

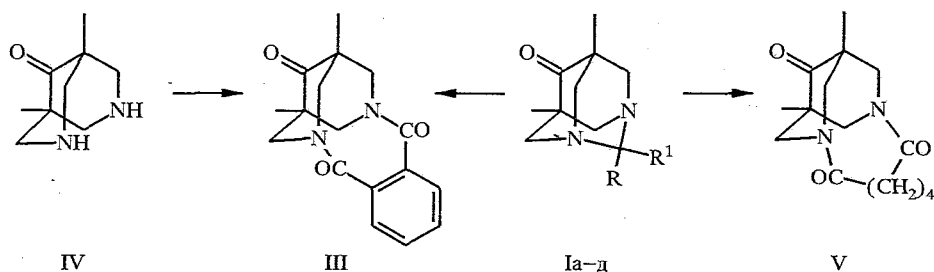
Ц. Е. Агаджанян, Г. Л. Арутюнян, Г. Г. Адамян

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

18*. ПРЕВРАЩЕНИЕ 1,3-ДИАЗА- И 1,3,5-ТРИАЗААДАМАНТАНОВ В НОВЫЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИЭДРИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДИХЛОРАНГИДРИДОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Производные 1,3-диаза- и 1,3,5-триазаадамантанов реагируют с дихлорангидридами дикарбоновых кислот, образуя производные новых гетерополиэдрических соединений, содержащих вместо CH_2 или CRR' метилденаминного фрагмента азаадамантанов остаток дикарбоновой кислоты.

Ранее было показано, что при взаимодействии 1,3-диаза- и 1,3,5-триазаадамантанов с хлорангидридами монокарбоновых кислот образуются 3,7-диацильные производные соответствующих азабицикло[3.3.1]нонанов [2—5]. В литературе отсутствуют данные о взаимодействии указанных азаадамантанов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот. В этом случае из-за бифункциональности соединений можно ожидать различных реакций, в том числе образования новых азотсодержащих полиэдрических соединений. Мы исследовали реакции 5,7-диметил-6-оксо-1,3-диазаадамантана (Ia), его 2-моно- и 2,2-дизамещенных производных (Iб—д) [6], а также 7-нитро-1,3,5-триазаадамантана (II) с дихлорангидридами фталевой и адипиновой кислот. При взаимодействии диазаадамантана Ia с дихлорангидридом фталевой кислоты в соотношении 1 : 1 в присутствии бикарбоната натрия в водном диоксане или триэтиламина в диоксане образуется производное ранее не известного бензодиазатрициклотридекана III, содержащее вместо CH_2 метилденаминного фрагмента диазаадамантана Ia остаток фталевой кислоты. Соединение III образуется и при действии дихлорангидрида фталевой кислоты на 2-этил- (Iб), 2,2-диметил- (Iв), 2-спироциклогексил- (Iг), 2-фенил-5,7-диметил-6-оксо-1,3-диазаадамантаны (Id), а также на 1,5-диметил-9-оксо-3,7-дизабицикло[3.3.1]нонан (IV).



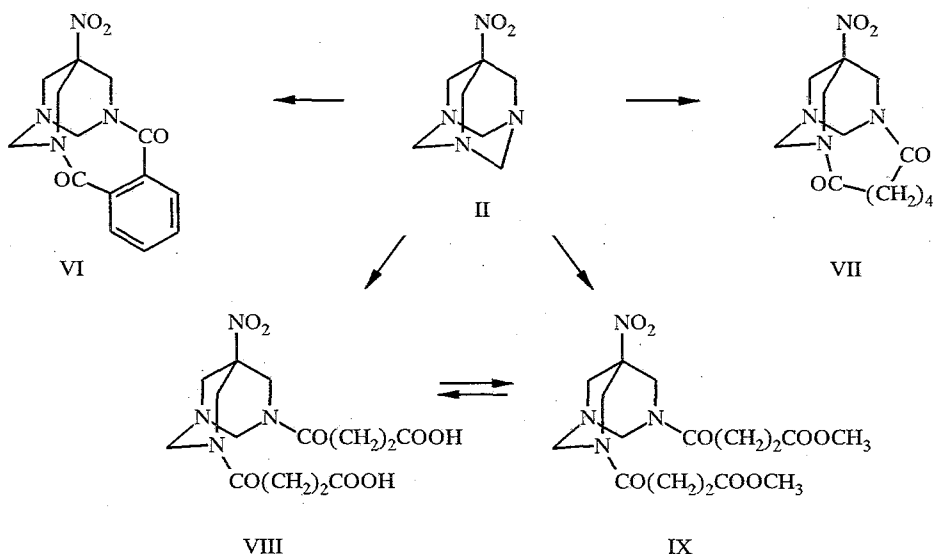
Iа, б, д R = H; Iа R¹ = H; Iб R¹ = C₂H₅; Iв R = R¹ = CH₃; Iг RR¹ = *c*-C₆H₁₁; Id R¹ = C₆H₅

* Сообщение 17 см. [1].

Аналогично при взаимодействии диазаадамантанов Ia—в с дихлорангидридом адипиновой кислоты в присутствии триэтиламина в диоксане образуется производное диазатрициклопентадекана V, содержащее вместо CH_2 или CRR^1 групп указанных диазаадамантанов остаток адипиновой кислоты.

Из сказанного следует, что, независимо от наличия или отсутствия заместителей в метилендиаминном фрагменте диазаадамантана, под действием дихлорангидридов фталевой или адипиновой кислот происходит разрыв N—C связей в указанной группе с образованием производных бензодиазатрициклотридекана III и диазатрициклопентадекана V соответственно.

При взаимодействии 7-нитро-1,3,5-триазаадамантана (II) с дихлорангидридами фталевой и адипиновой кислот в вышеуказанных условиях образуются производные новых гетерополиэдрических соединений — бензотриазатрициклотридекана VI и триазатрициклопентадекана VII соответственно. В этом случае также происходит замена CH_2 метилендиаминной группы триазаадамантана II на остатки фталевой или адипиновой кислот.



Установлено, что наилучший выход соединения VII наблюдается при использовании большого объема диоксана (вместо диоксана можно использовать ТГФ или этилацетат) и добавлении по каплям эквимольного количества дихлорангидрида адипиновой кислоты к триазаадамантану II.

Напротив, при взаимодействии триазаадамантана II с дихлорангидридом янтарной кислоты в условиях реакции триазаадамантана II с хлорангидридами монокарбоновых кислот [4] из реакционной среды выделено не соответствующее гетерополиэдрическое соединение, а лишь 3,7-бис(β-карбоксипропионил)-1,3,7-триазабицикло[3.3.1]нонан (VIII) с выходом всего 16%. Последний реакцией с диазометаном превращен в соответствующий диметиловый эфир IX, полученный также при взаимодействии триазаадамантана II с хлорангидридом метилэстера янтарной кислоты в условиях, описанных в [4]. Гидролиз сложноэфирных групп диметилового эфира IX приводит к триазабициклононану VIII.

В ИК спектрах соединений III, V—VII имеется полоса поглощения C=O амидной группы в области $1640\text{--}1670\text{ см}^{-1}$. Молекулярные массы (III, V, VI — масс-спектрометрически, VII — криоскопически в камфоре) соответствуют вычисленным. Из спектров ПМР гетерополиэдрических соединений

удалось расшифровать лишь спектр соединения III. В последнем четыре аксиальных протона метиленовых групп диазабициклононанового каркаса проявляются в виде двух дублетов, а четыре экваториальных протона — в виде одного дублета, в то время как в спектрах 3,7-диацильных производных 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана указанные протоны представлены в виде двух дублетов [5].*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты в вазелиновом масле на спектрометрах UR-20 и Specord IR. Спектры ПМР получены на приборе Varian T-60 в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС. Молекулярные массы определены масс-спектрометрически на приборе MX-1320 с прямым вводом образца в источник ионов. Энергия ионизирующих электронов 60 эВ. Ход реакции и чистоту веществ контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системах: *n*-бутанол—уксусная кислота—вода, 3 : 1 : 1 (А); *n*-пропанол—вода, 7 : 3 (Б) и 1 : 1 (В). Проявление нингидрином.

Данные элементного анализа для соединений III, V—IX на С, Н, N соответствуют вычисленным.

3,4-Бензо-8,10-диметил-2,5,9-триоксо-1,6-дiazатрицикло [6.3.1.1^{6,10}]тридекан (III, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$). А. К смеси 0,9 г (5 ммоль) диазаадамантиана Ia, 1,05 г (12,5 ммоль) NaHCO_3 в 5 мл воды и 150 мл диоксана добавляют в течение 3 ч 1 г (5 ммоль) дихлорангидрида фталевой кислоты. Перемешивают 2 ч при комнатной температуре, фильтруют. Фильтрат перегоняют в вакууме, к остатку добавляют 15 мл воды, образовавшиеся кристаллы фильтруют, промывают водой, раствором NHCO_3 , водой, сушат в вакууме над КОН и перекристаллизовывают из этанола. $T_{\text{пл}}$ 293...294 °С (из этанола), R_f 0,62 (А), ИК спектр: 1600 (C=C аром.), 1640 (C=O амид.), 1700 cm^{-1} (C=O кетон). Спектр ПМР: 0,9 (3Н, с, CH_3); 1,02 (3Н, с, CH_3); 2,85 (2Н, д, $J = 14$ Гц, $2\text{CH}_a\text{—N}$); 3,0 (2Н, д, $J = 14$ Гц, $2\text{CH}_a\text{—N}$); 4,03 (4Н, д, $J = 14$ Гц, $4\text{CH}_e\text{—N}$); 7,5...8,0 м. д. (4Н, м, аром. протоны). M^+ 298. Выход 1,1 г (70%).

Б. К раствору 0,9 г (5 ммоль) диазаадамантиана Ia в 150 мл диоксана добавляют в течение 4 ч раствор 1,2 г (12 ммоль) триэтиламина в 10 мл диоксана и 1,0 г (5 ммоль) дихлорангидрида фталевой кислоты в 10 мл диоксана. Перемешивают смесь 2 ч и обрабатывают по методу А. $T_{\text{пл}}$ 293...294 °С (из этанола), R_f 0,62 (А). Выход 0,4 г (34%).

В. Реакции с диазаадамантианами Ib—д проводят аналогично методу А (в случае с Id добавление по каплям продолжают 7 ч при соотношении реагентов 1 : 2). $T_{\text{пл}}$ 293...294 °С, R_f 0,62 (А). Выход соединения III соответственно 50,61, 58 и 31%.

Г. К смеси 100 мл диоксана и 3 мл воды при перемешивании в течение 4 ч добавляют 0,4 г (2,3 ммоль) диазабициклононана IV, 0,5 г (2,5 ммоль) дихлорангидрида фталевой кислоты и 0,4 г (5 ммоль) NaHCO_3 . Перемешивают еще 2 ч и обрабатывают согласно методу А. $T_{\text{пл}}$ 293...294 °С, R_f 0,62 (А). Выход 0,1 г (14%).

10,12-Диметил-2,7,11-триоксо-1,8-дiazатрицикло [8.3.1.1^{8,12}]пентадекан (V, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$). А. К 50 мл диоксана в течение 4 ч добавляют 1,8 г (10 ммоль) диазаадамантиана Ia в 25 мл диоксана, 2 г (11 ммоль) дихлорангидрида адипиновой кислоты в 25 мл диоксана и 2,5 г (25 ммоль) триэтиламина. Фильтруют, раствор упаривают в вакууме, остаток кристаллизуют гексаном, промывают водой, 10% раствором NaOH, водой, сушат. $T_{\text{пл}}$ 276...278 °С (из дихлорметана), R_f 0,65 (Б). ИК спектр: 1650 (C=O амид.), 1710 cm^{-1} (C=O кетон). M^+ 278. Выход 1,8 г (65%).

Б. Реакции с диазаадамантианами Ib, в проводят аналогично методу А. $T_{\text{пл}}$ 276...278 °С (из дихлорметана), R_f 0,65 (Б). Выход соединения V соответственно 53 и 58%.

5,6-Бензо-4,7-диоксо-10-нитро-1,3,8-триазатрицикло[6.3.1.1^{3,10}]тридекан (VI, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$). К раствору 1,84 г (0,01 моль) триазаадамантиана II и 3,4 г (0,04 моль) NaHCO_3 в 60 мл этилацетата и 20 мл воды добавляют при перемешивании в течение 2 ч 2,54 г (0,012 моль) дихлорангидрида фталевой кислоты. Отделяют этилацетатный слой, промывают водой, упаривают в вакууме, остаток обрабатывают аналогично соединению III. $T_{\text{пл}}$ 151...152 °С (из этанола), R_f 0,65 (Б). ИК спектр: 1540 (C—NO₂), 1600 (C=C аром.), 1650, 1670 cm^{-1} (C=O амид.). M^+ 302. Выход 1 г (33%).

4,9-Диоксо-12-нитро-1,3,10-триазатрицикло [8.3.1.1^{3,12}]пентадекан (VII, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$). К смеси 1,84 г (0,01 моль) триазаадамантиана II в 300 мл диоксана при комнатной температуре и перемешивании добавляют в течение 4 ч 2 г (0,011 моль) дихлорангидрида адипиновой кислоты

в 35 мл диоксана и 2,5 г (0,025 моль) триэтиламина. Выпавший осадок фильтруют, промывают водой, 10% раствором NaOH, водой, сушат. $T_{пл}$ 288...290 °C (из этанола), R_f 0,70 (Г). ИК спектр: 1550 (C—NO₂), 1650 см⁻¹ (C=O амид.). М 282±18. Выход 1,7 г (62%).

3,7-Бис(β-карбокситпропионил)-5-нитро-1,3,7-триазабицикло[3.3.1]нонан (VIII, C₁₄H₂₀N₄O₈). А. К раствору 1,84 г (0,01 моль) триазаадамантиана II в 100 мл этилацетата и 30 мл насыщенного водного раствора NaHCO₃ при перемешивании добавляют по каплям 3,55 г (0,03 моль) дихлорангидрида янтарной кислоты. Водный слой отделяют, нейтрализуют HCl, выпавший осадок фильтруют, промывают 5 мл воды, сушат в вакууме над КОН и перекристаллизуют из ацетона, а затем из воды. $T_{пл}$ 210...212 °C (с разл.), R_f 0,65 (Б). ИК спектр: 1540 (C—NO₂), 1650 (C=O амид.), 1725 (COOH), 3560 см⁻¹ (ОН). Выход 0,6 г (16%).

Б. Кипятят 20 мин раствор 4 г (0,01 моль) триазабициклононана IX и 2,52 г (0,03 моль) NaHCO₃, охлаждают, нейтрализуют HCl, экстрагируют этилацетатом и обрабатывают аналогично соединению IX (метод А). $T_{пл}$ 210...212 °C (с разл., из ацетона, воды), R_f 0,65 (Б). Выход 1 г (27%).

3,7-Бис(β-карбметокситпропионил)-5-нитро-1,3,7-триазабицикло[3.3.1]нонан (IX, C₁₆H₂₄N₄O₈). А. К раствору 1,84 г (0,01 моль) триазаадамантиана II и 8,4 г (0,1 моль) NaHCO₃ в 80 мл ТГФ и 20 мл воды добавляют при перемешивании в течение 20 мин 3,5 г (0,023 моль) хлорангидрида β-карбметокситпропионовой кислоты. Отделяют слой ТГФ, упаривают в вакууме. Остаток смешивают с 30 мл воды и экстрагируют этилацетатом (3 × 10 мл). Экстракт промывают водой, сушат MgSO₄ и упаривают в вакууме. Остаток перекристаллизуют из этилацетата. $T_{пл}$ 97...98 °C, R_f 0,56 (Б). ИК спектр: 1550 (C—NO₂), 1630, 1650 (C=O амид.), 1730 см⁻¹ (C=O сл. эфир). М⁺ 400. Выход 3,8 г (95%).

Б. К раствору 0,5 г (1,3 ммоль) триазабициклононана VIII в 50 мл метанола и 5 мл воды добавляют при перемешивании 50 мл эфирного раствора диазометана. Смесь упаривают в вакууме, остаток растворяют в этилацетате и обрабатывают аналогично методу А. $T_{пл}$ 97...98 °C (из этилацетата), R_f 0,56 (Б). Выход 0,4 г (77%).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агаджанян Ц. Е., Минасян Г. Г., Адамян Г. Г. // ХГС. — 1994. — № 1. — С. 106.
2. Агаджанян Ц. Е., Арутюнян Г. Л. // Арм. хим. журн. — 1981. — Т. 34. — С. 963.
3. Кузнецов А. И., Зефилов Н. С. // Успехи химии. — 1989. — Т. 8. — С. 1815.
4. А. с. 937457 СССР / Агаджанян Ц. Е., Мовсисян Р. А. // Б. И. — 1982. — № 23. — С. 109.
5. Агаджанян Ц. Е., Арутюнян А. Д., Арутюнян Г. Л. // ХГС. — 1992. — № 7. — С. 929.
6. Саакян Г. С., Арутюнян Г. Л., Агаджанян Ц. Е., Пароникян Р. В. // Арм. хим. журн. — 1986. — Т. 39. — С. 242.

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

Поступило в редакцию 18.01.94