

в вакуум-эксикаторе над  $P_2O_5$  и парафином до постоянной массы. Выход целевого продукта — 0.27 г (96 %).

Аналогичным образом получены и другие комплексы 2-бромэтилтриалкил(арил)арсониев (VI г–з) на основе медного купороса (табл. 2). Исходные вещества и их количества, а также выходы целевых продуктов (III в–з) приведены в табл. 3.

**РЕЗЮМЕ.** Продуктами взаємодії третинних арсинів з 1,2-дибромметаном є бромиди сполуки 2-брометилтриалкіл(арил)арсоніїв. При обробці спиртовими розчинами останніх водних розчинів суміші бромідів міді (II) та калію осаджуються тетрабромocupрати (II) четвертинних арсоніїв з майже кількісним виходом. Аналогічні результати досягаються і при використанні мідного купоросу в якості вихідного матеріалу, якщо його послідовно обробити еквівалентними кількостями броміду калію і бромистих 2-брометилтриалкіл(арил)арсоніїв.

**SUMMARY.** The products of interaction between tertiary arsines and 1,2-dibromomethane are bromide compounds of 2-bromomethyltrialkyl(aryl)arsonium. When aqueous solutions of mixtures of copper (II) and potassium bromides are treated with alcoholic solutions, tetrabromocuprates (II) of quaternary arsonia precipitate with almost quantitative yield. Similar results are achieved when using blue vitriol as a starting material if it is sequentially treated

with equivalent amounts of potassium bromide and 2-bromomethyltrialkyl(aryl)arsonium bromides.

1. Гигаури Р.Д., Арабули Л.Г., Гигаури Р.И. и др. // Журн. общ. химии. -2006. -76, вып. 10. -С. 1576.
2. Гигаури Р.Д., Арабули Л.Г., Русия М.Ш., Кикалишвили М.А. // Хим. журн. Грузии. -2002. -2, № 3. -С. 195.
3. Rolf Minkwitz, Claudia Hirsch, Thorsten Barends // Europ. J. Inorg. Chem. -1999. -Р. 2249—2254.
4. Гигаури Р.Д., Робакидзе Н.З., Матиаишвили М.Н. и др. // Журн. общ. химии. -1998. -68, вып. 6. -С. 947.
5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Наука, 1963. -С. 97.
6. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. -М. Высш. шк., 1985. -С. 28.
7. Гигаури Р.Д., Кикалишвили М.И., Китиани Э.И. и др. // Журн. общ. химии. -2005. -75, вып. 5. -С. 738—740.
8. Глинка Н.Л. Общая химия. -М.: Интеграл-пресс, 2004. -С. 354—376.
9. Вайсбергер Л., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958. -С. 518.
10. Фрейдлина Р.Х. Синтетические методы в области металлоорганических соединений мышьяка. -М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1945. -С. 164.
11. Логинов Н.Я., Воскресенский Л.Г., Солодкин И.С. Аналитическая химия. -М.: Просвещение, 1975. -С. 376.

Тбилисский государственный университет  
им. Ив. Джавахишвили

Поступила 10.12.2007

УДК 547.51+547.23

**Ю.Е. Климко, Д.А. Писаненко**

## **ПРИСОЕДИНЕНИЕ АЦЕТОНИТРИЛА К 5-МЕТИЛЕН- И 5-ЭТИЛИДЕНБИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТ-2-ЕНАМ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ РИТТЕРА**

Присоединение ацетонитрила к 5-метилен- и 5-этилиденбицикло[2.2.1]гепт-2-енам в условиях реакции Риттера протекает с образованием соответствующих 2-алкил-5-ацетиламинотрицикло[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]гептанов. При увеличении времени реакции ацетонитрила с 5-этилиденбицикло[2.2.1]гепт-2-еном в продуктах реакции, кроме указанных, появляются бициклические диацетиламы — 2-этил-2,5-диацетиламинобицикло[2.2.1]гептаны. Щелочным гидролизом 2-алкил-5-ацетиламинотрицикло[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]гептанов в диэтиленгликоле получены 2-алкил-5-аминотрицикло[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]гептаны с выходом 70—73 %. 2-Этил-5-ацетиламинотрицикло[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]гептан восстановлением литий алюмогидридом превращен в 2-этил-5-аминотрицикло[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]гептан, алкилированием которого диметил- и диэтилсульфатом синтезированы соответствующие диалкиламинопроизводные с выходом 62 %.

Амины каркасных углеводородов и их производные представляют интерес для фармакологии как важнейшие биологически активные вещества [1, 2] и, прежде всего, как соединения, проявляю-

щие антивирусную активность [3]. Среди наиболее простых методов получения соединений этого ряда следует отметить реакцию Риттера [4], позволяющую осуществить одностадийный синтез аци-

© Ю.Е. Климко, Д.А. Писаненко, 2008

лированных аминов, которые могут быть легко модифицированы известными методами.

В настоящей работе представлены результаты исследования присоединения ацетонитрила к 5-метил- и 5-этилиденбицикло[2.2.1]гепт-2-енам (I и II) в условиях реакции Риттера. Реакцию проводили при большом избытке ацетонитрила, так как он использовался как реагент и растворитель одновременно. При взаимодействии диена I с ацетонитрилом в течение 0.5 ч при 20 °С в присутствии концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при мольном отношении реагентов и катализатора, равном 1:90:5, выход продукта — 2-метил-экзо-5-ацетиламино-трицикло[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]гептана (III) составил 75 % (схема 1).

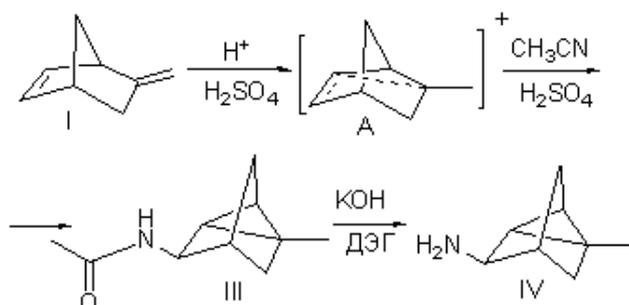


Схема 1.

Для диена II, используемого в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров, было изучено влияние условий проведения реакции Риттера на ее направление и состав продуктов в зависимости от продолжительности опытов и количества концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Время реакции изменялось от 0.5 до 72 ч, количество концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — от 2 до 7 молей на 1 моль диена II.

Из результатов опытов, представленных в таблице, видно, что основное влияние на резуль-

**Состав продуктов реакции 5-этилиденбицикло[2.2.1]гепт-2-ена (II) с ацетонитрилом по (ГЖХ)**

Опыт	Мольное отношение II : MeCN : H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Время реакции, ч	Выход продуктов, %
1	1 : 90 : 5	7	67(V), 17(VII), 13(VIII)
2	1 : 90 : 5	26	59(V), 28(VII), 12(VIII)
3	1 : 90 : 5	72	34(V), 50(VII), 14(VIII)
4	1 : 90 : 2	4	72(V), 28(VI)
5	1 : 90 : 2.5	0.5	73(V), 27(VI)
6	1 : 90 : 5	0.5	71(V), 29(VI)
7	1 : 90 : 7	0.5	69(V), 31(VI)

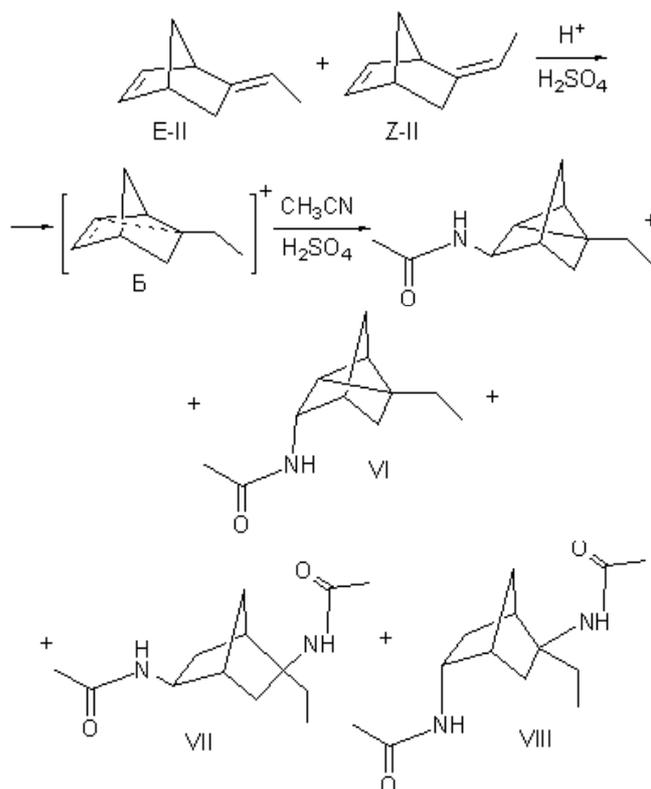


Схема 2.

таты реакции оказывает время процесса. При непродолжительном контакте диена II с реагентом (опыты 4–7) получаются исключительно трициклические ацетиламины — 2-этилэкзо- и эндо-5-ацетиламино-трицикло[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]гептаны (V–VI) (схема 2). При увеличении времени реакции (опыты 1–3) наряду с основным продуктом ацетиламином V образуются значительные количества бициклических диацетиламинов — эндо-2-этилэкзо, экзо-2,5-диацетиламинобицикло[2.2.1]гептана (VII) и эндо-2-этилэкзо, эндо-2,5-диацетиламинобицикло[2.2.1]гептана (VIII).

Полученные результаты можно объяснить, используя известные представления о механизме реакции Риттера [4], согласно которому первоначально происходит образование карбокатиона при протонировании двойной связи. В исследуемых диенах I–II, содержащих гомосопряженные двойные связи, протонированию подвергается преимущественно семициклическая двойная связь [5] с образованием гомоаллильных катионов (A и B в схемах 1 и 2), стабилизация которых осуществляется при взаимодействии с нуклеофильным атомом азота ацетонитрила

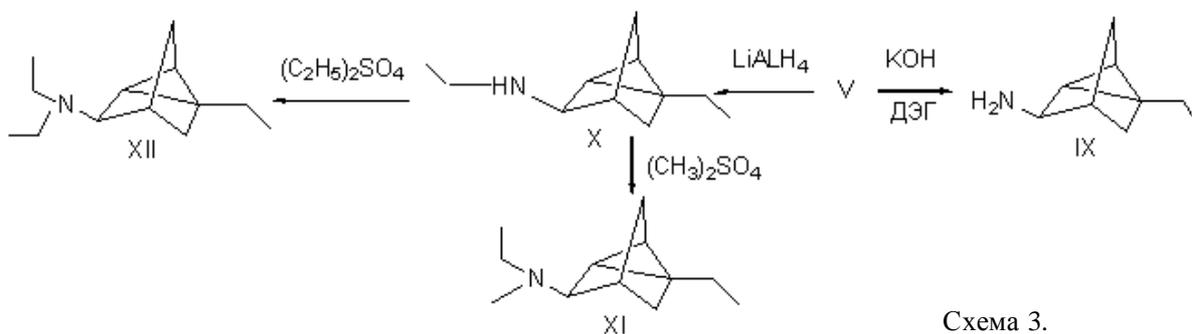


Схема 3.

и образованием экзо- и эндо-трициклических ациламинов (III, V—VI). Преимущественное образование экзо-изомеров — соединений III и V — можно объяснить как стерически более благоприятной экзо-атакой катионов А и Б нуклеофилом, так и большей устойчивостью экзо-изомера по сравнению с эндо-изомером [6, 7]. Например, в специальном опыте смесь экзо- и эндо-изомеров V и VI (соотношение 70:30), полученная в течение 0.5 ч, в условиях реакции через 24 ч превращалась в индивидуальный экзо-изомер V. Отсутствие продуктов присоединения нуклеофила по углероду C<sup>5</sup> катионов А и Б связано, вероятно, с частичной компенсацией положительного заряда на нем вследствие +I-эффекта метильной и этильной групп, как это наблюдается и в описанном ранее присоединении органических кислот к диенам I и II [5, 7]. При осуществлении реакции по внутрициклической двойной связи следовало бы ожидать образования соединений со структурой 2- и 3-ацетиламино-5-алкилиденбицикло[2.2.1]гептана. В изученных нами условиях эти соединения не обнаруживаются, основным результатом реакции является образование трициклических ациламинов III, V, VI.

Увеличение времени взаимодействия (таблица, опыты 1–3) приводит к снижению содержания в продуктах реакции основного компонента — ациламина V и возрастанию количества диацетиламинов (VII—VIII). Такая зависимость дает основание предположить, что присоединение второй молекулы ацетонитрила происходит при расщеплении трехчленного цикла соединения V и образовании третичного катиона, который также стабилизируется преимущественно за счет экзо-атаки нуклеофила. Это подтверждается отдельным опытом, в котором показано, что конверсия индивидуального ациламина V в диацетиламин VII в условиях реакции составляет 56 % при полном отсутствии продуктов стабилизации промежуточного катиона за счет отщепления протона.

На основе синтезированных ациламинов

III и V с использованием известных методов были получены различные амины, как это показано на схемах 1 и 3.

Щелочным гидролизом ациламинов III и V в диэтиленгликоле получены амины IV и IX с выходами 73 и 70 % соответственно. Восстановлением ациламина V литий алюминогидридом синтезирован 2-этил-экзо-5-этиламинотрицикло[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]гептан (X) с выходом 78 %. Последний действием диметилсульфата был превращен в 2-этил-экзо-5-метилэтиламинотрицикло[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]гептан (XI), а реакцией с диэтилсульфатом — в 2-этил-экзо-5-диэтиламинотрицикло[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]гептан (XII). Выходы аминов XI и XII составили 62 %.

Идентификацию соединений, образующихся при взаимодействии ацетонитрила с диенами I и II в присутствии концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, осуществляли с использованием ИК- и ЯМР <sup>1</sup>H-спектрометрии, результатов элементного анализа и ГЖХ-анализа, с привлечением литературных спектральных данных [8].

ИК-спектры записывали на приборе Spесord 75IR, ЯМР <sup>1</sup>H-спектры снимали в CCl<sub>4</sub> на спектрометре TESLA BS-487 (80 МГц), внутренний стандарт — ГМДС, химические сдвиги измеряли в δ-шкале. ГЖХ-анализ осуществляли на приборе Цвет-102 (стеклянная колонка 1000×3 мм, 5 % апиезона L на носителе Inerton N-AW-HMDS, программирование при 50—260 °С, газ-носитель — гелий; капиллярная колонка 25×0.25 мм с апиезоном N). Разделение продуктов реакций проводили адсорбционной хроматографией на сорбенте Silicagel 40/100. Исходный диен I синтезировали по известной методике [7], диен II получали перегонкой технического продукта (смесь 85 % E- и 15 % Z-изомеров) [9].

*Взаимодействие 5-метиленбицикло[2.2.1]гепт-2-ена (I) с ацетонитрилом.* К раствору 1.06 г (0.01 моль) диена I в 47 мл ацетонитрила при охлаждении и перемешивании в течение 15 мин прибавляли 2.7 мл концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, затем смесь перемешивали 15 мин при 20 °С, нейтрализовали

раствором соды, органический слой отделяли. Осадок промывали ацетонитрилом, последний объединяли с органическим слоем, сушили сульфатом натрия, растворитель удаляли в вакууме, продукты анализировали ГЖХ. Выход ацетиламина (III) составил 1.24 г (75 %), т.пл. 126—129 °С (из гексана). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (м.д.): 7.34 (1H, NH,  $J=6$  Гц), 3.62 (1H, гем. CH,  $J=6$  Гц) 1.75 (3H, COCH<sub>3</sub>), 1.87—0.81 (ост. 10H).

Найдено %: С 72.67, Н 9.11, N 8.43. C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NO. Вычислено %: С 72.73, Н 9.09, N 8.48.

*2-Метил-экзо-5-аминотрицикло[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]гептан (III)*. К раствору 1.5 г (0.009 моль) ацетиламина II в 20 мл диэтиленгликоля прибавили 2.52 г KOH и нагревали при кипении в течение 6 ч. После охлаждения реакционную массу выливали в 100 мл 10 %-го раствора KOH и экстрагировали эфиром. Экстракт промыли 10 %-м раствором KOH, сушили твердым KOH, эфир упаривали. Выход амина III в виде желтой вязкой жидкости составил 0.82 г (73 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (м.д.): 2.75 (1H, гем. CH), 1.1 (3H, CH<sub>3</sub>), 0.87 (2H, NH<sub>2</sub>), 0.85—0.62 (ост. 7H).

Найдено %: С 77.98, Н 10.61, N 11.35. C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>N. Вычислено %: С 78.05, Н 10.57, N 11.38.

*Взаимодействие 5-этилиденбицикло[2.2.1]гепт-2-ена (II) с ацетонитрилом*. К раствору 5.0 г (0.037 моль) диена II в 194 мл ацетонитрила прибавляли при перемешивании и охлаждении необходимое количество концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, выдерживали заданное время при 20 °С. Обработку продуктов реакции проводили, как в опыте с диеном I, и анализировали их методом ГЖХ. Результаты опытов приведены в таблице.

*2-Этил-экзо-5-ацетиламинотрицикло[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]гептан (V)* выделили препаративно адсорбционной хроматографией из реакционных продуктов опыта 4, элюент — диэтиловый эфир,  $R_f=0.7$ . Выход 3.6 г (54 %), т.пл. 91—93 °С (из смеси этилацетат + гексан). ИК-спектр (см<sup>-1</sup>): 3300 (N—H), 1640 (C=O), 3050, 2850—3950 (C—H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ (м.д.): 7.37 (1H, NH,  $J=6$  Гц), 3.62 (1H, гем. CH,  $J=6$  Гц), 1.87 (1H, трег. CH), 1.75 (3H, COCH<sub>3</sub>), 0.9—0.63 (ост. 11H).

Найдено %: С 73.73, Н 9.61, N 7.76. C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>NO. Вычислено %: С 73.74, Н 9.50, N 7.82.

*2-Этил-эндо-5-ацетиламинотрицикло[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]гептан (VI)* присутствует в двухкомпонентной смеси опытов 4—7 (таблица) и элюируется вторым при анализе ГЖХ. Время удерживания для него в 2 раза меньше такового для соединений VII—VIII в опытах 1—3 (таблица). С учетом данных ГЖХ и интегральной интенсивности сигналов спектров

ЯМР  $^1\text{H}$  смеси двух продуктов опыта 4 к соединению VI отнесены следующие данные ЯМР  $^1\text{H}$  (м.д.): 7.87 (1H, NH,  $J=6$  Гц), 3.62 (1H, гем. CH,  $J=6$  Гц), 1.87 (1H, трег. CH), 1.75 (3H, COCH<sub>3</sub>), 0.9—0.65 (ост. 11CH).

*Эндо-2-этил-экзо,экзо-2,5-диацетиламинобицикло[2.2.1]гептан (VII)* выделили адсорбционной хроматографией из смеси веществ, полученной в опыте 3. Элюент — смесь эфир—метанол (10:1),  $R_f=0.75$ . Т.пл. 111—113 °С (из этилацетата). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (м.д.): 7.85 (1H, NH), 7.50 (1H, NH), 3.85 (1H, гем. CH,  $J=1$  Гц), 1.85 (3H, COCH<sub>3</sub>), 1.75 (3H, COCH<sub>3</sub>), 1.5 (2H, CH<sub>2</sub>), 0.75 (3H, CH<sub>3</sub>), 2.0—1.0 (ост. 8H).

Найдено %: С 65.81, Н 9.05, N 11.83. C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: С 65.55, Н 9.24, N 11.76.

*Эндо-2-этил-экзо,эндо-2,5-диацетиламинобицикло[2.2.1]гептан (VIII)* выделили, как и соединение VII, из вышеуказанной смеси,  $R_f=0.6$ . Т.пл. 139—141 °С (из этилацетата). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (м.д.): 7.75 (1H, NH), 7.45 (1H, NH), 3.87 (1H, гем. CH,  $J=4$  Гц), 1.75 (6H, COCH<sub>3</sub>), 1.5 (2H, CH<sub>2</sub>), 0.75 (3H, CH<sub>3</sub>), 2.0—1.0 (ост. 8H).

Найдено %: С 65.73, Н 9.01, N 11.73. C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: С 65.55, Н 9.24, N 11.76.

*Взаимодействие 2-этил-экзо-5-ацетиламинотрицикло[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]гептана V с ацетонитрилом*. К раствору 0.3 г соединения V в 12 мл ацетонитрила прибавляли 0.7 мл концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и выдерживали 75 ч при 20 °С. Реакционную массу нейтрализовали раствором соды, органический слой отделяли и анализировали методом ГЖХ. По данным анализа он содержал 46 % исходного вещества V и 54 % соединения VII.

*Взаимодействие смеси соединений V—VI с ацетонитрилом*. К раствору 1.0 г смеси соединений V—VI (соотношение 70:30) в 40 мл ацетонитрила прибавляли 2.3 мл концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, выдерживали 24 ч при 20 °С. Реакционную смесь обработали, как в предыдущем опыте, провели ГЖХ-анализ и установили, что она состоит только из соединения V (100 %).

*2-Этил-экзо-5-аминотрицикло[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]гептан (IX)*. К раствору 3.5 г (0.02 моль) ацетиоамина V в 35 мл диэтиленгликоля прибавляли 4.7 г KOH, нагревали при кипении в течение 6 ч. После охлаждения выливали в 200 мл 10 %-го раствора KOH, экстрагировали эфиром, экстракт сушили KOH, растворитель удаляли в вакууме. Получили 1.88 г амина IX в виде темной вязкой жидкости (выход 70 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (м.д.): 2.75 (1H, гем. CH), 1.62—0.63 (ост. 14H). К полученному амину IX прибавили раствор 1.61 г (0.014 моль)

янтарной кислоты в эфире, выпавший сукцинат промыли эфиром и высушили, выход 2.3 г (66 %), т.пл. 237—239 °С (из воды).

Найдено %: С 78.79, Н 11.09, N 10.16.  $C_9H_{15}N$ . Вычислено %: С 78.83, Н 10.93, N 10.24.

*2-Этил-экзо-5-этиламинотрицикло[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]-гептан (X)*. К суспензии 2.0 г  $LiAlH_4$  в 100 мл эфира прибавили 5.0 г кристаллического ацетиламина V, нагрели до кипения и перемешивали 4 ч до растворения. Затем при охлаждении прибавили последовательно 2 мл воды, 2 мл 15 %-го раствора NaOH и 6 мл воды. Осадок отфильтровали, органический слой сушили KOH, эфир упарили и получили 3.6 г амина X (выход 78 %) в виде вязкой жидкости. Спектр ЯМР  $^1H$  (м.д.): 2.63 (1H, гем. CH), 2.37 (2H, N-CH<sub>2</sub>), 1.75 (1H, NH), 1.5–0.5 (ост. 15H). К полученному амину X прибавили эфир, насыщенный HCl, выпавший осадок отфильтровали и высушили. Выход гидрохлорида амина X составил 4.0 г (91 %).

Найдено %: С 79.91, Н 11.55, N 8.43.  $C_{11}H_{19}N$ . Вычислено %: С 80.00, Н 11.52, N 8.48.

*2-Этил-экзо-5-метилэтиламинотрицикло[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]-гептан (XI)*. К раствору 1.65 г (0.01 моль) амина X в 15 мл бензола прибавили 0.94 мл (0.01 моль) диметилсульфата и нагревали 24 ч при кипении. Реакционную смесь промыли 50 %-м раствором KOH, растворитель удалили в вакууме. Выход амина XI в виде желтой вязкой жидкости составил 1.1 г (62 %). Спектр ЯМР  $^1H$  (м.д.): 2.37 (1H, гем. CH), 2.25 (2H, N-CH<sub>2</sub>), 2.0 (3H, N-CH<sub>3</sub>), 1.75 (1H, трет. CH), 1.1–0.75 (ост. 14H).

Найдено %: С 80.35, Н 11.83, N 7.90.  $C_{12}H_{21}N$ . Вычислено %: С 80.45, Н 11.73, N 7.82.

*2-Этил-экзо-5-диэтиламинотрицикло[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]-гептан (XII)*. К раствору 1.65 г (0.01 моль) амина X в 15 мл бензола прибавили 1.3 мл (0.01 моль) диэтилсульфата нагревали 20 ч при кипении. Обработку реакционной смеси проводили, как и при получении амина XI. Выход маслообразного продукта XII — 1.2 г (62 %). Спектр ЯМР  $^1H$  (м.д.): 2.21 (1H, гем. CH), 1.5 (4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.75 (1H, трет. CH), 1.37–0.75 (ост. 17H).

Найдено %: С 80.79, Н 11.85, N 7.21.  $C_{13}H_{23}N$ . Вычислено %: С 80.83, Н 11.92, N 7.25.

РЕЗЮМЕ. Приєднання ацетонітрилу до 5-метиліден-і 5-етиліденбіцикло[2.2.1]гепт-2-єнів в умовах реакції Ріттера відбувається з утворенням відповідних 2-алкіл-5-ацетиламініотрицикло[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]гептанів. При збільшенні часу реакції ацетонітрилу з 5-етиліденбіцикло[2.2.1]гепт-2-єном в продуктах реакції, крім вказаних, з'являються біциклічні ацетиламіни — 2-етил-2,5-діацетиламініобіцикло[2.2.1]гептани. Лужним гідролізом 2-алкіл-5-ацетиламініотрицикло[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]гептанів в діетиленгліколі отримані 2-алкіл-5-амінотрицикло[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]гептани з виходом 70—73 %. 2-Етил-5-ацетиламініотрицикло[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]гептан відновленням літій алюмогідридом перетворено в 2-етил-5-етиламініотрицикло[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]гептан, алкілуванням якого диметил- і діетилсульфатом синтезовано відповідні діалкіламінопохідні.

SUMMARY. Addition of acetonitrile to 5-methylidene- and 5-ethylidenebicyclo[2.2.1]hept-2-enes under conditions of Ritter reaction proceeds with producing of the corresponding 2-alkyl-5-acetylaminotricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptanes. At increasing of reaction time acetonitrile with 5-ethylidenebicyclo[2.2.1]hept-2-ene in the reaction products, except mentioned products, bicycloacetylaminines — 2-ethyl-2,5-diacetylaminobicyclo[2.2.1]heptanes are appeared. By means of alkaline hydrolysis in diethylene glycol from 2-alkyl-5-acetylaminotricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptanes were obtained 2-alkyl-5-aminotricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptanes (70—73 % yield). Reducing with lithium aluminium hydride 2-ethyl-5-acetylaminotricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptane was converted into 2-ethyl-5-ethylaminotricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptane, which was alkylated with methyl- and ethylsulfate to corresponding dialkylaminoderivatives.

1. Geldenhugs W.J., Malan S.F., Bloomquist J.R. et al. // Medical Res. Rev. -2005. -25, № 1. -P. 27—48.
2. Pat.3444302 US, US Cl.424-325. A61k27/00, C07c87/40. -Опубл.13.05.1969.
3. Исаев С.Д., Юрченко А.Г., Исаева С.С. // Физиол. активн. вещества. -1983. -Вып.15. -С. 3—15.
4. Krimen L.J., Cota D.J. // Organic Reactions. -1969. -17. -P. 213—325.
5. Бобылева А.А., Дубицкая И.Ф., Беликова И.А. и др. // Журн. орган. химии. -1977. -13, № 10. -С. 2085—2092.
6. Нигматова В.Б., Андреев В.А., Пехк Т.И. и др. // Там же. -1990. -26, № 12. -С. 2552—2565.
7. Беликова И.А., Ордубади М.Д., Бобылева А.А. и др. // Там же. -1979. -15, № 2. -С. 320—327.
8. Shields T.C. // Canad. J. Chem. -1971. -49, № 7. -P. 1142—1146.
9. Фельдблюм В.Ш. Синтез и применение непредельных циклических углеводов. -М.: Химия, 1982.