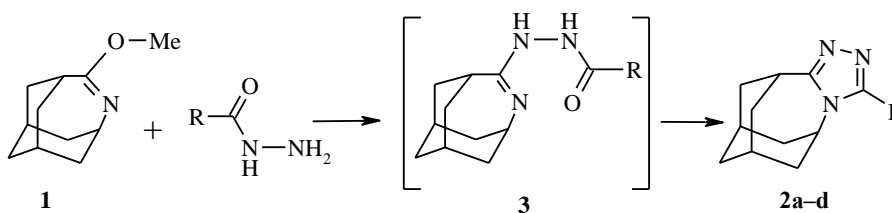


3-R-6,7,8,9,10,11-ГЕКСАГИДРО-5Н-5,9:7,11-ДИМЕТАНО[1,2,4]-ТРИАЗОЛО[4,3-а]АЗОЦИНОВ

Ключевые слова: 3-R-6,7,8,9,10,11-гексагидро-5Н-5,9:7,11-диметано[1,2,4]три-азоло[4,3-а]азоцины, лактимные эфиры, 5-метокси-4-азатрицикло[4.3.1.1^{3,8}]ундец-4-ен.

Лактимные эфиры моноциклических лактамов в реакциях с гидразидами дают амидразоны, а 1,2,4-триазолы только при длительном нагревании [1, 2]. Нами установлено, что взаимодействие 5-метокси-4-азатрицикло[4.3.1.1^{3,8}]ундец-4-ена (**1**) с гидразидами кислот уже при комнатной температуре приводит к замещенным триазолам **2a–d**. Легкость циклизации может быть обусловлена пониженной резонансной делокализацией неподеленной электронной пары эндоциклического атома азота в промежуточно образующемся амидразоне **3**. Это подтверждается способностью 4-азатрицикло[4.3.1.1^{3,8}]ундекан-5-она к образованию устойчивого гидро-хлорида [3].



a R = CF₃, b R = Ph, c R = 3-Py, d R = Ad

ИК спектры записаны на спектрометре Shimadzu FTIR-8400S в таблетках KBr. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C зарегистрированы на спектрометре Bruker AM-400 (400 и 100 МГц соответственно) в CDCl₃. Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре Finnigan Trace DSQ при энергии ионизирующих электронов 70 эВ. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS анализаторе EuroVector EA-3000.

5-Метокси-4-азатрицикло[4.3.1.1^{3,8}]ундец-4-ен (1) получен по известной методике [4].

3-Трифторметил-6,7,8,9,10,11-гексагидро-5Н-5,9:7,11-диметано[1,2,4]три-азоло[4,3-а]азоцин (2a). Смесь 1 г (5.6 ммоль) соединения **1** и 5.7 ммоль гидразида трифторуксусной кислоты в 6 мл метилового спирта выдерживают 1 сут при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из *o*-ксилола. Выход 0.63 г (44%), белые кристаллы, т. пл. 136–138 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2923, 1639, 1504, 1442, 1353, 1245, 1184, 1141, 1118, 1002. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 4.58–4.59 (1H, м, H-1); 3.62–3.63 (1H, м, H-7); 1.75–2.28 (12H, м, H-8–14). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 257 [M]⁺ (100), 214 (14), 188 (25), 164 (33), 91 (14), 79 (15), 53 (11). Найдено, %: С 56.15; Н 5.41; N 16.38. С₁₂H₁₄F₃N₃. Вычислено, %: С 56.03; Н 5.49; N 16.33.

3-Фенил-6,7,8,9,10,11-гексагидро-5Н-5,9:7,11-диметано[1,2,4]три-азоло[4,3-а]азоцин (2b) получают аналогично соединению **2a**. Выход 40%, белые кристаллы, т. пл. 178–181 °С (из толуола). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2920, 1639, 1477, 1446, 1253, 1215, 1091, 771, 698. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 7.48–7.56 (5H, м, C₆H₅); 4.47–4.48 (1H, м, H-1); 3.61–3.63 (1H, м, H-7); 1.79–2.24 (12H, м, H-8–14). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 265 [M]⁺ (100), 196 (12), 172 (34), 159 (7), 104 (12), 91 (13), 77 (23). Найдено, %: С 76.89; Н 7.31; N 15.80. С₁₇H₁₉N₃. Вычислено, %: С 76.95; Н 7.22; N 15.84.

3-(3-Пиридил)-6,7,8,9,10,11-гексагидро-5Н-5,9:7,11-диметано[1,2,4]три-азоло[4,3-а]азоцин (2c) получают аналогично соединению **2a**. Выход 22%, белые кристаллы, т. пл. 172–174 °С (из ацетонитрила). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2916, 1593, 1469, 1442, 1384, 1253, 1087, 817, 717. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 8.62–8.66 (2H, м, H-2",6"); 7.81–7.84 (1H, д, т, ¹J = 7.5, ²J = 1.8, H-4"); 7.37 (1H, д, д, ¹J = 7.5, ²J = 5.5, H-5"); 4.39–4.41 (1H, м, H-1); 3.61–3.63 (1H, м, H-7); 1.70–2.25 (12H, м, H-8–14). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 160.3, 151.1, 150.8, 149.4, 136.8, 124.0, 123.8, 49.5, 35.0, 34.5, 32.7, 30.1, 26.7. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 265 [M]⁺ (100), 173 (46), 105 (19), 93 (20), 77 (23). Найдено, %: С 72.23; Н 6.92; N 20.85. С₁₆H₁₈N₄. Вычислено, %: С 72.15; Н 6.81; N 21.04.

3-(1-Адамантил)-6,7,8,9,10,11-гексагидро-5Н-5,9:7,11-диметано[1,2,4]три-азоло[4,3-а]азоцин (2d) получают аналогично соединению **2a**. Выход 44%, белые кристаллы, т. пл. 313–314 °С (из *o*-ксилола). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2904, 1635, 1596, 1512, 1446, 1373, 1253, 1103. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 4.82–4.83 (1H, м, H-1); 3.54–3.55 (1H, м, H-7); 1.76–2.26 (27H, м, H-8–14). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 160.5, 142.5, 50.0, 36.5, 35.2, 34.6, 32.6, 30.7, 29.6, 27.0, 26.6. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 324 [M]⁺ (100), 267 (28), 228 (13), 91 (10), 79 (13). Найдено, %: С 78.08; Н 8.99; N 12.93. С₂₁H₂₉N₃. Вычислено, %: С 77.97; Н 9.04; N 12.99.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

2. M. Bonamoni, L. Baiacchi, *J. Heterocycl. Chem.*, **20**, 1657 (1983).
3. V. L. Narayanan, L. Setescak, *J. Heterocycl. Chem.*, **7**, 841 (1970).
4. V. G. Keizer, J. G. Korsloot, *J. Med. Chem.*, **14**, 411 (1971).

Е. А. Князева,* М. Ю. Скоморохов, Ю. Н. Климович

ГОУ ВПО "Самарский государственный
технический университет"
Самара 443100, Россия
e-mail: orgchem@samgtu.ru

Поступило 02.08.2010

ХГС. – 2010. – № 11. – С. 1731