

УДК 547.562+547.592

1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАН В РЕАКЦИЯХ С ЗАМЕЩЕННЫМИ ФЕНОЛАМИ

Г.М. Бутов, К.Р. Саад, Е.А. Камнева, Н.П. Пастухова

Волжский политехнический институт(филиал) ВолгГТУ

Разработаны эффективные методы получения адамантилфениловых эфиров и их производных с использованием в качестве адамантилирующего агента 1,3-дегидроадамантана. Реакции протекают в мягких условиях, за непродолжительное время без применения катализаторов и приводят к получению адамантилфениловых эфиров с высокими выходами.

1,3-DEHYDROADAMANTANE IN REACTIONS WITH SUBSTITUTED PHENOLS

G.M. Butov, K.R. Saad, E.A. Kamneva, N.P. Pastukhova

The effective methods for obtaining adamantyl-phenyl ethers and their derivatives with use 1,3-dehydroadamantane as synthon for adamantylation are developed.

The reactions proceed under mild conditions, for a short time without the use of catalysts and lead to obtain adamantyl-phenyl ethers with high yields.

Фенолы и их производные привлекают внимание исследователей как антиоксиданты, которые нашли широкое применение в различных областях промышленности и техники. Среди важнейших направлений применения фенолов и их алкилпроизводных отметим использование их в качестве антиоксидантов смазочных масел, натуральной резины, синтетического каучука и других органических соединений; как исходные продукты для получения гербицидов, фунгицидов, бактерицидов и других продуктов органического синтеза [5]. Отметим, что на сего-

дняшний день широко исследованы свойства фенолов, в качестве заместителей имеющие алкильные радикалы нормального или изостроения, а производные фенолов, содержащие в своей структуре би- и трициклические фрагменты изучены недостаточно; это связано с различными препаративными трудностями, сопутствующими их синтезу. Адамантан является наиболее устойчивым из трициклических углеводородов, поэтому введение его в качестве заместителя в молекулу фенола может сообщить ему ряд полезных свойств.

Поэтому синтез адамантилфенолов представляет определенный интерес [2,4,7].

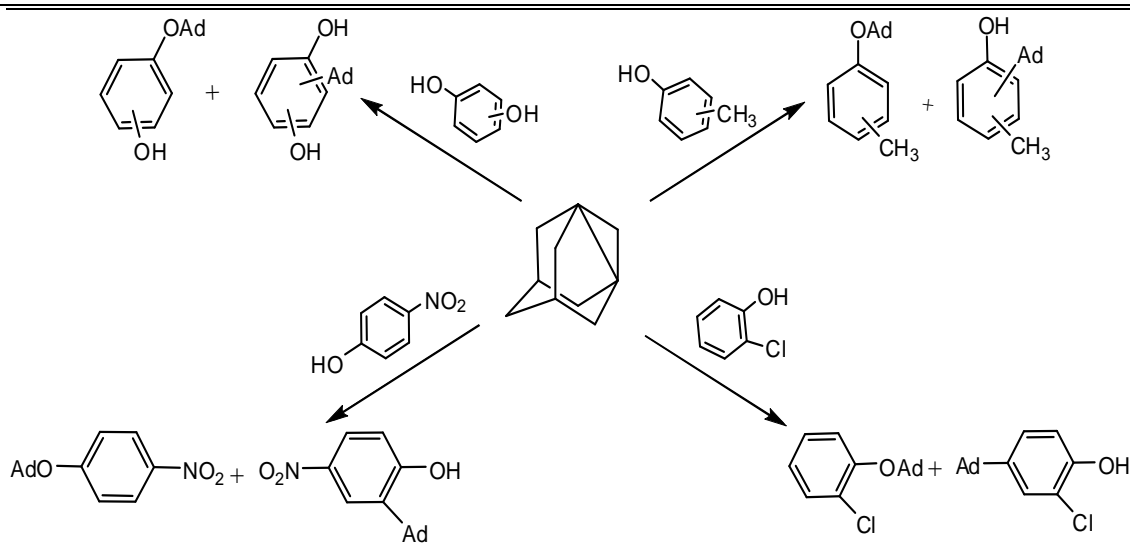
Заметим, что к настоящему времени уже разработан ряд методов получения фенолов и их производных, содержащих адамантильный заместитель в ароматическом кольце [1,3,6], а получение *O*-адамантилированных фенолов изучено недостаточно. Поэтому изыскание новых путей синтеза подобных структур является актуальным.

Перспективным путем синтеза труднодоступных производных адамантана является использование в качестве исходных реагентов напряженных мостиковых [3.3.1]пропелланов. В практическом и научном отношении среди таких пропелланов представляет интерес тетрацик-

ло[3.3.1.1.^{3,7}.0.^{1,3}]декан (1,3-дегидроадамантан, 1,3-ДГА). Наличие неустойчивой пропеллановой связи, соединяющей инвертированные четвертичные углеродные атомы, делает эти соединения чрезвычайно реакционноспособными в реакциях присоединения с разрывом пропеллановой связи.

В качестве исходных реагентов в реакции с 1,3-ДГА нами были использованы одноатомные фенолы: *o*-, *m*-, *p*-крезолы, *o*-хлорфенол, *p*-нитрофенол; двухатомные фенолы: пирокатехин, резорцин, гидрохинон.

Взаимодействие фенолов с 1,3-ДГА осуществлялось в осушенном диэтиловом эфире, при мольных соотношениях реагентов, равном 1: (2÷4) в атмосфере сухого, очищенного от кислорода азота:



После удаления растворителя, продукты реакции анализировались методом хромато-масс-спектрометрии.

Анализ продуктов реакции показал, что основным направлением реакции является

O-алкилирование фенолов 1,3-ДГА с образованием 1-адамантиловых эфиров с выходами 81-95%. Однако при этом всегда, независимо от структуры и кислотности фенола, об-

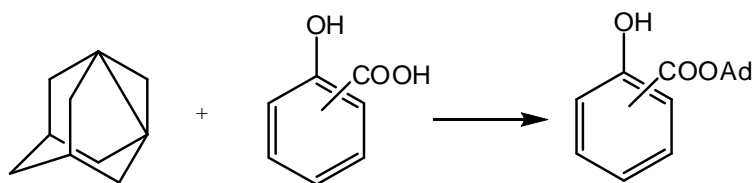
разуются продукты С-адамантилирования в кольцо с выходом 5-19%.

Очистку продуктов реакции осуществляли вакуумной перегонкой или перекристаллизацией. Все полученные эфиры – твердые вещества. Состав и строение полученных соединений подтверждены методами масс-, ИК- и ЯМР ^1H – спектроскопии, элементарным анализом. Состав и строение побочных продуктов С-адамантилирования подтверждены масс-спектрометрией и встречным синтезом.

Кроме указанных выше фенолов, содержащих заместители различной приро-

ды, представлялось интересным изучение взаимодействия 1,3-ДГА с производными фенола, имеющими наряду с гидроксильной другую функциональную группу, проявляющую еще большие кислотные свойства, например, карбоксильную. В качестве объектов для исследования подобных взаимодействий были выбраны *o*-, *m*- и *p*-салициловые кислоты.

Взаимодействие салициловых кислот с 1,3-ДГА осуществлялось в осушенном диэтиловом эфире, при мольных соотношениях реагентов, равном 1: (2÷4) в атмосфере сухого, очищенного от кислорода азота:



Отметим, что указанные реакции идут исключительно по карбоксильной группе, не затрагивая фенольный гидроксил, что приводит к формированию сложноэфирной связи и получению адамантилсалицилатов с высокими (до 96%) выходами.

Таким образом, разработаны эффективные методы получения адамантилфениловых эфиров и их производных. Реакции протекают в мягких условиях, за продолжительное время без применения катализаторов и приводят к получению адамантилфениловых эфиров с высокими выходами. Кроме того, установлено, что введение в молекулу фенола дополнительной функциональной группы, проявляющей кислотные свойства, направление ре-

акции идет по пути образования сложных эфиров.

Список литературы

1. Мирян Н.И., Юрченко А.Г. Кириенко Е.И. // Укр. хим. журн. 1990. Т. 56. № 2. С. 183.
2. Морозов И.С., Петров В.И., Сергеева С.А. Фармакология адамантанов. – В.: Волгоградская мед. академия. 2001, - 320 с.
3. Соколенко В.А., Кузнецова Л.Н., Орловская Н.Ф. // Изв. АН. Серия химическая. 1996. № 2. С. 505.
4. Соколенко В.А., Свирская Н.М., Великов А.А., Сизова Н.В. // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. №2. С. 205.
5. Сорокина И.В., Крысин А.П., Хлебникова Т.Б., Кобрин В.С., Попова Л.Н.

- Аналит. обзор. СО РАН; ГПНТБ. Новосиб. ских соединений 1-адамтанолом //
Ин-т орган.химии. Новосибирск. 1997. ЖОрХ.- 2007.- Т.43.- Вып.4.-с.540-544.
68 с. (Сер. Экология. Вып. 46.). 7. Хайруллина В.Р., Кирлан С.А. и др. //
б. Степаков А.В., Молчанов А.П., Кос- Изв. АН. Серия химическая. 2006. № 8.
тиков Р.Р. Об алкилировании ароматиче- С. 1274.
-