

АЛКЕНИЛИРОВАНИЕ ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА СПИРТАМИ В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2024 г. М. Р. Баймуратов*, У. М. Аристова, М. С. Шишкина,
М. В. Леонова, Ю. Н. Климочкин

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»,
Россия, 443100 Самара, ул. Молодогвардейская, 244
*e-mail: baymuratovmr@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.09.2023 г.
После доработки 12.10.2023 г.
Принята к публикации 14.10.2023 г.

Алкенилированием 1-адамантанола вторичными спиртами в присутствии серной кислоты синтезирован ряд адамантилсодержащих алкенов. Показаны границы применимости данной реакции, выявлено, что в случае использования симметричных диалкилкарбинолов алкенилирование протекает селективно. При алкенилировании 1-адамантанола *втор*-амиловым спиртом и его высшими гомологами наблюдается образование смесей изомерных алкенов. Исследованы реакции замещенных адамантанолов с изопропанолом, 2-бутанолом и циклогексанолом в присутствии серной кислоты, получены серии новых непредельных производных адамантанового ряда.

Ключевые слова: олефины, каркасные соединения, вторичные спирты, алкенилирование, гидроксипроизводные адамантана, стерически затрудненные алкены

DOI: 10.31857/S0514749224060044, EDN: QZVBHB

ВВЕДЕНИЕ

Производные адамантана широко применяются в медицинской практике в качестве лекарственных средств [1–4]. Адапромин и римантадин — противовирусные препараты, используемые для лечения и профилактики гриппа, тримантадин активен в отношении вирусов простого герпеса, мемантин применяют в терапии болезни Альцгеймера, амантадин проявляет противовирусную и одновременно антипаркинсоническую активность, адапален используют для лечения акне, саксаглиптин и вилдаглиптин эффективны в терапии сахарного диабета 2 типа [5–9]. Кроме того, на основе производных адамантана разрабатываются полимерные материалы и композиции с улучшенными эксплуатационными свойствами,

термостабильные смазочные материалы, а также с развитием нанотехнологий адамантан и его гомологи приобретают все более широкие перспективы применения в различных областях промышленности и производства [10–15].

Все это диктует необходимость постоянного поиска новых методов функционализации каркасных соединений, который остается важнейшим направлением исследований в химии адамантана. Непредельные субстраты, содержащие каркасный фрагмент, вследствие их высокой реакционной способности могут быть использованы как предшественники для синтеза различных функциональных производных [16–18]. В практическом отношении большой интерес представляют олефины адамантанового ряда, которые являются до-

статочны доступными соединениями. Однако их использование в качестве ключевых синтонов для синтеза замещенных адамантанов недостаточно изучено [19–21]. Таким образом, целью данного исследования является синтез новых пространственно затрудненных алкенов на основе алкенилирования гидроксипроизводных адамантана спиртами в присутствии серной кислоты, а также оценка границы применимости данного метода.

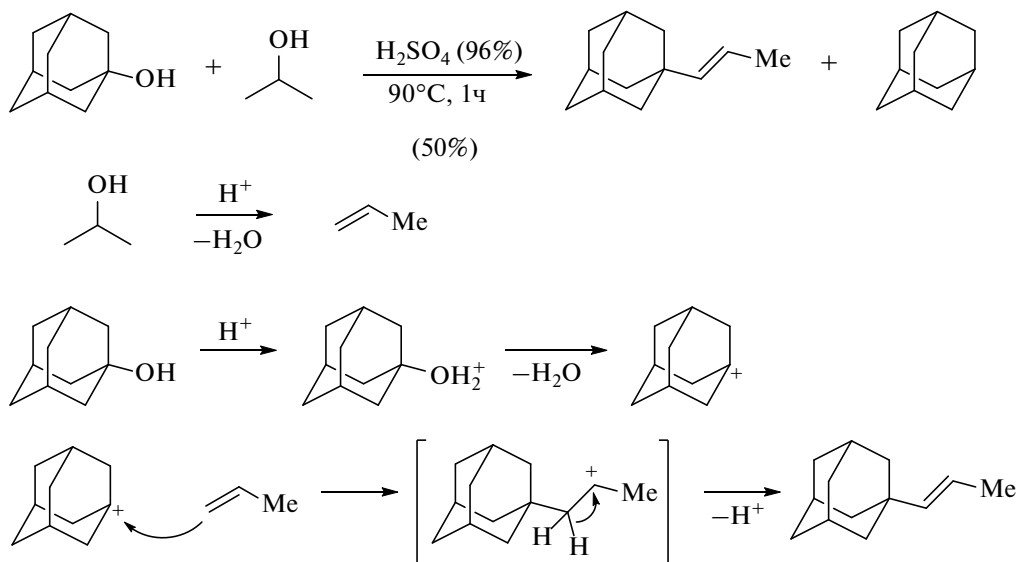
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения адамантанов с кратной связью в боковой цепи обычно с успехом используются традиционные методы [22, 23]. Впервые описанный метод синтеза 1-((*E*)-проп-1-ен-1-ил)адамантана заключался в алкенилировании 1-адамантанола изопропиловым спиртом в присутствии 96%-ной серной кислоты при постоянном перемешивании и нагревании (схема 1) [24]. 1-Адамантанол в концентрированной серной кислоте дает 1-адамантильный катион, который стабилизируется пропиленом, образующимся при дегидратации изопропанола в серной кислоте. Основной примесью в данной реакции является адамантан, образующийся в результате межмолекулярного гидридного переноса [25–27], содержание которого зависит от концентрации серной кислоты.

Для определения границ применимости данной реакции и синтеза других пространственно затрудненных алкенов было исследовано взаимодействие 1-адамантанола и его замещенных аналогов с вторичными спиртами в аналогичных условиях. Так, при нагревании 1-адамантанола с *втор*-бутанолом в присутствии 96%-ной серной кислоты образуется смесь 1-[(*E*)-бут-2-ен-2-ил]адамантана (**1**) и 1-(бут-1-ен-2-ил)адамантана (**2**) в соотношении 2:1 соответственно (по данным ГХ–МС и ЯМР ^1H), которую разделяли дробной кристаллизацией из метанола при -60°C (схема 2). Образующийся алкен **1** имеет *E*-конфигурацию, которая подтверждена при помощи двумерного ЯМР эксперимента ^1H – ^1H NOESY, в котором зафиксировано пространственное взаимодействие между протоном кратной связи и протонами мостикового атома углерода адамантанового фрагмента [18].

Алкенилирование 1-адамантанола *втор*-амиловым спиртом и его высшими гомологами в присутствии серной кислоты идет по нескольким направлениям, при этом наблюдается образование смеси большого количества изомерных алкенов. Таким образом, алкенилирование в случае несимметричных спиртов с числом углеродных атомов от 5 и более протекает неселективно.

Схема 1



В результате алкенилирования 1-адамантанола циклическими вторичными спиртами C_5 – C_7 в присутствии серной кислоты были выделены индивидуальные адамантилсодержащие циклоалкены **3a–c** с хорошими выходами (схема 3).

При проведении реакции с 1-метил- и 4-метилциклогексанолами в аналогичных условиях по данным ГХ–МС наблюдается образование смесей большого количества продуктов, выделение из которых индивидуальных алкенов не представляется возможным.

Стоит отметить, что реакции 1-адамантанола с первичными спиртами (1-пропанол, 1-бутанол, изобутанол) в присутствии серной кислоты не протекают, а в случае *трет*-бутанола по данным ГХ–МС наблюдается образование смеси олефинов **4** и **5**, из которой 1-(2-метилпроп-1-ен-1-ил)адамантан (**4**) был выделен с выходом 62% (схема 4).

Поскольку алкенилирование 1-адамантанола протекает наиболее селективно при использовании изопропилового спирта и концентрированной серной кислоты, нами было

принято решение использовать данную систему как модельную для исследования реакций на других субстратах. Так, при взаимодействии замещенных по узловым положениям адамантанолов **6**, **7** с изопропанолом в присутствии концентрированной серной кислоты наблюдалось образование продуктов алкенилирования **8**, **9** с хорошими выходами (схема 5).

В случае взаимодействия изопропанола с 3-гидроксиметил-1-адамантанолом (**10**) в аналогичных условиях был выделен 1-(изопропосиметил)-3-((*E*)-проп-1-ен-1-ил)адамантан (**11**) с низким выходом (схема 6).

В реакции с 3-гидрокси(адамантан-1-ил)уксусной кислотой (**12**) наблюдался продукт алкенилирования по узловому положению и этерификации по карбоксильной группе **13** (схема 7).

Также нами были исследованы реакции замещенных по узловым положениям адамантанолов **6**, **7**, **12** и **14** с *втор*-бутанолом и циклогексанолам в аналогичных условиях (схема 8, таблица). При взаимодействии 1,3-адамантандиола (**7**) с 2-бутанолом или циклогексанолам

Схема 2

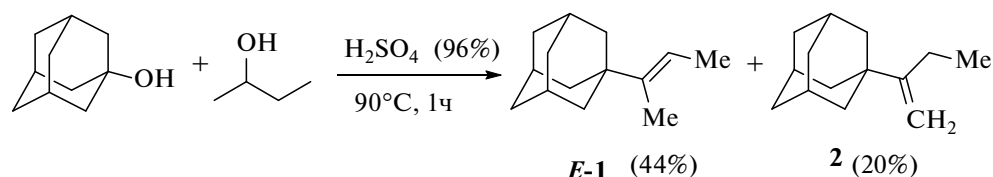


Схема 3

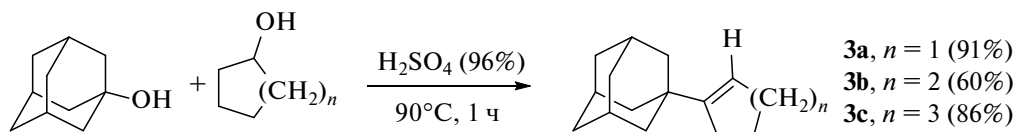


Схема 4

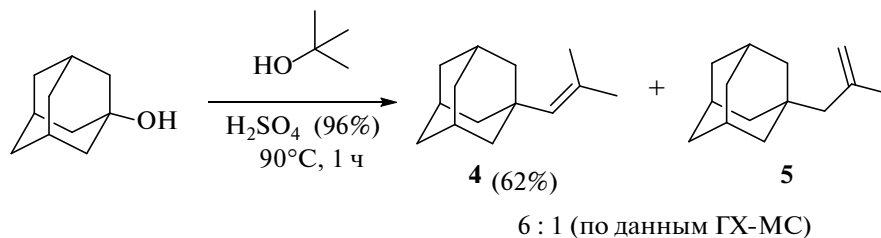


Схема 5

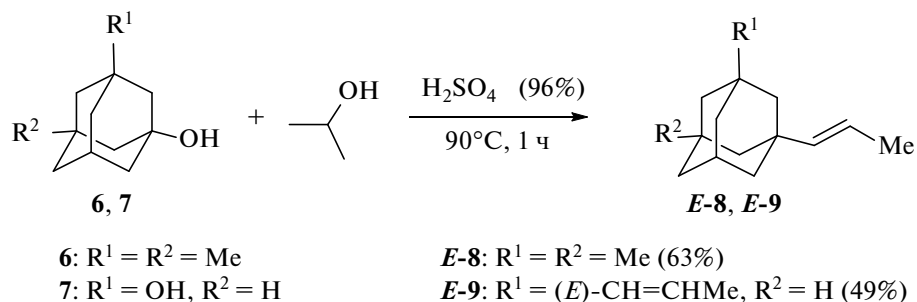


Схема 6

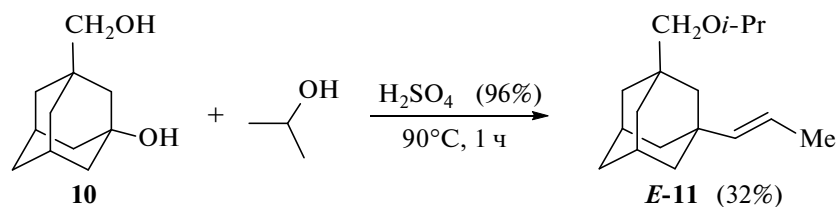


Схема 7

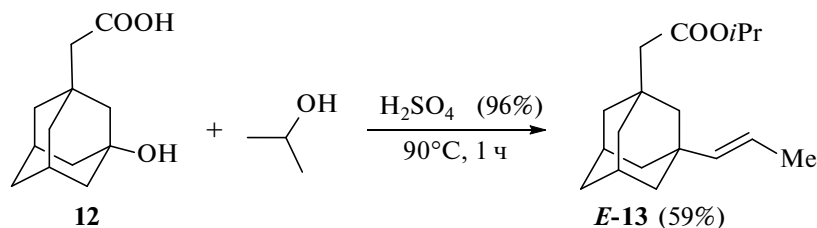
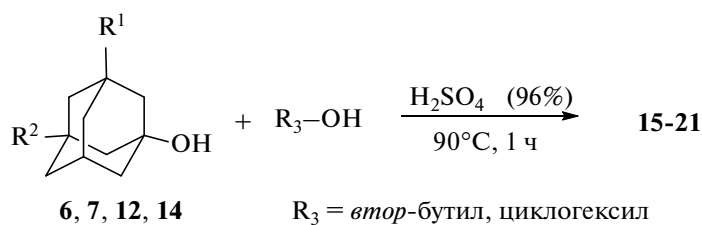


Схема 8

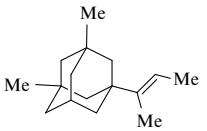
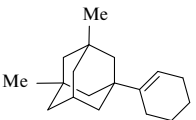
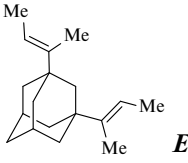
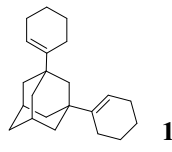
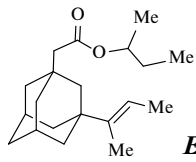
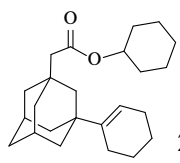


в присутствии серной кислоты наблюдали образование продуктов диалкенилирования **17**, **18**. В случае гидроксикарбоновых кислот **12** и **14** в реакции со вторичными спиртами по узловому положению происходит алкенилирование, а по карбоксильной группе — образование сложного эфира.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Структуры всех полученных соединений подтверждали данными ИК и ЯМР спектроскопии, а также хромато-масс-спектрометрии. Для неизвестных ранее соединений проводили элементный анализ. ИК-спектры регистрировали на ИК спектрометре Simex FT-801

Таблица. Выход и продукты реакции алкенилирования замещенных адамантанолов

Соединение	R ¹	R ²	Реагент	Продукт	Выход, %
6	CH ₃	CH ₃	2-бутанол	 E-15	84
			циклогексанол	 16	49
7	OH	H	2-бутанол	 E-17	65
			циклогексанол	 18	62
12	CH ₂ CO ₂ H	H	2-бутанол	 E-17	59
			циклогексанол	 20	73
14	CO ₂ H	H	циклогексанол		80

с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО-АТ). Спектры ЯМР ¹H и ¹³C (400 и 100 МГц соответственно) зарегистрированы на спектрометре JEOL JNM ECX-400 (Япония) в CDCl₃ (внутренний стандарт — остаточные сигналы растворителя 7.26 м.д. для ядер ¹H и 77.2 м.д. для ядер ¹³C). Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре Thermo Finnigan DSQ

(США) с масс-селективным детектором в режиме электронной ионизации (70 эВ), кварцевая колонка ZB-5MS 60 м×0.32 мм, температура колонки 80–320°C (скорость нагрева 20°C/мин), температура испарителя 250 С, газ-носитель — гелий. Элементный анализ выполнен на CHNS элементном анализаторе EuroVector EA-3000 EA (Италия) с использованием в качестве стандарта L-цистина. Температуру плавления

определяли на приборе SRS OptiMelt MPA100 (США). Для колоночной хроматографии использовали силикагель марки «Merck» М-60. В работе использовали коммерчески доступные 1-адамантанол, 1,3-адамантандиол, 1-адамантилметанол, 1-адамантилуксусную кислоту, 1-адамантанкарбоновую кислоту (Olaifarm), бутанол-2 «х.ч.», циклогексанол «х.ч.» (ЭКОС-1), цикlopentanол 99% (Sigma-Aldrich), циклогептанол «ч.» (Merck). 3,5-Диметил-1-адамантанол получали из 1,3-диметиладамантана по методике [28], 1,3-адамантандиол синтезировали из 1-адамантанола по методу [29], 3-гидроксиметил-1-адамантанол получали из 1-адамантилметанола по методике [30], 3-гидрокси(адамантан-1-ил)уксусная и 3-гидрокси(адамантан-1-ил)карбоновая кислоты получены из 1-адамантилуксусной и 1-адамантанкарбоновой кислот соответственно по методике [31].

Алкенилирование спиртов. Общая методика. В колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, загружали 1 г каркасного спирта и 9 мл вторичного спирта. смесь нагревали при перемешивании до 85°C и затем медленно прикапывали 3.5 мл серной кислоты (96%) так, чтобы температура смеси не превышала 90°C. После добавления всего объема кислоты смесь перемешивали при 90°C в течение 1 ч и после охлаждения выливали в 20 мл воды. Затем экстрагировали хлористым метилом, экстракт промывали насыщенным раствором NaHCO_3 , водой и сушили над безводным Na_2SO_4 . Растворитель упаривали при пониженном давлении.

1-[(Е)-Бут-2-ен-2-ил]адамантан (1) и 1-(бут-1-ен-2-ил)адамантан (2) получены из 10 г (66 ммоль) 1-адамантанола, 90 мл (0.98 моль) 2-бутанола и 35 мл (0.63 моль) серной кислоты (96%). смесь олефинов **1** и **2** разделяли дробной кристаллизацией из метанола при -60°C . Выход соединения **1** 5.5 г (44%), бесцветное масло [18]. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2906, 2845 (C—H), 1610 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.57 д (3H, =CHCH₃, 3J 6.4 Гц), 1.63 с (3H, CH₃), 1.64–1.76 м (12H, CH_{2Ad}), 1.96–2.02 м (3H, CH_{Ad}), 5.22 к (1H, =CHCH₃, 3J 6.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C

(CDCl_3), δ , м.д.: 11.5, 13.7, 28.9, 37.2, 37.7, 41.1, 114.9, 144.7. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 190 (100) [M]⁺, 175 (10), 161 (10), 135 (50), 105 (37), 91 (92), 79 (70), 77 (46). Найдено, %: C 88.38; H 11.80. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}$. Вычислено, %: C 88.35; H 11.65.

Выход соединения **2** 2.5 г (20%), бесцветное масло [32]. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2908, 2841 (C—H), 1608 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.10 т (3H, CH₂CH₃, 3J 6.9 Гц), 1.62–1.80 м (12H, CH_{2Ad}), 1.91–2.00 м (3H, CH_{Ad}), 2.21 к (2H, CH₂CH₃, 3J 6.9 Гц), 4.36 д (1H, =CH₂, 2J 1.4 Гц), 4.71 д (1H, =CH₂, 2J 1.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 12.2, 23.9, 28.0, 37.4, 38.9, 43.6, 105.3, 155.9. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 190 (12) [M]⁺, 175 (32), 161 (15), 135 (42), 105 (28), 91 (76), 79 (62). Найдено, %: C 88.42; H 11.56. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}$. Вычислено, %: C 88.35; H 11.65.

1-(Адамантан-1-ил)циклопентен-1 (3a) получен из 2 г (13 ммоль) 1-адамантанола, 18 мл (0.2 моль) цикlopentanола и 7 мл (0.13 моль) серной кислоты (96%). Продукт очищали перекристаллизацией из метанола при -60°C . Выход 2.4 г (91%), бесцветные кристаллы, т.пл. 38–39°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2899, 2845 (C—H), 1633 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.67–1.76 м (12H, CH_{2Ad}), 1.80 квинтет (2H, CH_{2циклопент}, 3J 7.6 Гц), 1.90–2.06 м (3H, CH_{Ad}), 2.25–2.29 м (4H, CH_{2циклопент}), 5.27 т (1H, =CH, 3J 6.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 23.5, 28.7, 30.3, 32.3, 37.2, 34.8, 41.7, 120.0, 154.6. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 202 (28) [M]⁺, 135 (100), 91 (52), 67 (28). Найдено, %: C 88.96; H 10.91. $\text{C}_{15}\text{H}_{22}$. Вычислено, %: C 89.04; H 10.96.

1-(Адамантан-1-ил)циклогексен-1 (3b) получен из 1 г (6.6 ммоль) 1-адамантанола, 9 мл (86 ммоль) циклогексанола и 3.5 мл (63 ммоль) серной кислоты (96%). Продукт очищали перекристаллизацией из метанола при -60°C . Выход 0.85 г (60 %), бесцветные кристаллы, т.пл. 43–45°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2899, 2846 (C—H), 1653 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.48–1.59 м (4H, CH_{2циклогекс}), 1.61–1.77 м (12H, CH_{2Ad}), 1.89–2.05 м (7H, CH_{Ad} и CH_{2циклогекс}), 5.39 т (1H, =CH, 3J 6.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 22.8, 23.5, 23.6, 25.6, 28.9, 37.1, 37.3, 41.0, 117.5, 146.3. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 216 (8) [M]⁺, 135 (100), 91 (28), 79 (22). Найдено, %:

C 88.76; H 11.23. C₁₆H₂₄. Вычислено, %: C 88.82; H 11.18.

1-(Адамантан-1-ил)циклогептен-1 (3с) получен из 1 г (6.6 ммоль) 1-адамантанола, 9 мл (76 ммоль) циклогептанола и 3.5 мл (63 ммоль) серной кислоты (96%). Продукт очищали колоночной хроматографией, элюент — петролейный эфир. Выход 1.3 г (86%), светло-желтое масло. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2899, 2846 (C—H), 1640 (C=C). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃) δ , м.д.: 1.10–1.49 м (6H, CH₂_{циклогепт}), 1.51–1.82 м (14H, CH_{2Ad}, CH_{2циклогепт}), 1.90–2.06 м (3H, CH_{Ad}), 2.08–2.15 м (2H, CH_{2циклогепт}), 5.51 т (1H, =CH, ³J 6.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃) δ , м.д.: 24.1, 25.7, 28.1, 29.4, 31.0, 35.9, 38.1, 40.4, 42.3, 121.1, 149.3. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 230 (15) [M]⁺, 135 (100), 91 (25), 79 (14). Найдено, %: C 88.58; H 11.31. C₁₇H₂₆. Вычислено, %: C 88.63; H 11.37.

1-(2-Метилпроп-1-ен-1-ил)адамантан (4) получен из 1 г (6.6 ммоль) 1-адамантанола, 9 мл (95 ммоль) *трет*-бутанола и 3.5 мл (63 ммоль) серной кислоты (96%). Продукт очищали от примеси 1-(2-метилаллил)адамантана (5) перекристаллизацией из метанола при –60°C. Выход 0.78 г (62%), бесцветное масло [33]. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2902, 2847 (C—H), 1643 (C=C). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃) δ , м.д.: 1.49–1.78 м (12H, CH_{2Ad}), 1.69 с (3H, CH₃), 1.84 с (3H, CH₃), 2.01–2.14 м (2H, CH_{Ad}), 5.33 с (1H, =CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃) δ , м.д.: 17.6, 23.4, 28.2, 33.1, 35.7, 42.8, 127.9, 137.7. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 190 (42) [M]⁺, 175 (18), 160 (8), 135 (100), 91 (29), 79 (10). Найдено, %: C 88.41; H 11.79. C₁₄H₂₂. Вычислено, %: C 88.35; H 11.65.

1,3-Диметил-5-[(E)-проп-1-ен-1-ил]адамантан (8) получен из 1 г (5.5 ммоль) 3,5-диметил-1-адамантанола (6), 9 мл (118 ммоль) изопропанола и 3.5 мл (63 ммоль) серной кислоты (96%). Выход 0.71 г (63%), бесцветное масло [34]. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2906, 2848 (C—H), 1640 (C=C). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃) δ , м.д.: 0.80 с (6H, CH₃), 1.05–1.38 м (12H, CH_{2Ad}), 1.63 д (3H, =CHCH₃, ³J 4.8 Гц), 2.04 септет (1H, CH_{Ad}, ³J 3.0 Гц), 5.27 д.к (1H, =CHCH₃, ³J 15.8, 4.8 Гц), 5.33 д (1H, Ad—CH=, ³J 15.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃) δ , м.д.: 18.3, 29.8, 30.7, 31.2, 36.4, 41.1, 43.3, 48.9, 51.2, 119.5, 142.5. Масс-спектр,

m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 204 (64) [M]⁺, 190 (28), 189 (24), 148 (21), 135 (10), 119 (41), 105 (100), 91 (90), 77 (54), 55 (92). Найдено, %: C 88.03; H 11.99. C₁₅H₂₄. Вычислено, %: C 88.16; H 11.84.

1,3-Ди[(E)-проп-1-ен-1-ил]адамантан (9) получен из 1 г (6 ммоль) 1,3-адамантандиола (7), 9 мл (118 ммоль) изопропанола и 3.5 мл (63 ммоль) серной кислоты (96%). Продукт очищали колоночной хроматографией при элюировании петролейным эфиром. Выход 0.63 г (49%), бесцветное масло. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2963, 2901, 2847 (C—H), 1660 (C=C). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃) δ , м.д.: 0.55–0.56 м (2H, CH_{2Ad}), 0.69–0.71 м (2H, CH_{2Ad}), 0.88–0.91 м (8H, CH_{2Ad}), 1.05 д (6H, CH₃, ²J 5.0 Гц), 1.46 м (2H, CH_{Ad}), 4.68–4.71 м (4H, CH=). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃) δ , м.д.: 18.9, 28.3, 33.0, 34.8, 35.8, 41.4, 46.9, 118.9, 142.2. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 216 (20) [M]⁺, 132 (21), 105 (32), 91 (100). Найдено, %: C 88.76; H 11.26. C₁₆H₂₄. Вычислено, %: C 88.82; H 11.18.

1-(Изопропоксиметил)-3-((E)-проп-1-ен-1-ил)адамантан (11) получен из 1 г (5.5 ммоль) 3-гидроксиметил-1-адамантанола (10), 9 мл (118 ммоль) изопропанола и 3.5 мл (63 ммоль) серной кислоты (96%). Выход 0.044 г (32%), бесцветное масло. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2897, 2843 (C—H), 1670 (C=C), 1126, 1072, 1030 (C—O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃) δ , м.д.: 1.09 д (6H, CH₃_{3iPr}, ³J 6.2 Гц), 1.15 д (3H, CH₃, ³J 5.9 Гц), 1.20–1.71 м (12H, CH_{2Ad}), 1.98–2.09 м (2H, CH_{Ad}), 2.94 д (1H, CH₂—O, ²J 11.7 Гц), 3.10 д. (1H, CH₂—O, ²J 11.7 Гц), 3.42 септет (1H, CH—O, ³J 6.2 Гц), 5.25–5.32 м (2H, CH=). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃) δ , м.д.: 18.2, 22.1, 28.4, 32.7, 35.5, 37.3, 38.5, 39.1, 42.2, 73.6, 79.5, 119.7, 142.5. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 248 [M]⁺ (4), 175 (74), 135 (11), 93 (52), 91 (100). Найдено, %: C 82.15; H 11.33. C₁₇H₂₈O. Вычислено, %: C 82.20; H 11.36.

Изопропил-2-{3-[(E)-проп-1-ен-1-ил]-адамантан-1-ил}ацетат (13) получен из 1 г (4.8 ммоль) 3-гидрокси(адамантан-1-ил)уксусной кислоты (12), 9 мл (118 ммоль) изопропанола и 3.5 мл (63 ммоль) серной кислоты (96%). Продукт очищали колоночной хроматографией при элюировании петролейным эфиром. Выход 0.78 г (59%), бесцветное масло. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2897, 2847 (C—H), 1724 (C=O), 1655

(C=C) 1103 (C—O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.20 д (6H, $\text{CH}_{3\text{Pr}}$, 3J 6.4 Гц), 1.37–1.50 м (6H, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 1.55–1.58 м (6H, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 1.61 д (3H, CH_3 , 3J 6.0 Гц), 1.93–2.00 м (3H, CH_{Ad}), 2.03 с (2H, CH_2), 4.96 септет (1H, CH_{Pr} , 3J 6.4 Гц), 5.25–5.28 м (2H, $\text{CH}=\text{CH}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 18.3, 22.1, 28.9, 33.4, 35.4, 36.1, 41.7, 42.4, 47.3, 48.9, 67.3, 119.7, 142.3, 171.4. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 276 (5) $[M]^+$, 175 (28), 105 (35), 93 (48), 91 (100). Найдено, %: C 78.14; H 10.16. $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2$. Вычислено, %: C 78.21; H 10.21.

1-[(E)-Бут-2-ен-2-ил]-3,5-диметиладамантан (15) получен из 1 г (5.5 ммоль) 3,5-диметил-1-адамантианола (6), 9 мл (98 ммоль) 2-бутанола и 3.5 мл (63 ммоль) серной кислоты (96%). Продукт очищали колоночной хроматографией при элюировании петролейным эфиром. Выход 1.02 г (84%), бесцветное масло. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2893, 2839 (C—H), 1651 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.81 с (6H, CH_3), 1.04–1.35 м (10H, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 1.44 д (2H, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$, 3J 3.2 Гц), 1.56 с (3H, CH_3), 1.58 д (3H, $=\text{CHCH}_3$, 3J 6.2 Гц), 2.07 септет (1H, CH_{Ad} , 3J 3.2 Гц), 5.23 кв (1H, $=\text{CH}$, 3J 6.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 11.8, 13.7, 29.9, 30.9, 31.3, 39.6, 43.4, 47.4, 49.3, 51.3, 115.0, 144.1. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 218 (100) $[M]^+$, 203 (22), 163 (44), 107 (48). Найдено, %: C 87.92; H 12.11. $\text{C}_{16}\text{H}_{26}$. Вычислено, %: C 88.00; H 12.00.

1-(Циклогекс-1-ен-1-ил)-3,5-диметиладамантан (16) получен из 1 г (5.5 ммоль) 3,5-диметил-1-адамантианола (6), 9 мл (86 ммоль) циклогексанола и 3.5 мл (63 ммоль) серной кислоты (96%). Продукт очищали колоночной хроматографией при элюировании петролейным эфиром. Выход 0.66 г (49%), бесцветное масло. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2920, 2851 (C—H), 1709 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.79 с (6H, CH_3), 1.11–1.30 м (8H, $\text{CH}_{2\text{циклогекс}}$, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 1.48–1.75 м (8H, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 1.96–2.01 м (4H, $\text{CH}_{2\text{циклогекс}}$), 2.06 септет (1H, CH_{Ad} , 3J 3.2 Гц), 5.39–5.41 м (1H, $=\text{CH}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 22.9, 23.8, 25.6, 26.9, 30.0, 31.0, 32.0, 38.9, 39.5, 43.4, 47.4, 51.3, 117.6, 145.7. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 244 (12) $[M]^+$, 163 (100), 107 (35). Найдено, %: C 88.48; H 11.50. $\text{C}_{18}\text{H}_{28}$. Вычислено, %: C 88.45; H 11.55.

1,3-Ди[(E)-бут-2-ен-2-ил]адамантан (17) получен из 1 г (6 ммоль) 1,3-адамандиола (7), 9 мл (98 ммоль) 2-бутанола и 3.5 мл (63 ммоль) серной кислоты (96%). Олефин перекристаллизовывали из метанола при -60°C . Выход 0.94 г (65%), бесцветные кристаллы, т.пл. 55–56 $^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2897, 2847 (C—H), 1651 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.31–1.42 м (12H, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 1.57 с (6H, CH_3), 1.58 д (6H, $=\text{CHCH}_3$, 3J 6.6 Гц), 1.65–1.75 м (2H, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 2.01–2.09 м (2H, CH_{Ad}), 5.24 кв (2H, $=\text{CH}$, 3J 6.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 11.7, 13.7, 29.3, 36.6, 38.5, 40.5, 42.4, 44.4, 115.1, 144.5. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 244 (17) $[M]^+$, 188 (20), 105 (52), 91 (100). Найдено, %: C 88.40; H 11.67. $\text{C}_{18}\text{H}_{28}$. Вычислено, %: C 88.45; H 11.55.

1,3-Ди(циклогекс-1-ен-1-ил)адамантан (18) получен из 1 г (6 ммоль) 1,3-адамандиола (7), 9 мл (86 ммоль) циклогексанола и 3.5 мл (63 ммоль) серной кислоты (96%). Продукт перекристаллизовывали из метанола при -60°C . Выход 1.1 г (62%), бесцветные кристаллы, т.пл. 54–56 $^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2920, 2851 (C—H), 1682 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.09–1.32 м (4H, $\text{CH}_{2\text{циклогекс}}$), 1.51–1.58 м (12H, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$, $\text{CH}_{2\text{циклогекс}}$), 1.59–1.77 м (4H, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 2.01–2.03 м (8H, $\text{CH}_{2\text{циклогекс}}$), 2.56–2.59 м (2H, CH_{Ad}), 5.41 д.д (2H, $=\text{CH}$, 3J 5.3, 2.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 22.8, 23.5, 23.6, 25.7, 26.9, 29.3, 36.7, 37.8, 40.5, 44.4, 117.7, 146.0. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 296 (8) $[M]^+$, 214 (28), 105 (26), 91 (100), 81 (88). Найдено, %: C 89.05; H 10.97. $\text{C}_{22}\text{H}_{32}$. Вычислено, %: C 89.12; H 10.88.

втор-Бутил-2-{3-[(E)-бут-2-ен-2-ил]адамантан-1-ил}ацетат (19) получен из 1 г (4.8 ммоль) 3-гидрокси(адамантан-1-ил)уксусной кислоты (12), 9 мл (98 ммоль) 2-бутанола и 3.5 мл (63 ммоль) серной кислоты (96%). Продукт очищали колоночной хроматографией при элюировании петролейным эфиром. Выход 0.85 г (59%), бесцветное масло. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2905, 2851 (C—H), 1721 (C=O), 1679 (C=C), 1103 (C—O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.89 т (3H, CH_3 , 3J 7.6 Гц), 1.19 д (3H, CH_3 , 3J 6.2 Гц), 1.31–1.50 м (14H, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$, CH_2), 1.55 с (3H, CH_3), 1.60 д (3H, CH_3 , 3J 7.1 Гц), 1.96–2.05 м (4H, CH_{Ad} , $\text{CH}_2\text{C=O}$), 4.82 секстет (1H, CHO , 3J 6.2 Гц), 5.27

кв (1H, =CHCH₃, ³J 7.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 9.9, 13.7, 19.7, 25.9, 28.9, 33.6, 36.3, 40.2, 41.9, 42.1, 42.5, 45.9, 49.2, 71.9, 115.3, 143.9, 171.7. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 304 (12) [*M*]⁺, 189 (18), 105 (45), 91 (100). Найдено, %: C 78.86; H 10.57. C₂₀H₃₂O₂. Вычислено, %: C 78.90; H 10.59.

Циклогексил-2-[3-(циклогекс-1-ен-1-ил)-адамантан-1-ил]ацетат (20) получен из 1 г (4.8 ммоль) 3-гидрокси(адамантан-1-ил)уксусной кислоты (12), 9 мл (86 ммоль) циклогексанола и 3.5 мл (63 ммоль) серной кислоты (96%). Продукт очищали колоночной хроматографией при элюировании петролевым эфиром. Выход 1.24 г (73%), светло-желтое масло. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2920, 2847 (C–H), 1728 (C=O), 1661 (C=C), 1169 (C–O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.37–1.42 м (4H, CH_{2Ad}), 1.50–1.54 м (18H, CH_{2циклогекс}, CH_{2циклогекс}, CH_{2Ad}, CH_{Ad}), 1.57–1.60 м (4H, CH_{2циклогекс}), 1.71–1.72 м (4H, CH_{2циклогекс}), 1.95–1.99 м (2H, CH_{2циклогекс}), 2.02 с (2H, CH₂CO), 4.77 квинтет (1H, CHO, ³J 4.6 Гц), 5.38–5.40 м (1H, =CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 22.8, 23.5, 23.6, 23.9, 25.5, 25.6, 29.1, 32.0, 33.6, 36.3, 38.0, 40.2, 42.0, 46.0, 49.3, 72.2, 118.0, 145.5, 171.3. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 356 (5) [*M*]⁺, 180 (100), 162 (96), 137 (38), 98 (45), 81 (85). Найдено, %: C 80.88; H 10.13. C₂₄H₃₆O₂. Вычислено, %: C 80.85; H 10.18.

Циклогексил-3-(циклогекс-1-ен-1-ил)-адамантан-1-карбоксилат (21) получен из 1 г (5.1 ммоль) 3-гидрокси(адамантан-1-ил)карбоновой кислоты (14), 9 мл (86 ммоль) циклогексанола и 3.5 мл (63 ммоль) серной кислоты (96%). Продукт очищали колоночной хроматографией при элюировании петролевым эфиром. Выход 1.4 г (80%), желтое масло. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2920, 2851 (C–H), 1720 (C=O), 1665 (C=C), 1068 (C–O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.20–1.25 м (8H, CH_{2Ad}), 1.51–1.63 м (2H, CH_{Ad}), 1.70–1.75 м (8H, CH_{2циклогекс}), 1.80–1.84 м (10H, CH_{2циклогекс}), 1.94–2.12 м (4H, CH_{2Ad}), 4.75 квинтет (1H, CHO, ³J 3.7 Гц), 5.43 т (1H, =CH, ³J 5.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 22.7, 23.5, 24.7, 25.6, 25.9, 28.6, 31.5, 33.4, 36.1, 37.4, 38.5, 40.0, 41.6, 42.2, 74.8, 118.2, 145.2, 177.2. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 342 (5) [*M*]⁺, 261 (12),

179 (45), 91 (80) 55 (100). Найдено, %: C 80.61; H 9.93. C₂₃H₃₄O₂. Вычислено, %: C 80.65; H 10.01.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод алкенилирования 1-адамантанола вторичными спиртами в присутствии серной кислоты, вероятно, применим только для полициклических соединений, содержащих гидроксильную группу в узловых положениях. Селективное протекание реакции достигается только в случае использования симметричных вторичных спиртов в качестве алкенилирующих агентов. В то же время данный метод отличается простотой, доступностью исходных реагентов и позволяет получать широкий ряд пространственно затрудненных олефинов адамантанового ряда. Кроме того, этот способ может быть распространен и на другие третичные полициклические спирты, благодаря чему станет возможным синтез труднодоступных другими методами стерически затрудненных алкенов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 19-73-00311. Структурные исследования выполнены в рамках государственного задания № FSSE-2023-0003.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Баймуратов Марат Рамильевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3326-5561>

Аристова Ульяна Михайловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5599-6579>

Шишкина Милена Сергеевна, ORCID: отсутствует

Леонова Марина Валентиновна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1831-9610>

Климочкин Юрий Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7335-4040>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wanka L., Iqbal K., Schreiner P.R. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3516–3604.
doi 10.1021/cr100264t
- Lamoureux G., Artavia G. *Curr. Med. Chem.* **2010**, *17*, 2967–2978.
doi 10.2174/092986710792065027
- Stockdale T.P., Williams C.M. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7737–7763.
doi 10.1039/C4CS00477A
- Spilovska K., Zemek F., Korabecny J. *Curr. Med. Chem.* **2016**, *23*, 3245–3266.
doi 10.2174/0929867323666160525114026
- Taylor R.D., MacCoss M., Lawson A.D.G. *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 5845–5859.
doi 10.1021/jm4017625
- Климочкин Ю.Н., Ширяев В.А., Леонова М.В. *Изв. АН. Сер. хим.* **2015**, *7*, 1473–1496.
[Klimochkin Yu.N., Shiryayev V.A., Leonova M.V. *Russ. Chem. Bull.* **2015**, *64*, 1473–1496.]
doi 10.1007/s11172-015-1035-y
- Foti C., Romita P., Borghi A., Angelini G., Bonamonte D. *Dermatol. Ther.: Review.* **2015**, *28*, 323–329.
doi 10.1111/dth.12282
- Liu J., Obando D., Liao V., Lifa T., Codd R. *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 1949–1963.
doi 10.1016 / j.ejmech.2011.01.047
- Спасов А.А., Васильев П.М., Бабков Д.А., Прохорова Т.Ю., Стурова Е.А., Климочкин Ю.Н., Леонова М.В., Баймуратов М.Р. *Биоорг. хим.* **2017**, *43*, 420–426. [Spasov A.A., Vasil'ev P.M., Babkov D.A., Prokhorova T.Yu., Sturova E.A., Klimochkin Yu. N., Leonova M.V., Baimuratov M.R. *Russ. J. Bioorg. Chem.* **2017**, *43*, 449–455.]
doi 10.1134/S1068162017040124
- Fang C., Xiong Y., Li Y., Chen Y., Liu J., Zhang H., Adedosu T.A., Peng P. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2013**, *120*, 109–120.
doi 10.1016/j.gca.2013.06.027
- Harrison K.W., Rosenkoetter K.E., Harvey B.G. *Energy Fuels.* **2018**, *32*, 7786–7791.
doi 10.1021/acs.energyfuels.8b00792
- Creton C. *Macromolecules.* **2017**, *50*, 8297–8316.
doi 10.1021/acs.macromol.7b01698
- Ивлева Е.А., Баймуратов М.Р., Журавлева Ю.А., Климочкин Ю.Н., Куликова И.А., Поздняков В.В., Шейкина Н.А., Тыщенко В.А. *ЖОХ.* **2014**, *84*, 2048–2050 [Ivleva E.A., Baimuratov M.R., Zhuravleva Yu.A., Klimochkin Yu.N., Kulikova I.A., Pozdnyakov V.V., Sheikina N.A., Tyshchenko V.A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2014**, *84*, 2464–2466.]
doi 10.1134/S1070363214120226
- Jeong H.Y., Lee Y.K., Talaie A., Kim K.M., Kwon Y.D., Jang Y.R., Yoo K.H., Choo D.J., Jang J. *Thin Solid Films.* **2002**, *417*, 171–174.
doi 10.1016/S0040-6090(02)00569-2
- García-López V., Alemany L.B., Chiang P.T., Sun J., Chu P.L., Martí A.A., Tour J.M. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 4864–4873.
doi 10.1016/j.tet.2017.05.063
- Багрий Е.И., Сагинаев А.Т. *Успехи хим.* **1983**, *52*, 1538–1567 [Bagrii E.I., Saginaev A.T. *Russ. Chem. Rev.*, **1983**, *52*, 881–896.]
doi 10.1070/RC1983v052n09ABEH002898
- Леонова М.В., Белая Н.В., Баймуратов М.Р., Климочкин Ю.Н. *ЖОрХ.* **2018**, *54*, 1642–1648. [Leonova M.V., Belaya N.V., Baimuratov M.R., Klimochkin Yu.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 1643–1651.]
doi 10.1134/S1070428018110040
- Леонова М.В., Баймуратов М.Р., Головин Е.В., Климочкин Ю.Н. *ЖОрХ.* **2014**, *50*, 194–197. [Leonova M.V., Baimuratov M.R., Golovin E.V., Klimochkin Yu.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, *50*, 183–186.]
doi 10.1134/S1070428014020079
- Баймуратов М.Р., Леонова М.В., Рыбаков В.Б., Климочкин Ю.Н. *ХГС.* **2015**, *51*, 582–585. [Baimuratov M.R., Leonova M.V., Rybakov V.B., Klimochkin Yu.N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, *51*, 582–585.]
doi 10.1007/s10593-015-1740-3
- Baimuratov M.R., Leonova M.V., Shiryayev V.A., Klimochkin Yu.N. *Tetrahedron.* **2017**, *73*, 6101–6108.
doi 10.1016/j.tet.2017.08.025
- Баймуратов М.Р., Леонова М.В., Климочкин Ю.Н. *ХГС.* **2021**, *57*, 298–304. [Baimuratov M.R., Leonova M.V., Klimochkin Yu.N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, *57*, 298–304.]
doi 10.1007/s10593-021-02907-5
- Хуснутдинов Р.И., Шаднева Н.А. *Успехи хим.* **2019**, *88*, 800–836. [Khusnutdinov R.I., Shchadneva N.A. *Russ. Chem. Rev.* **2019**, *88*, 800–836.]
doi 10.1070/RCR4881
- Ковалев В.В., Шокова Э.А. *ЖОрХ.* **1981**, *17*, 109–116.
- Климочкин Ю.Н., Багрий Е.И., Коржев И.Р., Вологин М.Ф. *Нефтехимия* **2001**, *41*, 34–35.

25. Geluk H.W., Schlatmann J.L.M.A. *Tetrahedron*. **1968**, 24, 5361–5368.
doi 10.1016/S0040-4020(01)96329-X
26. Geluk H.W., Schlatmann J.L.M.A. *Rec. Trav. Chim.* **1971**, 90, 516–520.
doi 10.1002/recl.19710900507
27. Cuddy B.D., Grant D., Karim A., McKervey M.A., Rea. E.J.F.J. *Chem. Soc., Perkin Trans. I*. **1972**, 2701–2707.
doi 10.1039/P19720002701
28. Ishii Y., Kato S., Iwahama T., Sakaguchi S. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 4993–4996.
doi 10.1016/0040-4039(96)00992-6
29. Ishii Y., Sakaguchi S. *Catalys. Surveys Japan*. **1999**, 3, 27–35.
doi 10.1023/A:1019059315516
30. Ивлева Е.А., Погуляйко А.В., Климочкин Ю.Н. *ЖОрХ*. **2018**, 54, 1283–1289. [Ivleva E.A., Pogulyaiko A.V., Klimochkin Yu.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, 54, 1294–1300.]
doi 10.1134/S107042801809004X
31. Климочкин Ю.Н., Юдашкин А.В., Жилкина Е.О., Ивлева Е.А., Моисеев И.К., Ошис Я.Ф. *ЖОрХ*. **2017**, 53, 959–964. [Klimochkin Yu.N., Yudashkin A.V., Zhilkina E.O., Ivleva E.A., Moiseev I.K., Oshis Ya.F. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, 53, 971–976.]
doi 10.1134/S1070428017070028
32. Федоренко А.В., Довгань Н.Л. *Вестник Киевского политех. института: Хим. машиностроение и технол.* **1983**, 20, 11–15.
33. Степанов Ф.Н., Сидорова Л.И., Довгань Н.Л. *ЖОрХ*. **1973**, 9, 1545.
34. Заикин В.Г., Соловьев В.Н., сметанин В.И., Багрий Е.И., Санин П.И. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1975**, 7, 1633–1636.

Alkenylation of Adamantanols with Alcohols in the Presence of Sulfuric Acid

M. R. Baimuratov*, U. M. Aristova, M. S. Shishkina, M. V. Leonova, and Yu. N. Klimochkin

Samara State Technical University, ul. Molodogvardeiskaya, 244, Samara, 443100 Russia

**e-mail: baymuratovmr@yandex.ru*

Received September 21, 2023; revised October 12, 2023; accepted October 14, 2023

A series of adamantyl-containing alkenes was synthesized by alkenylation of 1-adamantanol with secondary alcohols in the presence of sulfuric acid. The boundaries of this reaction are shown, and it is revealed that in the case of using symmetrical dialkylcarbinols, alkenylation occurs selectively. When 1-adamantanol is alkenylated with sec-amyl alcohol and higher homologues, the formation of mixtures of isomeric alkenes is observed. The reactions of substituted adamantanols with isopropanol, 2-butanol and cyclohexanol in the presence of sulfuric acid were studied, and a series of new unsaturated derivatives of the adamantane series were obtained.

Keywords: olefins, cage compounds, secondary alcohols, alkenylation, hydroxy derivatives of adamantane, sterically hindered alkenes