-1,3,5-триметил-3,7-дизабицикло[3.3.1]нонан (XVI, $C_{10}H_{20}N_2O$). А. К раствору 7,5 г (23 ммоль) йодида Ха в 50 мл этанола добавляют раствор 6,5 г (115 ммоль) КОН в 50 мл этанола. Нагревают 3 ч, упаривают под вакуумом досуха. Остаток растворяют в 50 мл воды, экстрагируют эфиром, эфирный раствор сушат сульфатом натрия, упаривают, остаток перекристаллизовывают из гептана и получают 2,5 г (60%) соединения XVI. $T_{пл}$ 131...132 °C, R_f 0,32 (В). ИК спектр: 1610, 3240 (NH), 3450 cm^{-1} (OH). Спектр ПМР: 0,7 (6H, с, 2CH₃); 2,03 (3H, с, N—CH₃); 2,3...2,98 (9H, м, 4CH₂, CH); 3,01 (1H, с, OH); 4,07 м. д. (1H, с, NH). M^+ 184.

Б. Получают аналогично методу А из 0,5 г (1,5 ммоль) йодида XIV и 0,42 г (7,5 ммоль) КОН в 70 мл этанола. Выход 0,1 г (40%). $T_{пл}$ 131...132 °C, R_f 0,32 (В).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агаджанян Ц. Е., Арутюнян А. Д., Адамян Г. Г. // ХГС. — 1994. — № 3. — С. 397.
2. Агаджанян Ц. Е., Арутюнян Г. Л. // Арм. хим. журн. — 1981. — Т. 34. — С. 963.
3. Кузнецов А. И., Басаргин Е. Б., Ба М. Х., Московский А. С., Мирошниченко И. В., Ботников М. Я. // ХГС. — 1989. — № 5. — С. 647.
4. Минасян Г. Г., Мкртчян М. Б., Агаджанян Ц. Е. // Арм. хим. журн. — 1986. — Т. 39. — С. 44.

Институт тонкой органической химии
им. А. Л. Мнджояна НАН Республики
Армения, Ереван 375014

Поступило в редакцию 18.01.94