

РЕАКЦИЯ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА С ТИОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

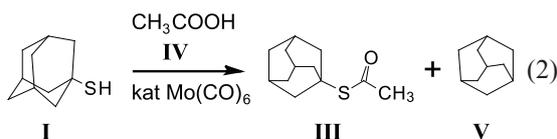
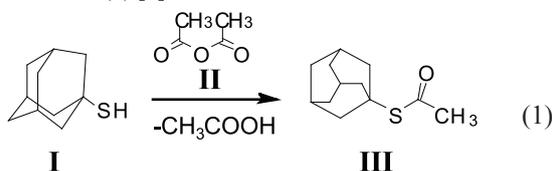
¹Бутов Г.М., ¹Иванкина О.М., ¹Митченко А.Е.,
²Мохов В.М., ³Зык Н.В.

¹Волжский политехнический институт, филиал
Волгоградского государственного технического
университета, Волжский,
e-mail: anastasia.mitchenko@yandex.ru;

²Волгоградский государственный технический
университет, Волгоград;

³Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Москва

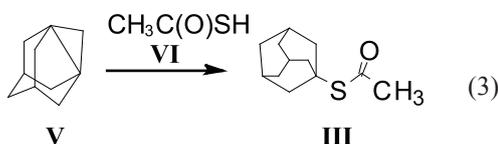
Серосодержащие производные адамантана являются перспективными соединениями для применения их в медицине и технике. Интересным, и в тоже время, малоизученным классом серосодержащих производных адамантана, является класс адамантиловых эфиров тиокарбонных кислот. Существующие методы их получения основаны на реакциях 1-адамантилтиола (I) с уксусным ангидридом (II) [1] или уксусной кислотой (2) [2]:



В первом случае реакция идет в среде (II) при температуре 95 °С в течение 3 часов. Выход продукта (III) не велик и составляет ~15%. Во втором – (I) взаимодействует в массе уксусной кислоты (IV) в присутствии катализатора Mo(CO)₆ при 115-120 °С в течение 3-3,5 часов. Выход продукта (III) – 58%. Кроме того, используемый в реакциях тиол I получают из 1-бромадамантана и тиомочевины с невысоким выходом (56%) [3], что в конечном итоге снижает общий выход продукта III.

Перспективным путем получения различных серосодержащих производных адамантана является использование 1,3-дегидроадамантана (ДГА). Ранее нами были изучены его реакции с меркаптанами [4], дисульфидами [5,6,7] и трисульфидами [8]. В данной работе впервые осуществлена реакция ДГА (V) с тиоуксусной кислотой (VI), которая существует в виде равновесной смеси тиол-[CH₃C(O)SH] и тион-[CH₃C(S)OH] уксусной кислот с преобладанием тиольной формы. Учитывая высокое сродство ДГА к протону, а также сильную кислотность тиоуксусной кислоты (pKa = 3,33) следовало ожидать легкость протекания данной реакции.

Установлено, что реакция ДГА с (VI) в диэтиловом эфире (3) протекает с высокой скоростью, большим выделением тепла и приводит к образованию тиоэфира (III):



Очистку продуктов реакции проводили перекристаллизацией из бензола, состав и строение подтверждены методом хромато-масс-спектрометрии, элементным анализом. Свойства (III) соответствуют литературным данным [2]. Масс-спектр (III) характеризуется наличием пика молекулярного иона с m/z 210 и пика адамантил-катиона [Ad]⁺ с m/z 135 (100%), а также очень слабого пика m/z 167. Также наблюдаются пики осколочных ионов адамантана (m/z 79, 93, 107).

Таким образом, разработан эффективный метод получения S-адамант-1-илового эфира тиоуксусной кислоты, позволяющий проводить процесс в более мягких условиях без применения катализатора и с достаточно высоким выходом (до 75%).

Экспериментальная часть

К раствору 0,4 г (0,005 моль) (VI) в 10 мл абсолютного ДЭЭ в атмосфере сухого азота при комнатной температуре дозируют раствор 0,64 г (0,0047 моль) свежезоженного (V) (молярное соотношение (VI): (V) = 1,1:1) в 10 мл абсолютного ДЭЭ. Реакционную массу выдерживают 2 часа при 35 °С. Далее эфир отгоняют, под вакуумом удаляют избыток (VI). Реакционную массу перекристаллизовывают из бензола. Выход (III) 0,76 г (75%). Внешний вид: желтоватые кристаллы, температура плавления 60-62 °С (литературные данные 60-61 °С, [2]), растворимы в бензоле, толуоле. Масс-спектр, m/z, (I, %): 210(7,5%) [M]⁺, 167(1%) [C₁₀H₁₅S]⁺, 135(100%) [C₁₀H₁₃]⁺, 107(15%) [C₈H₁₁]⁺, 93(30%) [C₈H₉]⁺, 79(30%) [C₆H₇]⁺. Вычислено: C₁₅H₁₈OS, %: C 67,92; H 8,49. Найдено, %: C 67,01; H 8,96.

Список литературы

1. Prachayasittikul S., Kokosa J., Bauer L., Fesik S. // J. Org. Chem. – v. 50. – № 7. – p. 997-1001.
2. Alper H., Blais C. // J. of the Chem. Soc. – 1980. – № 4. – P. 169-170.
3. Kofod H. // Org. Synth. Coll. – 1963. – Vol. 4. – P. 491.
4. Но Е.И., Бутов Г.М., Мохов В.М. // Журнал органической химии. – 1999. – т. 35. – №.1. – С. 154-155.
5. Бутов Г.М., Иванкина О.М., Иванов В.А., Мохов В.М., Зык Н.В. // Журнал общей химии. – 2012. – Т. 82, № 6. – С. 1049-1050.
6. Бутов Г.М., Мохов В.М., Цапкова Ю.В., Иванкина О.М., Зык Н.В., Антипин Р.Л., Гаврилова А.Ю. Пат. РФ 2448955. – 2012. – Бюл. № 12.
7. Бутов Г.М., Мохов В.М., Цапкова Ю.В., Иванкина О.М., Зык Н.В., Антипин Р.Л., Гаврилова А.Ю. Пат. РФ 2448956. – 2012. – Бюл. № 12.
8. Бутов Г.М., Иванкина О.М., Мохов В.М., Иванов В.А. // Успехи современного естествознания. – 2011. – № 9. – С. 97-99.

СИНТЕЗ ДИАДАМАНТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ДВУХАТОМНЫХ СПИРТОВ

¹Данилов Д.В., ¹Зубович Е.А., ¹Бурмистров В.В.,
¹Лысых Б.А., ¹Дьяконов С.В., ²Бутов Г.М.

¹Волгоградский государственный технический
университет, Волгоград,
e-mail: Danilov.Dmitry.vlz@yandex.ru;

²Волжский политехнический институт, филиал
Волгоградского государственного технического
университета, Волжский

Одним из актуальных направлений органической и супрамолекулярной химии является синтез и изучение свойств ротаксанов и псевдоротаксанов, содержащих адамантильный заместитель, а также комплексов с циклодекстринами [1].

Для «сборки» таких надмолекулярных структур одним из необходимых компонентов является гантелевидные молекулы, в качестве которых могут выступать дидиадантилсодержащие соединения типа Ad-X-Ad (где Ad- 1-адамантил, X- карбо- или гетероцепный спейсер).

В настоящей работе представлено исследование по синтезу дидиадантиловых эфиров двухатомных спиртов (этиленгликоля, бутандиола-1,4). Реакции