

РЕАКЦИЯ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА С ТИОУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

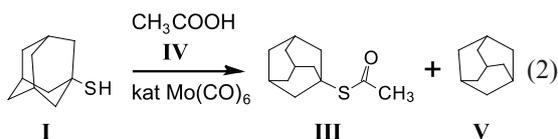
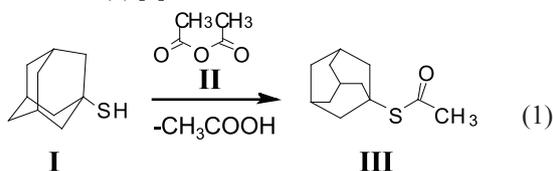
¹Бутов Г.М., ¹Иванкина О.М., ¹Митченко А.Е.,
²Мохов В.М., ³Зык Н.В.

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

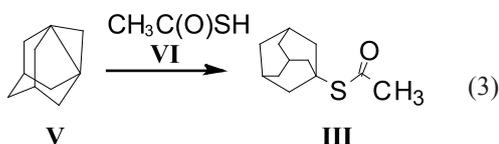
Серосодержащие производные адамантана являются перспективными соединениями для применения их в медицине и технике. Интересным, и в тоже время, малоизученным классом серосодержащих производных адамантана, является класс адамантиловых эфиров тиокарбонных кислот. Существующие методы их получения основаны 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%) [C₇H₉]⁺, 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

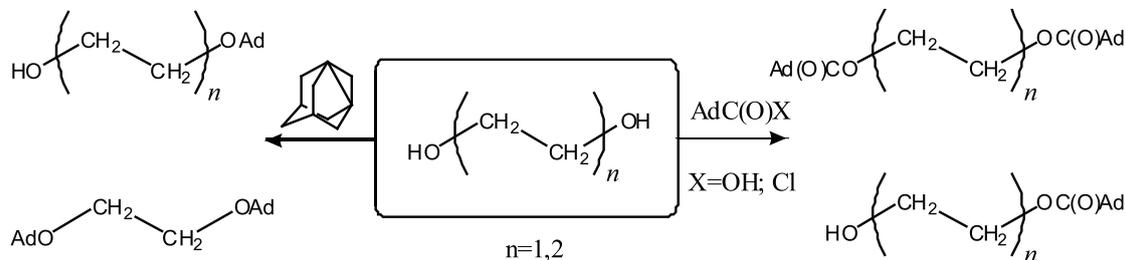
Одним из актуальных направлений органической и супрамолекулярной химии является синтез и изучение свойств ротаксанов и псевдоротаксанов, содержащих адамантильный заместитель, а также комплексов с циклодекстринами [1].

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

диадантилирования проводили как с применением традиционных методов адамантирования, так и с помощью малоизученных реакций напряженного мостикового пропеллана (1,3-дегидроадамтана), который хорошо зарекомендовал себя в реакциях с различными ОН-кислотами [2-4].

Для синтеза адамантоилпроизводных указанные диолы вводили во взаимодействие с адамантанкарбоновой



Реакции диолов с 1,3-ДГА проводили в диэтиловом эфире при температуре 30-35 °С при соотношении реагентов диол: 1,3-ДГА 1:2. Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ТСХ (пластины Silufol UV-254). Заметим, что наряду с целевыми дизамещенными производными в результате реакции были выделены и монозамещенные продукты.

Индивидуальность, состав и строение полученных соединений доказывали с помощью ТСХ, масс-спектрометрии и ЯМР ¹H-спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 12-03-33044).

Список литературы

1. Raymo F.M. and Stoddart J.F. Interlocked macromolecules // Chem. Rev. 1999. Vol. 99. P. 1643-1666.
2. Бутов Г.М., Мохов В.М., Паршин Г.Ю., Камнева Е.А. Известия Волгоградского государственного технического университета. 2011. Т. 2. № 8. С. 6-26.
3. Бутов Г.М., Пастухова Н.П., Камнева Е.А., Саад К.Р. // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, № 10. – С. 1658-1659.
4. Бутов Г.М., Мохов В.М., Камнева Е.А., Саад К.Р. Известия Волгоградского государственного технического университета. 2008. Т. 1. № 5. С. 39-41.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

1,3-ДЕГИДРОАДАМТАНА

С 7-ГИДРОКСИ-4-МЕТИЛКУМАРИНОМ

Евляшина Д.А., Данилов Д.В., Зубович Е.А., Бутов Г.М.

*Волжский политехнический институт, филиал
Волгоградского государственного технического
университета, Волжский, e-mail: darinka_09@mail.ru*

Гидроксилсодержащие соединения и их производные находят широкое применение в различных областях химии (полимерная, органическая, синтетическая, фармакологическая химия и др.). Во многих случаях именно наличие гидроксильной функции придает органическим соединениям желаемые свойства (например, антимикробное или противопаразитарное действие спиртов и фенолов) или делает возможным получение целевого продукта (например, синтез биополимеров и некоторых синтетических полимеров реакцией поликонденсации).

Однако в некоторых случаях наличие гидроксильной группы является нежелательным (например, придает значительные местнораздражающие свойства терапевтическим препаратам). Поэтому поиск новых методов модификации гидроксилсодержащих соединений является актуальным.

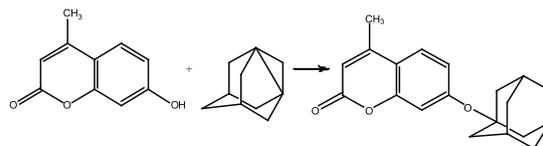
Одним из распространенных методов трансформации гидроксильной функции является ее алкилирование с помощью различных реагентов (алкилга-

кислотой или её хлорангидридом. Реакции проводили при соотношении реагирующих веществ диол:ацилирующий агент 1:2. В случае применения адамантанкарбоновой кислоты в качестве ацилирующего реагента взаимодействие проводили в присутствии каталитических количеств серной кислоты. Реакцию диолов с хлорангидридом проводили в присутствии акцептора выделяющегося хлороводорода – триэтиламина.

логениды, непредельные соединения, спирты, эфиры серной и сульфокислот), что приводит к получению простых или сложных эфиров. Однако, применение этих реагентов не всегда представляется возможным из-за присутствия в субстрате функциональных групп.

На наш взгляд, перспективным направлением такой модификации является алкилирование с помощью различных производных би- и трициклических систем, которые кроме нивелирования указанных нежелательных свойств придадут терапевтическим препаратам дополнительную липофильность, что во многих случаях является полезным.

Перспективным адамантилирующим агентом является представитель класса напряженных пропелланов – 1,3-дегидроадамтан (ДГА), который чрезвычайно реакционноспособен в реакциях с протоноподвижными соединениями. В литературе описаны способы адамантирования гидроксилсодержащих соединений с помощью 1,3-ДГА, таких как фенол и его производные, нафтол [1-3]. По аналогичной методике была проведена реакция адамантирования 7-гидрокси-4-метилкумарина, в котором наряду с фенольным фрагментом содержится остаток α-пирона:



Реакцию 1,3-ДГА с 7-гидрокси-4-метилкумарином осуществлялась при мольном соотношении реагентов 1:1 в осушенном инертном растворителе – диэтиловом эфире при температуре 30-35 °С в атмосфере сухого аргона, в течение 0,5 ч.

Анализ продуктов реакции методом хромато-масс-спектрологии показал, что основным направлением реакции является селективное О-алкилирование ДГА с образованием адамант-1-илового эфира с выходом до 95%. Особенностью этой реакции является отсутствие продуктов адамантирования ароматического кольца, в отличие от реакций с участием фенолов и нафтолов [1,3]. Состав и строение полученных продуктов были подтверждены методами ЯМР ¹H-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

Список литературы

1. Бутов Г.М., Камнева Е.А., Саад К.Р. // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84, вып. 4. – С. 695-696.
2. Бутов Г.М., Саад К.Р., Камнева Е.А., Пастухова Н.П. // Современные наукоемкие технологии – 2010. – № 8. – С. 35-38.