

А. И. Кузнецов, У. Барри, Т. М. Серова,
И. А. Владимирова, К. И. Романова

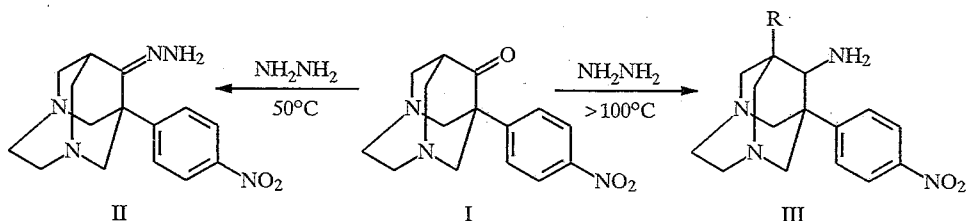
ГЕТЕРОАДАМАНТАНЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

23*. ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРОАРИЛПРОИЗВОДНЫХ 3,6-ДИАЗАГОМОАДАМАНТАНА

Показано, что восстановление нитроарилпроизводных диазагомоадамантана гидразином можно проводить направленно. Приведены новые данные о восстановлении производных *p*-нитрофенилдиазогомоадамантана гидразингидратом без катализатора.

Настоящая работа продолжает исследования, связанные с изучением восстановления нитрофенилпроизводных диазагомоадамантана. Ранее было показано, что при длительном нагревании производных *p*-нитрофенилдиазогомоадамантана с избытком гидразингидрата без катализатора нитрогруппа восстанавливается в аминогруппу [2]. Известно, что ароматические нитросоединения могут быть восстановлены в соответствующие амины различными реагентами, в том числе и гидразином в присутствии катализаторов [3]. В то же время имеются данные о восстановлении ароматических нитросоединений в соответствующие амины гидразином при нагревании в запаянной ампуле [4].

В данной работе приводятся новые сведения о восстановлении нитрофенилпроизводных диазагомоадамантана. В качестве исходного продукта использовали 1-(4-нитрофенил)-3,6-дизагомоадамантан-9-он (I), полученный нитрованием фенилдиазогомоадамантана [2].

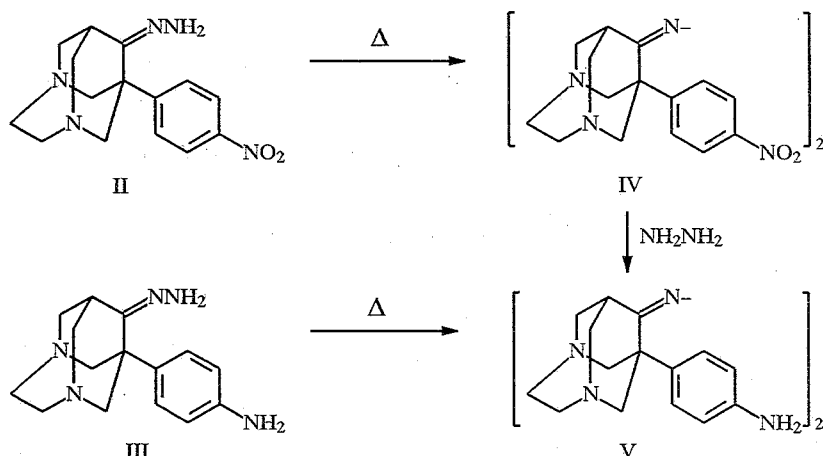


Нами изучена реакция восстановления *p*-нитрофенилдиазогомоадамантанона (I) гидразингидратом. Установлено, что ее можно проводить направленно. Так, при кипячении кетона I с избытком гидразингидрата в течение 4 ч образуется гидразон аминифенилдиазогомоадамантана с выходом 83% [2]. Если реакцию проводить при температуре, не превышающей 50 °С, то в качестве основного продукта может быть получен гидразон 1-(4-нитрофенил)-3,6-дизагомоадамантан-9-она (II) с выходом 95%. В ИК спектре II наблюдаются интенсивные полосы поглощения валентных колебаний нитрогруппы в области 1523 и 1350 см⁻¹, а также групп C=N и NH в области 1652 и 3340 см⁻¹ соответственно.

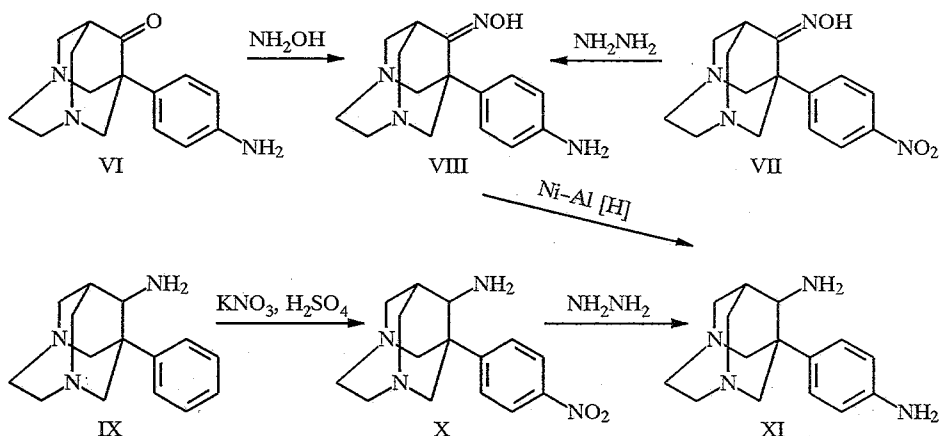
Следует отметить, что гидразоны II и III могут образовывать соответствующие азины IV и V, но при более высокой температуре

* Сообщение 22 см. [1].

(200 °C), чем моно- и дизамещенные диазагомоадамантаны [5]. Азин V также может быть получен с выходом 79% восстановлением азина IV гидразингидратом.



Строение соединений IV и V подтверждено совокупностью данных ИК и масс-спектров (табл. 1 и 2). В масс-спектрах соединений II, IV и V наблюдаются пики молекулярных ионов (M^+). Фрагментация иона M^+ указанных соединений приводит к образованию азотсодержащих ионов $[\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}]^+$ (m/z 72) и $[\text{C}_3\text{H}_8\text{N}]^+$ (m/z 58), характерных для распада 3,6-диазагомоадамантового скелета. Распад иона M^+ гидразона II и азинов IV и V протекает с разрывом связи N—N, с образованием ионов $[\text{M}-\text{NH}_2]^+$ и $[\text{M}-\text{N}-\text{Ad}]^+$ и последующим отрывом азотсодержащих молекул $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}$ ($n = 1...3$). При этом наиболее интенсивные пики ионов соответствуют элиминированию молекул $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$.



В работе [2] сообщалось о синтезе диамина (XI) с выходом 59% на основе 1-(4-нитрофенил)-3,6-диазагомоадамantan-9-она (I). Мы разработали другие схемы получения диамина XI, используя в качестве исходных соединений 1-(4-аминофенил)-3,6-диазагомоадамantan-9-он (VI) [2], оксим 1-(4-нитрофенил)-3,6-диазагомоадамantan-9-она (VII) [2] и 9-амино-1-фенил-3,6-диазагомоадамantan (IX) [6]. Дамин XI был получен с выходом 63% восстановлением сплавом Ni—Al (50 : 50) оксима VIII, который синтезировали действием либо гидроксилamina на кетон VI, либо гидразингидрата на оксим VII. Нагревание 9-амино-1-(4-нитрофенил)-3,6-диазагомоадамantan (X) с избытком гидразингидрата также приводит к

Т а б л и ц а 1

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	$T_{пл}$, °C*	ИК спектр, ν , см ⁻¹	Выход, % (метод)
II	C ₁₅ H ₁₉ N ₅ O ₂	159...161	3340 (NH); 1652 (C=N); 1523, 1350 (NO ₂)	95
IV	C ₃₀ H ₁₃₄ N ₈ O ₄	188...190	1631 (C=N); 1525, 1346 (NO ₂)	74
V	C ₃₀ H ₃₈ N ₈	178...180	3340, 3320 (NH); 1647 (C=N)	69 (А) 79 (Б)
VIII	C ₁₅ H ₂₀ N ₄ O	251...253	3220, 3338, 3368 (NH, OH); 1650 (C=N)	68 (А) 97 (Б)
X	C ₁₅ H ₁₉ N ₄ O ₂	55...56	3374 (NH); 1525, 1348 (NO ₂)	70
XI	C ₁₅ H ₃₂ N ₄	170...172	3425, 3338 (NH)	89 (А) 63 (Б)

* Соединения II и IV перекристаллизованы из изопропилового спирта, соединения V, VIII и X — из толуола.

диамину XI (выход 89%). Соединение X получили нитрованием амина IX. Последняя схема препаративно более удобна.

Строение соединений VI—XI подтверждено данными ИК и масс-спектров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры исследуемых соединений записаны на спектрометре Bruker IFS-113v в таблетках KBr. Масс-спектры получены на приборе Finnigan MRT-90 с прямым вводом образца в источник ионов, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура ионизирующей камеры 200 °C, стандарт — перфторкеросин. Разрешение $M/\Delta M = 10000$. Характеристики соединений приведены в таблицах 1 и 2.

Данные элементного анализа соответствуют вычисленным.

Синтез 1-(4-нитрофенил)-3,6-диазагомоадамантан-9-она (I), гидразона 1-(4-аминофенил)-3,6-диазагомоадамантан-9-она (III), 1-(4-аминофенил)-3,6-диазагомоадамантан-9-она (VI), оксима 1-(4-нитрофенил)-3,6-диазагомоадамантан-9-она (VII) и 9-амино-1-фенил-3,6-диазагомоадамантана описан ранее в работах [2, 6].

Гидразон 1-(4-нитрофенил)-3,6-диазагомоадамантан-9-она (II). Смесь 0,10 г, (0,35 ммоль) 1-(4-нитрофенил)-3,6-диазагомоадамантан-9-она (I) и 1,5 мл гидразингидрата (80%) нагревают при температуре 50...60 °C в течение 4 ч. Выпавший при охлаждении осадок отфильтровывают и

Т а б л и ц а 2

Масс-спектры синтезированных соединений

Соединение	Значения m/z (относительная интенсивность, %)
II	301 (25), 285 (2), 242 (2), 115 (6), 102 (1), 83 (4), 72 (85), 58 (100), 56 (10), 44 (12), 42 (12)
IV	570 (0,6), 285 (3), 185 (1), 115 (1), 106 (2), 97 (2), 83 (10), 72 (100), 58 (36), 44 (68), 42 (17)
V	510 (1), 255 (4), 201 (6), 250 (15), 184 (20), 140 (65), 116 (75), 92 (70), 77 (69), 72 (100), 58 (86)
VIII	272 (71), 255 (60), 226 (10), 212 (25), 198 (5), 183 (9), 159 (4), 144 (5), 117 (5), 72 (80), 58 (100)
X	288 (72), 271 (10), 216 (19), 199 (13), 115 (10), 85 (19), 72 (42), 58 (75), 56 (86), 44 (100), 42 (65)
XI	258 (100), 241 (4), 229 (34), 185 (37), 171 (40), 144 (18), 132 (18), 106 (13), 85 (28), 72 (58), 58 (43)

очищают перекристаллизацией из изопропилового спирта. Получают 0,10 г (95,3%) соединения II.

1,2-Бис-[1-(4-нитрофенил)-3,6-диазагомоадамантилиден-9]гидразин (IV). Нагревают 0,10 г (1,32 ммоль) гидразона 1-(4-нитрофенил)-3,6-диазагомоадамantan-9-она (III) при 200...220 °С 4 ч. Твердый остаток экстрагируют изопропиловым спиртом. После перекристаллизации из изопропилового спирта получают 0,07 г (73,9%) соединения IV.

1,2-Бис-[1-(4-аминофенил)-3,6-диазагомоадамантилиден-9]гидразин (V). А. Аналогично IV из 0,20 г (0,74 ммоль) гидразона 1-(4-аминофенил)-3,6-диазагомоадамantan-9-она (III) при нагревании получают 0,13 г (69,1%) соединения V.

Б. Аналогично II из 0,10 г (0,17 ммоль) 1,2-бис-[1-(4-нитрофенил)-3,6-диазагомоадамантилиден-9]гидразина (IV) и 1,5 мл гидразингидрата (80%) получают 0,07 г (78,7%) соединения V, полностью идентичного по температуре плавления, данным ИК и масс-спектров соединению, полученному по способу А.

Оксим 1-(4-аминофенил)-3,6-диазагомоадамantan-9-она (VIII). А. К раствору 0,50 г (1,94 ммоль) 1-(4-аминофенил)-3,6-диазагомоадамantan-9-она (VI) в 5 мл воды при комнатной температуре прибавляют 0,35 г (5,03 ммоль) гидрохлорида гидроксилamina в 5 мл воды. Смесь нагревают до 60...70 °С и при перемешивании по каплям добавляют раствор 0,70 г (5,06 ммоль) карбоната натрия в 8 мл воды. Реакционную смесь нагревают 10 минут. Выпавший после охлаждения осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из толуола. Получают 0,36 г (68,0%) соединения VIII.

Б. Аналогично II из 0,80 г (2,65 ммоль) оксима 1-(4-нитрофенил)-3,6-диазагомоадамantan-9-она (VII) и 8 мл гидразингидрата (80%) получают 0,70 г (97,1%) соединения VIII, полностью идентичного по температуре плавления, данным ИК и масс-спектров веществу, полученному по способу А.

9-Амино-1-(4-нитрофенил)-3,6-диазагомоадамantan (X). К смеси 1,50 г (14,85 ммоль) нитрата калия и 20 мл концентрированной серной кислоты при 0...5 °С и интенсивном перемешивании прибавляют порциями 3,60 г (14,80 ммоль) 9-амино-1-фенил-3,6-диазагомоадамantan-на. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2 ч. Выливают в воду (60 мл) и нейтрализуют поташом (при pH 8...9). Отфильтровывают, фильтрат упаривают, экстрагируют толуолом (4 × 20 мл). После перекристаллизации из гептана получают 3,00 г (70,3%) соединения X.

9-Амино-1-(4-аминофенил)-3,6-диазагомоадамantan (XI). А. Аналогично II из 0,10 г (0,35 ммоль) 9-амино-1-(4-нитрофенил)-3,6-диазагомоадамantan-на (X) и 1,5 мл гидразингидрата (80%) получают 0,08 г (88,9%) соединения XI.

Б. К раствору 0,50 г (1,84 ммоль) оксима 1-(4-аминофенил)-3,6-диазагомоадамantan-9-она (VIII) в 20 мл воды прибавляют сплав Ni—Al (50 : 50). Затем при перемешивании по каплям добавляют раствор 2,00 г гидроксида натрия в 5 мл воды. Смесь перемешивают 2 ч. Экстрагируют эфиром (4 × 10 мл). Экстракт сушат над гидроксидом натрия. Получают 0,30 г (63,2%) соединения XI, полностью идентичного по температуре плавления, данным ИК и масс-спектров полученному по способу А, а также данным работы [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов А. И., Серова Т. М., Чан Нги, Владимирова И. А., Московкин А. С. // ЖОрХ. — 1993. — В печати.
2. Кузнецов А. И., Барри У., Мажед Г., Владимирова И. А. // ХГС. — 1992. — № 9. — С. 1262.
3. Sarmah P., Barua N. C. // Tetrah. Lett. — 1990. — Vol. 31. — P. 4065.
4. Abdel-Baky S., Zhuang M., Giese R. W. // Synth. Comm. — 1991. — Vol. 21. — P. 161.
5. Кузнецов А. И., Владимирова И. А., Серова Т. М., Московкин А. С. // ХГС. — 1992. — № 5. — С. 653.
6. Кузнецов А. И., Владимирова И. А., Серова Т. М., Московкин А. С. // ХГС. — 1992. — № 5. — С. 643.