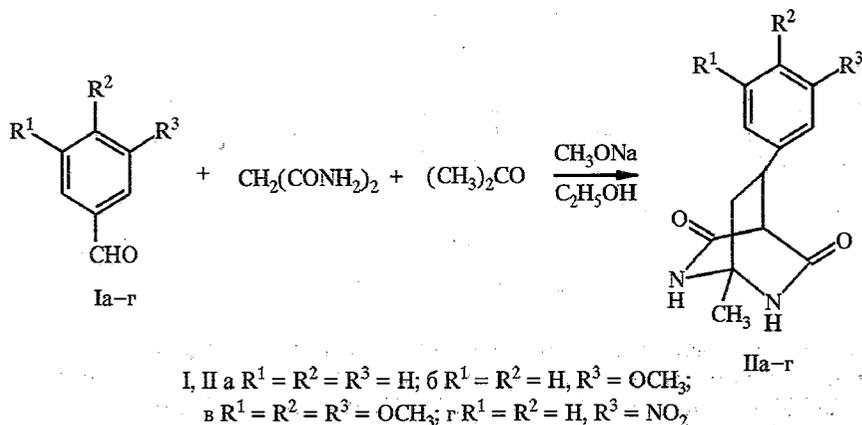


НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2,6-ДИАЗАБИЦИКЛО[2.2.2]ОКТАН-3,5-ДИОНОВ

2,6-Диазабицикло[2.2.2]октан-3,5-дионы являются до сих пор мало изученной группой соединений, полученной в результате межмолекулярной конденсации пиримидинов с производными бутатриена [1] или в результате внутримолекулярной конденсации 3-карбамоилпроизводных 3,4-дигидропиридинов [2].

Мы установили, что более удобно синтезировать 2,6-диазабицикло[2.2.2]октан-3,5-дионы II в одностадийной трехкомпонентной конденсации из соответствующих альдегидов I, ацетона и малондиамида в эквимолярных соотношениях в присутствии метилата натрия.



По сравнению с методом [2] в данном случае отпадает необходимость предварительного синтеза α,β -ненасыщенных кетонов, который часто является трудоемким [3].

Соединения Па—г получают кипячением смеси из 7 ммоль соответствующего альдегида I, 7 ммоль малондиамида и 14 ммоль ацетона в 10 мл этанола 30 мин. Реакционную смесь охлаждают и на другой день отфильтровывают соединения Па—г и перекристаллизуют из этанола и уксусной кислоты (10 : 1).

1-Метил-8-фенил-2,6-диазабицикло[2.2.2]октан-3,5-дион (Па, C₁₃H₁₄N₂O₂). Выход 40%. T_{пл} 249...251 °C. По данным работы [2], T_{пл} 250...251 °C.

1-Метил-8-(*n*-метоксифенил)-2,6-диазабицикло[2.2.2]октан-3,5-дион (Пб, C₁₄H₁₆N₂O₃). Выход 30%. T_{пл} 254...256 °C (EtOH—AcOH). Спектр ПМР (DMCO-D₆): 1,48 (3H, с, CH₃); 1,90 и 2,30 (2H, д, д, 7-H₂); 2,86 (1H, д, 4-H); 3,44 (1H, м, 8-H); 3,63 (3H, с, 4-OCH₃); 6,98 (4H, м, 8-C₆H₄); 8,78 и 8,88 м. д. (2H, д, 2- и 6-NH).

1-Метил-8-(3,4,5-триметоксифенил)-2,6-диазабицикло[2.2.2]октан-3,5-дион (Пв, C₁₆H₂₀N₂O₅). Выход 35%. T_{пл} 229...231 °C (EtOH—AcOH). Спектр ПМР (DMCO-D₆): 1,50 (3H, с, CH₃); 1,97 и 2,33 (2H, д, д, 7-H₂); 2,95 (1H, д, 4-H); 3,40 (1H, м, 8-H); 3,63 (3H, с, 4-OCH₃); 3,74 (6H, с, 3- и 5-OCH₃); 6,55 (2H, с, 8-C₆H₂); 8,8 и 8,98 м. д. (2H, д, 2- и 6-NH).

1-Метил-8-(3-нитрофенил)-2,6-диазабицикло[2.2.2]октан-3,5-дион (Пг, C₁₃H₁₃N₃O₄). Выход 47%. T_{пл} 224,5...226,5 °C (EtOH—AcOH). Спектр ПМР (DMCO-D₆): 1,50 (3H, с, CH₃); 2,20 и 2,24 (2H, д, д, 7-H₂); 3,00 (1H, д, 4-H); 3,76 (1H, м, 8-H); 7,63...8,10 (4H, м, 8-C₆H₄); 8,86 и 9,90 м. д. (2H, д, 2- и 6-NH).

Данные элементного анализа на С, Н и N соответствуют вычисленным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gothardt H., Riegels M. // Chem. Ber. — 1987. — Bd 12. — S. 445.
2. Калме З. А., Лиешиньш Э. Э., Пелчер Ю. Э., Дубур Г. Я. // ХГС. — 1989. — № 5. — С. 620.
3. Синтезы органических препаратов. — М., 1949. — Сб. 1. — С. 76, 77.

Р. А. Жалубовскис, З. А. Калме, Г. Я. Дубурс

Латвийский институт органического
синтеза, Рига LV-1006

Поступило в редакцию 20.02.98