

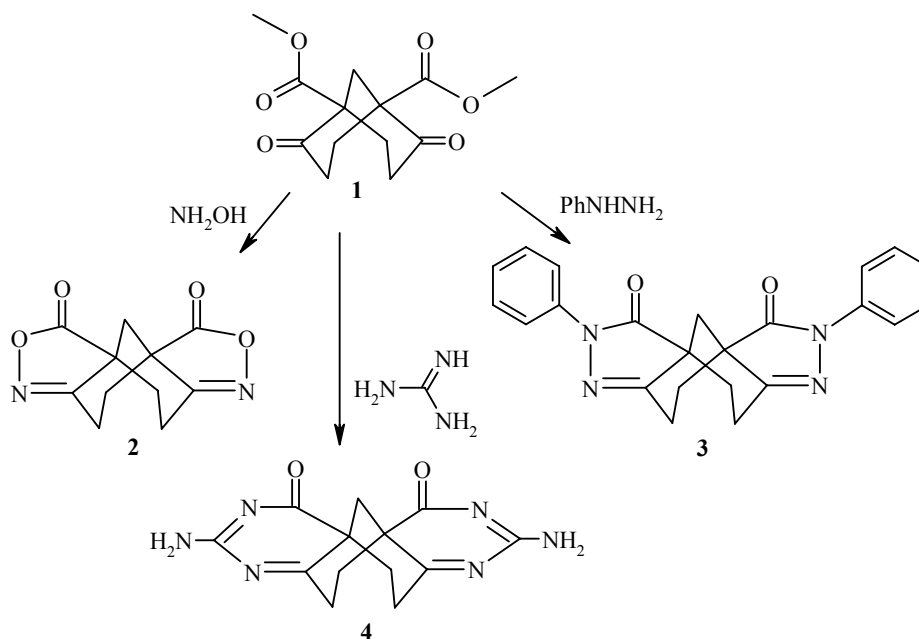
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

СИНТЕЗ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТ БИЦИКЛО[3.3.1]НОНАНА

Ключевые слова: бицикло[3.3.1]нонан, 4,5-дигидро-5-изоксазолон, 4,5-дигидро-1Н-5-пиразолон, 4,5-дигидро-4-пиримидинон, β-кетозфиры, конденсация.

В последние десятилетия постоянно возрастает интерес к соединениям, способным образовывать супрамолекулярные структуры, близкие по своей природе к биологическим [1]. Согласно [2], этим свойствам способствует наличие полярных гетероциклических фрагментов, конденсированных с каркасом бицикло[3.3.1]нонана, поддерживающего такую форму молекулы, которая предполагает возможность образования спиральных супрамолекулярных структур.

Конденсацией кетозфира **1** (рацемата) с гидроксиламином, гуанидином или фенилгидразином были синтезированы новые производные **2–4**.



В ИК спектрах соединений **2–4** наблюдаются полосы колебания карбонильной и иминовой групп. В спектре ЯМР ^1H видны только мультиплет, свойственный бицикло[3.3.1]нонановому фрагменту, и сигналы протонов фенильной **3** или аминогруппы **4**. Соединение **1** синтезировано из эфира Меервейна по методике, приведенной в [3].

ИК спектры получены на спектрофотометре FT-IR Spectrum BX II (Perkin-Elmer)

в нуйоле, а спектры ЯМР ^1H и ^{13}C – на приборе Varian-Unity Inova (300 и 75 МГц соответственно), внутренний стандарт ТМС.

6,13-Диоксо-5,12-дiazатетрацикло[6.6.1.0^{1,11}.0^{4,8}]пентадека-4,11-диен-7,14-дион (2). Раствор 0.135 г (0.5 ммоль) кетозифира **1** и 1 ммоль гидрохлорида гидроксилamina кипятят в 10 мл этанола в течение 12 ч, охлаждают, выделившийся осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из этанола и получают 0.056 г (49%) соединения **2**, т. пл. >350 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1792, 1775 (C=O), 1619 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.94–2.36 (4H, м, CH_2); 2.33 (2H, с, CH_2); 2.82–3.10 (4H, м, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 178.82 (CO); 170.09 (CN); 46.90 (C); 36.57 (CH_2); 30.56 (CH_2); 23.04 (CH_2). Найдено, %: C 56.64; H 4.25; N 12.20. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 56.41; H 4.30; N 11.96.

6,13-Дифенил-5,6,12,13-тетраазатетрацикло[6.6.1.0^{1,11}.0^{4,8}]пентадека-4,11-диен-7,14-дион (3) синтезируют аналогично соединению **2**, нагревая соединение **1** с фенилгидразином в течение 3 ч при 70 °С в 5 мл уксусной кислоты, экстрагируют дихлорметаном, перекристаллизовывают из смеси гексан–толуол и получают 65% соединения **3**, т. пл. >350 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3424 (NH), 1713, 1702 (C=O), 1620 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 2.02–2.23 (4H, м, CH_2); 2.10 (2H, с, CH_2); 2.83–3.17 (4H, м, CH_2); 7.24 (2H, т, $J = 9$, H Ar); 7.48 (4H, т, $J = 9$, H Ar); 7.89 (4H, д, $J = 9$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 174.28 (CO); 164.74 (CN); 138.71, 129.67, 125.61 и 119.01 (C Ar); 51.18 (C); 38.49 (CH_2); 31.33 (CH_2); 25.31 (C). Найдено, %: C 72.04; H 5.17; N 14.44. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: C 71.86; H 5.29; N 14.57.

6,14-Диамино-5,7,13,15-тетраазатетрацикло[7.7.1.0^{1,12}.0^{4,9}]гептадека-4,6,12,14-тетраен-8,16-дион (4) синтезируют аналогично соединению **2**, применяя карбонат гуанидина. После перекристаллизации из ДМСО выход соединения **4** 53%, т. пл. >350 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3400 и 3206 (NH_2), 1689 (C=O), 1653 и 1578 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (CF_3COOD), δ , м. д.: 2.38 (2H, с, CH_2); 2.42–3.50 (4H, м, CH_2); 4.06–4.42 и 6.01–6.12 (4H, м, CH_2); 4.19 (2H, с, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CF_3COOD), δ , м. д.: 171.69 (CO); 150.87 (CN); 128.04 (NCN); 46.95 (C); 41.63 (CH_2); 33.34 (CH_2); 26.68 (C). Найдено, %: C 54.86; H 4.78; N 28.99. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_2$. Вычислено, %: C 54.54; H 4.93; N 29.35.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry and Self-assembly Special Feature: Toward Complex Matter: Supramolecular Chemistry and Self-organization*, **99**, 4763 (2002).
2. S. Stončius, E. Butkus, A. Žilinskas, K. Larsson, L. Öhrström, U. Berg, K. Wärnmark, *J. Org. Chem.*, **69**, 5196 (2004).
3. B.-S. Huang, E. J. Parish, D. H. Miles, *J. Org. Chem.*, **39**, 2647 (1974).

А. Жилинскас, Л. Лабанаускас

Вильнюсский университет,
Вильнюс 03225, Литва
e-mail: linas.labanauskas@chf.vu.lt

Поступило 17.10.2006