

Р. Нурдинов, Э. Э. Лиепиныш, И. Б. Мажейка, И. Я. Калвиныш

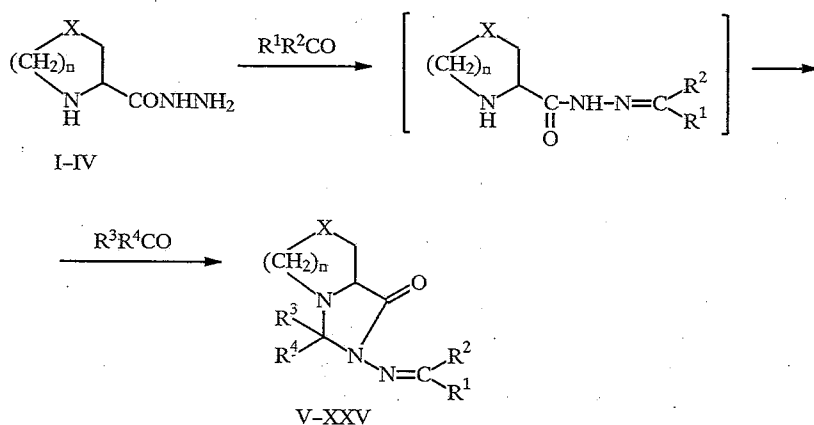
# ПРОИЗВОДНЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ $\alpha$ -ИМИНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

## 2\*. ПРЕВРАЩЕНИЕ ГИДРАЗИДОВ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ $\alpha$ -ИМИНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В КОНДЕНСИРОВАННЫЕ БИЦИКЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Взаимодействием гидразидов L-пролина, L-тиопролина, пипекколиновой и тетрагидро-1,4-тиазин-3-карбоновой кислоты с избытком карбонильного соединения через стадию образования гидразонов получены 2,3-замещенные 1,3-дизабицикло [3.3.0]октан-4-оны, 7,8-замещенные 7-тиа-1,7-дизабицикло [3.3.0]октан-6-оны и 8,9-замещенные дизабицикло [4.3.0]нонан-7-оны. Для полученных гетероциклов в растворах характерно преимущественно *транс*-сочленение циклов, а при наличии асимметричного замещения преобладают *E*-изомеры.

В предыдущей работе [1] мы показали, что при взаимодействии гидразидов пяти- и шестичленных гетероциклических  $\alpha$ -иминокарбонновых кислот с эквимольными количествами карбонильных соединений образуются соответствующие гидразоны.

Однако ранее реакцией гидразида азиридин-2-карбоновой кислоты с избытком альдегида или кетона были получены 1,3,4-триазабицикло [4.1.0]гептан-5-оны [2, 3]. Одним из нас было сообщено, что в аналогичной реакции из гидразида 1,4-тиазинкарбоновой кислоты и ацетона или



V—IX  $n = 1$ , X = CH<sub>2</sub>; V R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = Me; VI R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = Me; VII R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = фурил-2-, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H; VIII R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = 5-метилфурил-2-, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H; IX R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = *p*-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H; X—XV  $n = 1$ , X = S; X R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H; XI R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = *p*-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H; XII R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = *p*-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H; XIII R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = фурил-2-, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H; XIV R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = 5-метилфурил-2-, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H; XV R<sup>1</sup> + R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> + R<sup>4</sup> = —(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>—; XVI—XIX  $n = 2$ , X = CH<sub>2</sub>; XVI R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = Me; XVII R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = *p*-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H; XVIII R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = 2-фурил-, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H; XIX R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = 5-метилфурил-2-, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H; XX—XXV  $n = 2$ , X = S; XX R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = Me; XXI R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = Me, R<sup>4</sup> = H; XXII R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me, R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = H; XXIII R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = Me, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H; XXIV R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me, R<sup>3</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>4</sup> = H; XXV R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H

\* Предыдущее сообщение см. [1].

изопропилиденового производного первого и бензальдегида могут быть получены производные 7-окса-4-тиа-1,8-диазабицикло[4.3.0]нонана [4]. Мы более подробно изучили применимость этой конденсации для синтеза ряда конденсированных гетеросистем. Действительно, при взаимодействии избытка карбонильной компоненты с гидразидами пролина (I), тиролина (II), пипеколиновой (III) или тиазанкарбоновой (IV) кислот образуются ожидаемые конденсированные гетероциклы V—XXV. Данная реакция протекает через стадию образования гидразонов [1], которые далее реагируют со следующей молекулой альдегидов или кетонов.

Таким образом были получены 2,3-замещенные 1,3-диазабицикло[3.3.0]октан-4-оны (V—IX), 7,8-замещенные 3-тиа-1,7-диазабицикло[3.3.0]октан-6-оны (X—XV), 8,9-замещенные 1,8-диазабицикло[4.3.0]нонан-7-оны (XVI—XIX) и 8,9-замещенные 4-тиа-1,8-диазабицикло[4.3.0]нонан-7-оны (XX—XXV), состоящие из конденсированных колец соответствующей циклической иминокислоты и 1,3-имидазолидина (табл. 1—3).

В случае ацетофенона, однако, реакция останавливается на стадии образования соответствующего гидразона. Структура бициклов V—XXV подтверждена совокупностью спектральных данных. В частности, наличие в ИК спектрах полос поглощений при  $1700\text{--}1710\text{ см}^{-1}$ , характерных для циклических гидразидов, а также неэквивалентность в спектрах ПМР сигналов идентичных заместителей имидазолидинового цикла по сравнению с таковыми в гидразоновом фрагменте подтверждает наличие в указанных структурах конденсированной системы циклов.

Структура бициклов V—XXV предопределяет возможность существования нескольких типов изомерии: *цис*-, *транс*-сочленения гетероциклов друг с другом [5—7], *Z,E*-изомерии относительно азометиновой C=N связи (при

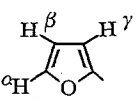
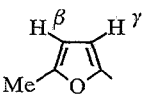
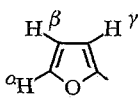
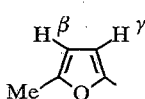
Таблица 1

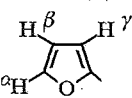
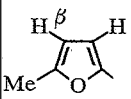
Характеристики 4-оксо-1,3-диазабицикло[3.3.0]октанов (V—IX),  
6-оксо-3-тиа-1,3-диазабицикло[3.3.0]октанов (X—XV),  
7-оксо-1,8-диазабицикло[4.3.0]нонанов (XVI—XIX),  
7-оксо-4-тиа-1,8-диазабицикло[4.3.0]нонанов (XX—XXV)

| Соединение | Брутто-формула                                           | $T_{пл}, ^\circ\text{C}$ | $M^{+}$ | ИК спектр ( $\text{см}^{-1}$ ) |                    | Выход, % |
|------------|----------------------------------------------------------|--------------------------|---------|--------------------------------|--------------------|----------|
|            |                                                          |                          |         | $\nu_{\text{C=N}}$             | $\nu_{\text{C=O}}$ |          |
| V          | $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$           | 47...48                  | 209     | 1640                           | 1716               | 96       |
| VI         | $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$         | 170...172                | 285     | 1642                           | 1700               | 98       |
| VII        | $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$         | 183...185                | 313     | 1630                           | 1710               | 95       |
| VIII       | $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}$           | 154...156                | 270     | 1635                           | 1712               | 92       |
| IX         | $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$         | 110...112                | 365     | 1632                           | 1718               | 95       |
| X          | $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS}$          | 137...138                | 223     | 1632                           | 1710               | 95       |
| XI         | $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{OS}$          | 182...183                | 352     | 1628                           | 1720               | 100      |
| XII        | $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ | 168...170                | 383     | 1640                           | 1698               | 94       |
| XIII       | $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ | 132...133                | 303     | 1638                           | 1714               | 95       |
| XIV        | $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ | 144...146                | 331     | 1632                           | 1718               | 90       |
| XV         | $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{OS}$          | 95...97                  | 307     | 1620                           | 1730               | 80       |
| XVI        | $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}$           | 88...89                  | 223     | 1642                           | 1716               | 98       |
| XVII       | $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3$         | 121...123                | 379     | 1635                           | 1710               | 95       |
| XVIII      | $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$         | 158...159                | 299     | 1630                           | 1700               | 94       |
| XIX        | $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$         | 161...162                | 327     | 1636                           | 1718               | 100      |
| XX         | $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{OS}$          | 103...104                | 241     | 1640                           | 1695               | 90       |
| XXI        | $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS}$          | 127...128                | 227     | 1620                           | 1696               | 97       |
| XXII       | $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OS}$             | 76...78                  | 213     | 1642                           | 1706               | 94       |
| XXIII      | $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OS}$             | 108...109                | 213     | 1628                           | 1718               | 91       |
| XXIV       | $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{OS}$          | 130...131                | 337     | 1630                           | 1712               | 96       |
| XXV        | $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{OS}$          | 177...178                | 289     | 1632                           | 1710               | 95       |

Таблица 2

Спектры ПМР 1,3-диазацикло[3.3.0]октан-4-онов (V—IX),  
3-тиа-1,7-диазацикло[3.3.0]октан-6-онов (X—XV)  
и 1,8-диазацикло[4.3.0]нонан-6-онов (XVI—XIX) в  $\text{CDCl}_3$

| Соединение | Химический сдвиг, $\delta$ , м.д.                                                   |               |                                                                     |          |                                                                     |          |                                                                                                                                                                    |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------|---------------------------------------------------------------------|----------|---------------------------------------------------------------------|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|            | Протонов заместителей имидазолидинового цикла                                       |               |                                                                     |          |                                                                     |          | Протонов конденсированного цикла                                                                                                                                   |
|            | $R^1 = R^3$                                                                         | $R^2 = R^4$   | $H_{R1}$                                                            | $H_{R2}$ | $H_{R3}$                                                            | $H_{R4}$ |                                                                                                                                                                    |
| 1          | 2                                                                                   | 3             | 4                                                                   | 5        | 6                                                                   | 7        | 8                                                                                                                                                                  |
| V          | $\text{CH}_3$                                                                       | $\text{CH}_3$ | 1,87                                                                | 2,13     | 1,33                                                                | 1,56     | 1,90...2,66 (4H, м, $\beta$ -CH <sub>2</sub> и $\gamma$ -CH <sub>2</sub> ), 3,00 (2H, м, $\delta$ -CH <sub>2</sub> ), 3,86 (1H, к, $\alpha$ -CH)                   |
| VI         | $\text{C}_6\text{H}_5$                                                              | $\text{CH}_3$ | 7,2...7,6                                                           | 2,21     | 1,37                                                                | 1,64     | 1,93 (2H, м, $\gamma$ -CH <sub>2</sub> ), 2,73 (2H, м, $\beta$ -CH <sub>2</sub> ), 3,02 (2H, м, $\delta$ -CH <sub>2</sub> ), 3,96 (1H, к, $\alpha$ -CH)            |
| VII        |    | H             | 6,48 ( $H_\beta$ )<br>6,75 ( $H_\gamma$ )<br>7,44 ( $H_\alpha$ )    | 9,00     | 6,37 ( $H_\beta$ )<br>6,51 ( $H_\gamma$ )<br>6,71 ( $H_\alpha$ )    | 5,62     | 1,75...2,28 (2H, м, $\gamma$ -CH <sub>2</sub> ), 2,77 (2H, м, $\beta$ -CH <sub>2</sub> ), 2,42 (2H, м, $\delta$ -CH <sub>2</sub> ), 4,08 (1H, т, $\alpha$ -CH)     |
| VIII       |    | H             | 2,33 ( $\text{CH}_3$ )<br>6,20 ( $H_\beta$ )<br>6,44 ( $H_\gamma$ ) | 8,56     | 2,26 ( $\text{CH}_3$ )<br>5,91 ( $H_\beta$ )<br>6,02 ( $H_\gamma$ ) | 5,55     | 1,77...2,17 (2H, м, $\gamma$ -CH <sub>2</sub> ), 2,8 (2H, м, $\beta$ -CH <sub>2</sub> ), 3,37 (2H, м, $\delta$ -CH <sub>2</sub> ), 4,11 (1H, т, $\alpha$ -CH)      |
| IX         | $p\text{-MeO-C}_6\text{H}_5$                                                        | H             | 3,76 ( $\text{OCH}_3$ )<br>6,82...7,53                              | 8,00     | 3,76 ( $\text{OCH}_3$ )<br>6,82...7,53                              | 5,51     | 1,73...2,31 (2H, м, $\gamma$ -CH <sub>2</sub> ), 2,84 (2H, м, $\beta$ -CH <sub>2</sub> ), 3,40 (2H, м, $\delta$ -CH <sub>2</sub> ), 3,98 (1H, т, $\alpha$ -CH)     |
| X          | $\text{C}_6\text{H}_5$                                                              | H             | 7,2...7,5                                                           | 8,10     | 7,2...7,5                                                           | 5,40     | 3,08 ( $\beta$ -CH <sub>2</sub> ), 3,35 ( $\beta$ -CH <sub>2</sub> ), 4,48 ( $\delta$ -CH <sub>2</sub> ), 4,50 ( $\alpha$ -CH), 5,36 ( $\delta$ -CH <sub>2</sub> ) |
| XI         | $p\text{-Me-C}_6\text{H}_4$                                                         | H             | 2,30 ( $\text{CH}_3$ )<br>7,3...7,7                                 | 8,15     | 2,30 ( $\text{CH}_3$ )<br>7,3...7,7                                 | 5,80     | 3,16 ( $\beta$ -CH <sub>2</sub> ), 3,41 ( $\beta$ -CH <sub>2</sub> ), 4,49 ( $\delta$ -CH <sub>2</sub> ), 4,67 ( $\alpha$ -CH), 5,45 ( $\delta$ -CH <sub>2</sub> ) |
| XII        | $p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$                                                        | H             | 3,81 ( $\text{OCH}_3$ )<br>7,0...7,5                                | 8,10     | 3,81 ( $\text{OCH}_3$ )<br>7,0...7,5                                | 5,76     | 3,20 ( $\beta$ -CH <sub>2</sub> ), 3,41 ( $\beta$ -CH <sub>2</sub> ), 4,60 ( $\delta$ -CH <sub>2</sub> ), 4,65 ( $\alpha$ -CH), 5,58 ( $\delta$ -CH <sub>2</sub> ) |
| XIII       |  | H             | 6,50 ( $H_\beta$ )<br>6,81 ( $H_\gamma$ )<br>7,60 ( $H_\alpha$ )    | 9,03     | 6,41 ( $H_\beta$ )<br>6,59 ( $H_\gamma$ )<br>6,75 ( $H_\alpha$ )    | 5,71     | 3,15 ( $\beta$ -CH <sub>2</sub> ), 3,48 ( $\beta$ -CH <sub>2</sub> ), 4,47 ( $\delta$ -CH <sub>2</sub> ), 4,71 ( $\alpha$ -CH), 5,50 ( $\delta$ -CH <sub>2</sub> ) |
| XIV        |  | H             | 2,30 ( $\text{CH}_3$ )<br>6,20 ( $H_\alpha$ )<br>6,55 ( $H_\beta$ ) | 8,41     | 2,30 ( $\text{CH}_3$ )<br>5,96 ( $H_\alpha$ )<br>6,10 ( $H_\beta$ ) | 5,62     | 3,19 ( $\beta$ -CH <sub>2</sub> ), 3,47 ( $\beta$ -CH <sub>2</sub> ), 4,58 ( $\delta$ -CH <sub>2</sub> ), 4,70 ( $\alpha$ -CH), 5,36 ( $\delta$ -CH <sub>2</sub> ) |

| 1     | 2                                                                                 | 3               | 4                                                               | 5    | 6                                                               | 7    | 8                                                                                                                                                                         |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------------------------------------|------|-----------------------------------------------------------------|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| XV    |  | H               | 1,42...1,48                                                     |      | 1,42...1,48                                                     |      | 3,20( $\beta$ -CH <sub>2</sub> ),<br>3,41( $\beta$ -CH <sub>2</sub> ),<br>5,50( $\delta$ -CH <sub>2</sub> ),<br>4,69( $\alpha$ -CH),<br>5,42( $\delta$ -CH <sub>2</sub> ) |
| XVI   | CH <sub>3</sub>                                                                   | CH <sub>3</sub> | 1,90                                                            | 2,15 | 1,38                                                            | 1,61 | 1,20...3,48 (9H, м)                                                                                                                                                       |
| XVII  | <i>p</i> -MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                                       | H               | 3,80(OCH <sub>3</sub> )<br>7,2...7,6                            | 8,12 | 3,80(OCH <sub>3</sub> )<br>7,2...7,6                            | 5,63 | 1,51...4,0 (9H, м)                                                                                                                                                        |
| XVIII |  | H               | 6,42(H $\beta$ )<br>6,70(H $\gamma$ )<br>7,64(H $\alpha$ )      | 8,87 | 6,31(H $\beta$ )<br>6,40(H $\gamma$ )<br>6,60(H $\alpha$ )      | 5,50 | 1,24...3,56 (9H, м)                                                                                                                                                       |
| XIX   |  | H               | 2,38(CH <sub>3</sub> )<br>6,10(H $\alpha$ )<br>6,51(H $\beta$ ) | 8,65 | 2,32(CH <sub>3</sub> )<br>5,90(H $\alpha$ )<br>6,00(H $\beta$ ) | 5,55 | 1,28...3,50 (9H, м)                                                                                                                                                       |

$R^1 \neq R^2$ ), оптической изомерии при  $R^3 \neq R^4$ . Однако в спектрах ПМР несимметричных бициклов XXI, XXIV, XXV отсутствуют сигналы, ожидаемые при различной ориентации заместителей (*Z*- или *E*-) относительно азометиновой связи. Можно предположить, что эти соединения существуют исключительно в *E*-форме. Измеренные КССВ между протонами шестичленного цикла мало отличаются для всех бициклов XX—XXV, что свидетельствует о сходной конформации гетероцикла в их молекулах.

Рассчитанные по методу К-фактора [8] величины двухгранных углов S—C(5)—C(6)—N составляют  $60 \pm 2^\circ$  для всех соединений. Судя по величинам КССВ, между протонами C(6)H и C(5)H<sub>2</sub> связь C(6)—C=O в тетрагидроптиазиновом цикле ориентирована экваториально.

Большая величина КССВ ( $J_{HR^3HR^5} = 4,3$  Гц) в соединении XXII, согласно [9, 10], указывает на преимущественное *транс*-сочленение обоих циклов в растворах.

Однако незначительные различия в значениях КССВ спектров ПМР для несимметрично замещенных в положении 9 бициклов XXI, XXIII—XXV сами по себе не позволяют достаточно надежно соотнести сигналы с *цис*- или *транс*-сочленением и, следовательно, установить конфигурацию этих соединений. Некоторые различия наблюдались только для дальней КССВ C(9)H—C(6)H (табл. 3).

Одним из нас ранее было осуществлено разделение 8-(*N*-бензилиденамино)-9-фенил-7-оксо-4-тиа-1,8-дизабицикло[4.3.0]нона (XXV) на изомеры по асимметрическому атому C(9) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [4]. Соотношения изомеров, согласно данным хроматографии, составляли XXIVa : XXIVb = 15 : 1 и XXVa : XXVb = 10 : 1, которые очень близки величинам, определенным по интенсивности сигналов  $R^3$  и  $R^4$  групп в спектре ПМР указанных соединений.

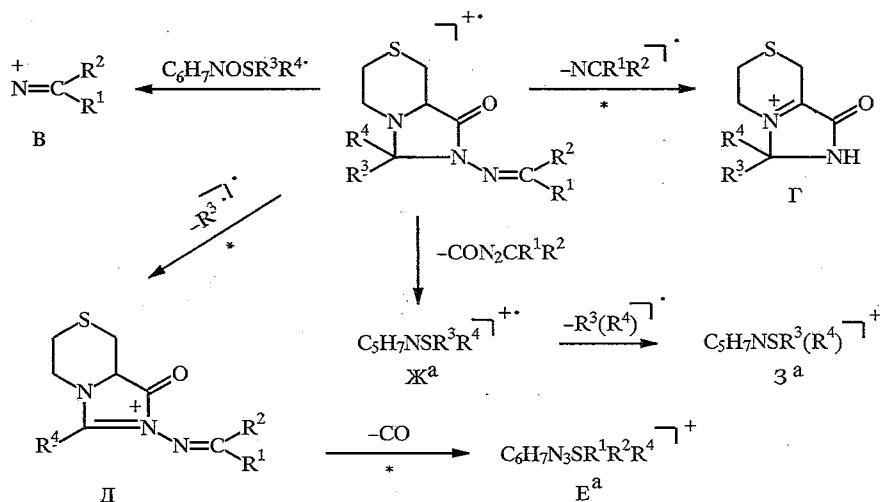
Ранее методом рентгеноструктурного анализа была исследована молекулярная и кристаллическая структура преобладающего изомера 8-(*N*-изопропилиденамино)-9-фенил-7-оксо-4-тиа-1,8-дизабицикло[4.3.0]нона (XXIVa), а также для сравнения структура 9,9-диметил-3-(*N*-изопропилиденамино)-7-оксо-4-тиа-1,8-дизабицикло[4.3.0]нона (XX) [4]. В результате было установлено, что бициклы XXIVa и XXV имеют *транс*-сочленение и в этих молекулах тетрагидроптиазиновый цикл имеет конформацию кресла, а имидазolidиновый фрагмент — полукресла. Характерно, что изомер

Параметры спектров ПМР 4-тиа-1,8-дизабицикло[4.3.0]нонан-7-тионов (XX—XXV) в  $\text{CDCl}_3$ 

| Соединение | Химические сдвиги, $\delta$ , м.д. |                    |                    |              |                                     |              |                                     |                                    | Константы спин-спинового взаимодействия, $J$ , Гц |                                               |                            |                                       |                            |                            |                            |
|------------|------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------|-------------------------------------|--------------|-------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
|            | $\text{H}_2$                       | $\text{H}_3$       | $\text{H}_5$       | $\text{H}_6$ | $\text{R}^1$                        | $\text{R}^2$ | $\text{R}^3$                        | $\text{R}^4$                       | $J_{\text{H}_2\text{H}_2}$                        | $J_{\text{H}_2\text{H}_3}$                    | $J_{\text{H}_3\text{H}_3}$ | $J_{\text{H}_2\text{eH}_{6\text{e}}}$ | $J_{\text{H}_5\text{H}_5}$ | $J_{\text{H}_5\text{H}_6}$ | $J_{\text{H}_9\text{H}_6}$ |
| XX         | 3,20(e)<br>3,70(a)                 | 2,93(a)<br>2,51(e) | 2,87(e)<br>2,71(a) | 3,27         | 2,14                                | 1,91         | 1,35                                | 1,24                               | 11,0                                              | 11,3(aa)<br>3,0(ee)<br>3,0(2e3a)<br>2,2(2a3e) | 12,9                       | 1,0                                   | 12,2                       | 10,5(aa)<br>2,5(ee)        | —                          |
| XXI        | 3,36(e)<br>2,55(a)                 | 2,98(a)<br>2,53(e) | 2,87(e)<br>2,77(a) | 3,10         | 2,13                                | 1,97         | 1,15                                | 4,23                               | 10,8                                              | 11,4(aa)<br>2,8(ee)<br>3,0(3a2e)<br>2,9(2a3e) | 13,6                       | 1,6                                   | 12,7                       | 10,4(aa)<br>2,4(ee)        | 2,0                        |
| XXII       | 3,25(e)<br>2,73(a)                 | 2,98(a)<br>2,50(e) | 2,83(e)<br>2,78(a) | 3,13         | 2,15                                | 1,98         | 4,32                                | 4,19                               | 11,1                                              | 11,1(aa)<br>2,6(ee)<br>3,2(3a2e)<br>2,6(2a3e) | 13,1                       | 1,2                                   | 12,6                       | 9,5(aa)<br>3,2(ee)         | 2,3                        |
| XXIII      | 3,33(e)<br>2,51(a)                 | 2,95(a)<br>2,50(e) | 2,83(e)<br>2,75(a) | 3,06         | 2,02                                | 8,58         | 1,35                                | 4,16                               | 11,0                                              | 11,3(aa)<br>3,0(ee)<br>3,0(2e3a)<br>2,2(2a3e) | 12,9                       | 1,0                                   | 12,2                       | 10,5(aa)<br>2,5(ee)        | 2,0                        |
| XXIVa      | 2,99(e)<br>2,61(a)                 | 2,86(a)<br>2,42(e) | 2,96(e)<br>2,90(a) | 3,30         | 1,94                                | 1,85         | 7,35...7,45                         | 5,0                                | 11,1                                              | 11,1(aa)<br>3,0(ee)<br>3,3(3a2e)<br>2,9(2a3e) | 13,2                       | 1,5                                   | 12,2                       | 10,0(aa)<br>2,9(ae)        | 2,2                        |
| XXIVb      | 2,96(e)<br>2,71(a)                 | 2,86(a)<br>2,22(e) | 2,80(e)<br>2,84(a) | 3,38         | 1,99                                | 1,90         | 5,56                                | 7,3...7,4                          | 12,7                                              | 11,7(aa)<br>2,7(ee)<br>2,8(3a2e)<br>2,5(2a3e) | 13,2                       | 1,8                                   | 13,1                       | 11,0(aa)<br>3,3(ae)        | 1,7                        |
| XXVa       | 3,05(e)<br>2,63(a)                 | 2,87(a)<br>2,42(e) | 2,98(e)<br>2,93(a) | 3,38         | 7,50(Ho)<br>7,39(H <sub>m,p</sub> ) | 9,17         | 7,48(Ho)<br>7,30(H <sub>m,p</sub> ) | 5,13                               | 10,9                                              | 11,2(aa)<br>3,0(ee)<br>3,2(3a2e)<br>2,3(2a3e) | 13,2                       | 1,1                                   | 12,6                       | 8,9(aa)<br>3,9(ae)         | 2,1                        |
| XXVb       | 3,05(e)<br>2,30(a)                 | 2,94(a)<br>2,35(e) | 2,89(e)<br>2,85(a) | 3,71         | 7,58(Ho)<br>7,3(H <sub>m,p</sub> )  | 8,37         | 5,79                                | 7,42(Ho)<br>7,3(H <sub>m,p</sub> ) | 11,5                                              | 11,8(aa)<br>2,7(ee)<br>3,2(3a2e)<br>2,3(2a3e) | 13,3                       | 1,0                                   | 12,6                       | 9,7(aa)<br>3,6(ae)         | 1,2                        |

бицикла XXIVa, равно как и соединения XXI, XXIII и XXV, имеют большую величину дальней КССВ в спектрах ПМР. Поэтому для бициклов XXIVb и XXVb с меньшим значением дальней КССВ нами приписано *цис*-строение.

Масс-спектры бициклов XX—XXV характеризуются молекулярными ионами средней интенсивности (табл. 4). При распаде последних в основном наблюдается три параллельных процесса. Одним из них является гомолитическое расщепление N—N-связи гидразинового фрагмента с локализацией заряда на одной из частей исходного иона (образование предположительно катионов В и Г):



Вторым характерным процессом распада молекулярного иона является элиминирование заместителя из положения 9 в виде радикала. Образование иона Е<sup>a</sup> с последующей деструкцией пятичленного цикла путем выброса молекулы СО подтверждается наличием соответствующих метастабильных пиков и определением элементного состава конечного фрагмента при высоком разрешении.

Таблица 4

Характеристические ионы масс-спектров 7-оксо-4-тиа-1,8-дизабицикло[4.3.0]нонанов (XX—XXV)

| Соединение | R <sup>1</sup>                | R <sup>2</sup>  | R <sup>3</sup>                | R <sup>4</sup>  | M <sup>+</sup> | m/z (интенсивность в % от максимального иона) |              |              |             |             |              |
|------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|----------------|-----------------------------------------------|--------------|--------------|-------------|-------------|--------------|
|            |                               |                 |                               |                 |                | В                                             | Г            | Д            | Е           | Ж           | З            |
| XX         | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub> | 241<br>(16)    | 56<br>(54)                                    | 185<br>(1)   | 226<br>(100) | 198<br>(7)  | 143<br>(7)  | 128<br>(13)  |
| XXI        | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>               | H               | 227<br>(25)    | 56<br>(78)                                    | 171<br>(14)  | 212<br>(100) | 184<br>(11) | 129<br>(39) | 144<br>(94)  |
| XXII       | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub> | H                             | H               | 213<br>(30)    | 56<br>(27)                                    | 157<br>(100) | 212<br>(3)   | 184<br>(2)  | 115<br>(73) | 114<br>(23)  |
| XXIII      | CH <sub>3</sub>               | H               | CH <sub>3</sub>               | H               | 213<br>(20)    | 42<br>(48)                                    | 171<br>(18)  | 198<br>(100) | 170<br>(28) | 129<br>(10) | 114<br>(20)  |
| XXIV       | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | H               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | H               | 337<br>(35)    | 104<br>(46)                                   | 223<br>(32)  | 260<br>(23)  | 232<br>(11) | 191<br>(61) | 190<br>(100) |
| XXV        | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | H               | 289<br>(40)    | 56<br>(32)                                    | 233<br>(30)  | 212<br>(17)  | 184<br>(5)  | 191<br>(89) | 190<br>(100) |

\* Пути распада подтверждены метастабильными переходами. Состав ионов, отмеченных "а", установлен при высоком разрешении.

В качестве третьего пути распада молекулярного иона наблюдается деструкция пятичленного цикла, что наиболее характерно для бициклов XXIV и XXV, содержащих фенильные заместители. Этот процесс реализуется последовательным выбросом фрагмента  $\text{CONHN}=\text{CR}^1\text{R}^2$  (образование предположительно иона Ж) и одного из заместителей  $\text{R}^3$  или  $\text{R}^4$  (предпочтительно фенильного).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  получены на приборах Bruker WH-90/OS (90 МГц) и Bruker WH-360 (360 МГц); внутренние стандарты — ТМС и гексаметилдисилазан (ПМП), циклогексан и  $\text{CDCl}_3$  (ЯМР  $^{13}\text{C}$ ). Масс-спектры сняты на спектрометре MS-50 AEI (ионизирующее напряжение 70 эВ). Хроматомасс-спектры получены на приборе Kratos MS-25 (ионизирующее напряжение 70 эВ).

ИК спектры сняты на спектрометрах UR-20 и Perkin Elmer 580-B в нуйоле или в чистом виде. Аналитическая хроматография выполнена на приборе Chrom 5 на колонках с неподвижной фазой SE-30.

Аналитическая и препаративная высокоэффективная жидкостная хроматография осуществлена на приборе Du Pont-830 Prep., УФ детектор ( $\lambda = 229, 254$  и  $334$  нм) аналитическая колонка Zorbax-Sil ( $250 \times 4,6$  мм), препаративная колонка Zorbax-Sil ( $250 \times 22,4$  мм). Для колоночной хроматографии использовали силикагель L 40/100. Контроль за ходом реакции и чистотой получаемых соединений осуществлен с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254 с детектированием в УФ свете при 254 нм, а также проявлением пятен в парах йода.

Гидразиды гетероциклических иминокрбионовых кислот I—IV получены по методу [1].

Общая методика получения 2,3-замещенных 1,3-дизабиикикло[3.3.0]октан-4-онов (V—IX), 7,8-замещенных 7-тиа-1,7-дизабиикикло[3.3.0]октан-6-онов (X—XV), 8,9-замещенных дизабиикикло[4.3.0]нонан-7-онов (XVI—XIX). К раствору 10 ммоль гидразида L-пролина (1,3-тиазолидин-4-карбионовой кислоты либо пиперидиновой кислоты) в 25 мл этанола при 20°C и перемешивании добавляют 11 ммоль карбонильного компонента. После завершения реакции растворитель удаляют, остаток обрабатывают сухим эфиром, фильтруют и сушат в эксикаторе. Перекристаллизовывают из этанола (табл. 1—4).

9,9-Диметил-3-(N-изопропилиденамино)-7-оксо-4-тиа-1,8-дизабиикикло[4.3.0]нонан (XX). Раствор 1,61 г (10 ммоль) гидразида 1,4-тетрагидротиазин-3-карбионовой кислоты в 50 мл ацетона кипятят 15 ч. Растворитель упаривают, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем; элюент — этилацетат. Получают 2,1 г (90%) бесцветных кристаллов соединения XX. Масс-спектр: 171 (6), 143 (7), 115 (9), 113 (5), 85 (10), 70 (18), 56 (54), 42 (18) (табл. 1—3).

8-Изопропилиденамино-9-метил-7-оксо-4-тиа-1,8-дизабиикикло[4.3.0]нонан (XXI). При перемешивании к раствору 1,0 г (5 ммоль) изопропилиденгидразида 1,4-тетрагидротиазин-3-карбионовой кислоты в 5 мл этанола при 20°C по каплям добавляют 2,0 мл (35 ммоль) ацетальдегида и выдерживают 30 мин. После удаления растворителя получают 1,1 г (97%) бесцветных кристаллов бицикла XXI. Масс-спектр: 170 (8), 128 (22), 102 (39), 98 (14), 96 (11), 83 (11), 82 (25), 71 (11), 69 (17), 55 (18), 54 (17), 42 (28) (табл. 1—3).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нурдинов Р., Лиепиньш Э. Э., Мажейка И. Б., Калвиньш И. Я. // ХГС. — 1993. — №9. — С.1277.
2. Трапенциер П. Т., Калвиньш И. Я., Лукевич Э. Я., Бреманис Г. Я. // ХГС. — 1985. — Т. 6. — С. 774.
3. А. с. 681808 СССР /Трапенциер П. Т., Калвиньш И. Я., Еремеев А. В., Лиепиньш Э. Э. — 1979.
4. Мишнев А. Ф., Бундуле М. Ф., Блейделис Я. Я., Еремеев А. В., Нурдинов Р., Поляк Ф. Д. // Изв. АН ЛатвССР. Сер.хим. — 1985. — № 3. — С. 362.
5. Лобанов П. С., Полторак А. Н., Потехин А. А. // ЖОрХ. — 1978. — Т. 14. — С. 1086.
6. Потехин А. А., Сафронов А. А. // ЖОрХ. — 1981. — Т. 17. — С. 379.
7. Лобанов П. С., Солод О. В., Потехин А. А. // ЖОрХ. — 1983. — Т. 19. — С. 2310.
8. Buys H. // Rec. Trav. Chim. — 1969. — Vol. 88. — P. 1003.
9. Crabb T. A., Hall M. J. // J. Chem. Soc., Perkin II. — 1976. — N 2. — P. 203.
10. Cahill H., Cookson R. S., Crabb T. A. // Tetrahedron. — 1969. — Vol. 25. — P. 4681.