

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,3-ДИГАЛОГЕНАДАМАНТАНОВ С АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ¹

© 2023 г. Е. А. Ивлева*, Е. В. Симатова, В. В. Клепиков,
Ю. Э. Хатмуллина, Ю. Н. Климочкин

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»,
Россия, 443100 Самара, ул. Молодогвардейская, 244

*e-mail: ivleva.ea@samgtu.ru

Поступила в редакцию 18.08.2022 г.

После доработки 24.08.2022 г.

Принята к публикации 26.08.2022 г.

При взаимодействии 1,3-дибромпроизводных адамантанового ряда с дымящей азотной кислотой получены смеси продуктов 2-оксаадамантановой структуры. В аналогичных превращениях из 1,3-диодпроизводных адамантанового ряда выделены только соответствующие 1,3-динитроксиадамантаны. Разработан препаративный метод синтеза 5,7-диметил-3-бромметил-1-гидрокси-2-оксаадамантан-1-ола из 5,7-диметил-1,3-дибромадамантана. За счет наличия нескольких функциональных групп полученные соединения могут быть использованы в качестве исходных субстратов в синтезе веществ с широким спектром биологической активности.

Ключевые слова: 2-оксаадамантан, дымящая азотная кислота, 1,3-дигалогенадамантаны

DOI: 10.31857/S0514749223030072, **EDN:** SWJWDY

ВВЕДЕНИЕ

Соединения каркасной структуры являются предметом непрерывных исследований на протяжении многих лет, что обусловлено уникальностью геометрического строения и практической значимостью их функциональных производных [1–6]. Одними из наиболее синтетически доступных полифункциональных производных адамантана являются 1,3-дигалогенпроизводные. 1,3-Дибромадамантан используется в качестве исходного субстрата при получении биологически активных веществ [7–10] и соединений с комплексом ценных свойств: полимерных материалов [11–16], металлоорганических каркасов [17–19]. Его используют в качестве алкилирующего агента в реакциях с ароматическими субстратами [20, 21], в синтезе эфиров алкилбороновых кислот [22–24] и других полифункциональных производных [25–

31]. Известны превращения 1,3-дибромадамантана, протекающие с изменением геометрии каркаса [32–38]. Синтетический потенциал остальных 1,3-дигалогенадамантанов изучен меньше [38–44].

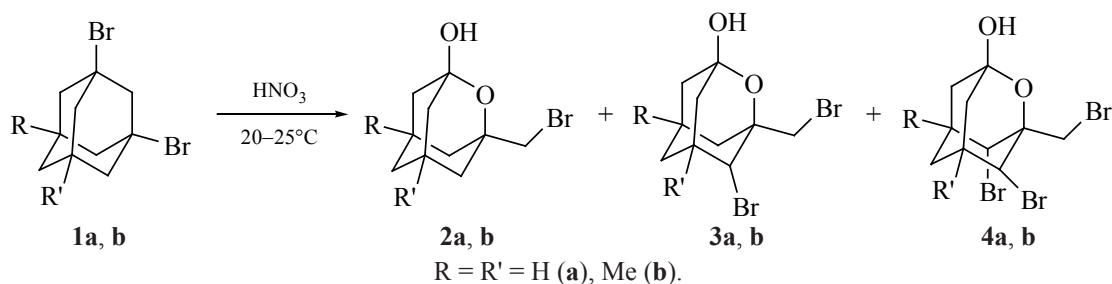
В реакциях 1,3-дибром- и 1,3-дихлорадамантана с дымящей азотной кислотой в присутствии уксусного ангидрида происходит нитролиз с образованием соответствующих галогеннитратов и 1,3-динитроксипроизводных [45, 46]. Ранее мы установили, что в 1,3-дихлорадамантаны реагируют с дымящей азотной кислотой с образованием соединений 2-оксаадамантановой структуры [47]. С целью расширения субстратного ряда в настоящей работе мы представляем исследование превращений 1,3-дибром- и 1,3-диiodадамантанов под действием дымящей азотной кислоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве исходных соединений использовали дибромиды **1a–c** и диiodпроизводные **5a, b**. Реакции проводили в избытке дымящей азотной

¹ Статья посвящается юбилею главного редактора журнала академика РАН И.П. Белецкой.

Схема 1



кислоты при комнатной температуре. Как и в случае 1,3-дихлорадамантанов, в результате реакции субстратов **1a–c** образовывались смеси продуктов 2-оксаадамантановой структуры (схемы 1, 2). Контроль за ходом реакций осуществляли с помощью ГЖХ.

Реакция 1,3-дибромадамантана (**1a**) с дымящей HNO_3 протекает быстро: уже через 2 мин, согласно анализу ГЖХ, происходит образование смеси веществ **2a**, **3a** и **4a**, содержание которых составляет 67.6, 21.7 и 10.7% соответственно (схема 1). Перекристаллизацией из гексана выделили лишь смесь монобромида **2a** и дибромида **3a** 2-оксаадамантановой структуры в соотношении 4:1. Поэтому полученную смесь продуктов **2a**, **3a** и **4a** разделяли флэш-хроматографией. В индивидуальном виде удалось выделить только 3-бромметил-2-оксаадамантан-1-ол (**2a**). Дибром- и трибромпроизводные **3a** и **4a** после разделения выделены в виде смеси в соотношении 9:1.

Реакцию 5,7-диметил-1,3-дибромадамантана (**1b**) проводили аналогично субстрату **1a** в течение 15 мин. Содержание продуктов **2b**, **3b** и **4b** по данным ГЖХ составило 80.2, 18.9 и 0.9% соответственно (схема 1). Выделение продуктов осуществляли и перекристаллизацией, и разделением смеси флэш-хроматографией. Перекристаллизацию смеси продуктов **2b**, **3b** и **4b** осуществляли из гексана с точно подобранным количеством рас-

творителя. Данный способ позволяет получать 5,7-диметил-3-бромметил-1-гидрокси-2-оксаадамантан-1-ол (**2b**) с выходом 60%. При разделении смеси флэш-хроматографией были выделены монобромид **2b** и дибромид **3b** с выходами 36 и 11% соответственно.

В аналогичных условиях проводили реакцию 5-метил-1,3-дибромадамантана (**1c**) с дымящей азотной кислотой (схема 2). Время реакции составило 30 мин. В отличие от субстратов **1a, b** в данной реакции происходит образование изомерных дибромпроизводных 2-оксаадамантановой структуры **3c** и **3c***. Содержание продуктов **2c**, **3c** и **3c*** составило 78.0, 9.8 и 12.2% по данным ГЖХ. 5-Метил-3-бромметил-2-оксаадамантан-1-ол (**2c**) выделили в индивидуальном виде с выходом 41% перекристаллизацией полученной смеси из гексана.

В спектрах ЯМР ^1H монобромидов 2-оксаадамантановой структуры **2a–c** протоны OH-группы проявляются в виде синглета в области 2.70–3.10 м.д., протоны бромметильной группы – при 3.30–3.45 м.д. в виде синглета. В спектрах ЯМР ^{13}C соединений **2a–c** сигналы четвертичного атома углерода, связанного с OH-группой, проявляются при 96.0 м.д.

В спектре ЯМР ^1H дибромида **3b** сигнал метинового протона, связанного с атомом брома, прояв-

Схема 2

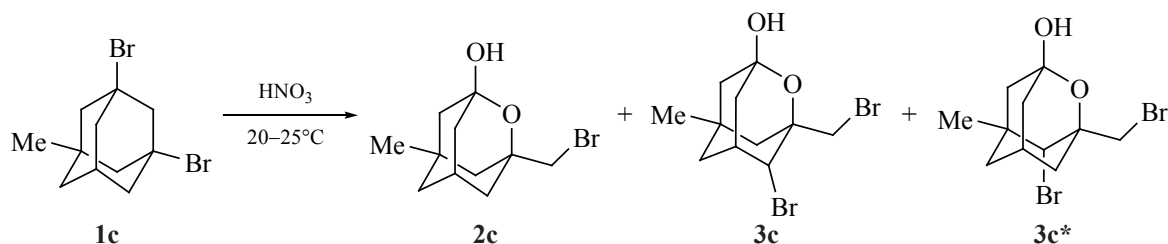
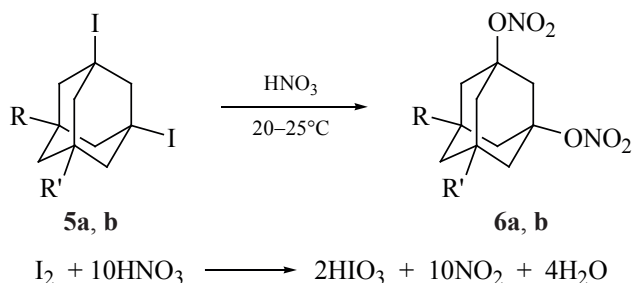


Схема 3



ляется в виде синглета при 4.14 м.д. Атомы водорода бромметильной группы проявляются в виде двух дублетов при 3.48 и 3.68 м.д. с КССВ 11.0 Гц. В спектре ЯМР ^{13}C продукта **3b** сигнал третичного атома С, связанного с атомом брома, проявляется при 63.3 м.д., а сигнал четвертичного атома углерода, связанного с ОН-группой, при 95.9 м.д.

В аналогичных условиях проводили реакции 1,3-дииодпроизводных **5a, b** с дымящей азотной кислотой, в результате которых были выделены только соответствующие 1,3-динитроксипроизводные **6a, b** с высокими выходами (схема 3). Продуктов 2-оксаадамантановой структуры обнаружено не было.

Предполагаемый механизм образования соединений 2-оксаадамантановой структуры из 1,3-дигалогенпроизводных адамантана описан в статье [47] на примере 5,7-диметил-1,3-дихлорадамантана. Синтез 3-галогенметил-2-оксаадамантан-1-олов включает ряд промежуточных превращений: нитролиз исходных дигалогенпроизводных с образованием соответствующих нитроксипроизводных, которые затем претерпевают структурные трансформации каркаса, включающие фрагментацию Гроба и трансаннулярные циклизации. На этой же стадии происходит высвобождение молекулярного галогена, участвующего в образовании соответствующего 3-галогенметил-2-оксаадамантан-1-ола. Мы предполагаем, что в ходе реакции субстратов **5a, b** с дымящей азотной кислотой протекают аналогичные превращения, однако высвободившийся молекулярный йод быстро окисляется до HIO_3 , что не приводит к соединениям 2-оксаадамантанового ряда (схема 3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировались на спектрометре Shimadzu IR Affinity-1 (Япония). Спектры ЯМР

^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре JEOL NMR-ECX400 (Япония) (400, 100 МГц, соответственно), внутренний стандарт ТМС. Химические сдвиги сигналов определены в шкале δ м.д. Масс-спектры зарегистрированы на спектрометре Finnigan Trace DSQ (США) с энергией ионизирующих электронов 70 эВ. Изучение количественного состава смесей проводили на газовом хроматографе «Thermo Scientific Focus GC» (США). Кварцевая колонка DB-5: 30 м×0.32 мм. Температура колонки 80°C до 340°C (скорость нагрева 20°C/мин). Температура испарителя 250°C. Газ-носитель – гелий. Флэш-хроматографию проводили на приборе BUCHI Reveleris X2 (Швейцария), адсорбент – силикагель (25–40 мкм, 12 г), скорость потока МФ 20 мл/мин.

Температуры плавления определены капиллярным методом на приборе МРМ-Н2 90-264V/АС (Германия), не корректировались. Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе EuroVector 3000 EA (Италия) с использованием в качестве стандарта L-цистина. Чистота соединений $\geq 96.0\%$. 1,3-Дибромадамантан (**1a**), 1,3-дииодадамантан (**5a**) взяты из коллекции реактивов кафедр органической химии СамГТУ. 5,7-Диметил-1,3-дибромадамантан (**1b**) получали из 3,5-диметил-1-бромадамантана по методике [44].

Синтез исходных соединений. 5-Метил-1,3-дибромадамантан (1c). К 15 мл (0.29 моль) брома при охлаждении и перемешивании добавляли 0.33 г (0.006 моль) железных опилок. Затем порциями вносили 5 г (0.033 моль) 1-метиладамантана в течение 1 ч. Смесь выдерживали при перемешивании при комнатной температуре в течение 2 ч и выливали на измельченный лед. При перемешивании добавляли 10%-ный раствор сульфита натрия до обесцвечивания. Продукт экстрагировали 50 мл CCl_4 , экстракт промывали 10%-ным раствором

гидрокарбоната натрия и сушили над безводным сульфатом натрия. Растворитель упаривали на вакуумном ротормном испарителе. Остаток очищали перекристаллизацией из метанола. Выход 7.1 г (69%), бесцветные кристаллы, т.пл. 66–67°C (62°C [48]). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.90 с (3H, CH_3), 1.44–1.46 м (2H, CH_{Ad}), 2.04 с (4H, CH_{Ad}), 2.15–2.30 м (5H, CH_{Ad}), 2.72–2.81 м (2H, CH_{Ad}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 29.3 (CH_3), 34.9 (CH), 38.7 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 40.7 (CH_2), 46.3 (CH_2), 53.9 (CH_2), 58.3 (CH_2), 62.0 ($\text{C}_{\text{четв}}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 306 (<1) $[M]^+$, 229 (18), 227 (34), 147 (48), 119 (20), 107 (34), 105 (58), 91 (100), 77 (46), 65 (36).

5,7-Диметил-1,3-диноадамантан (5b). Смесь 3 г (0.015 моль) 5,7-диметиладамантан-1,3-диола, 25 мл толуола, 0.285 г (0.009 моль) красного фосфора и 4.65 г (0.018 моль) молекулярного йода нагревали при интенсивном перемешивании до 80°C и выдерживали при заданной температуре 5 ч. Реакцию проводили в атмосфере аргона. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и промывали 10%-ным раствором сульфата натрия. Органический слой отделяли, из водного слоя дополнительно экстрагировали хлористым метиленом (5×20 мл). Объединенные органические фракции сушили над сульфатом натрия. Растворитель упаривали на вакуумном ротормном испарителе. Остаток перекристаллизовывали из CCl_4 . Выход: 3.1 г (48%), бесцветные кристаллы, т.пл. 103.5–105°C (102–103.2°C [49]). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2943, 2895, 2862, 694. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.84 с (6H, CH_3), 1.34 с (2H, CH_{Ad}), 2.25 с (8H, CH_{Ad}), 3.10 с (2H, CH_{Ad}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 29.0 (CH_3), 39.9 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 43.6 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 48.0 (CH_2), 56.1 (CH_2), 62.7 (CH_2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 291 (4), 290 (18), 289 (17), 161 (28), 119 (48), 107 (54), 105 (62), 91 (100), 77 (57), 55 (50).

Взаимодействие 1a с дымящей азотной кислотой. К раствору 0.5 г (1.7 ммоль) 1,3-дибромадамантана (1a) в 0.5 мл хлористого метилена в течение 5 мин при перемешивании при комнатной температуре добавляли 1.65 мл (0.04 моль) дымящей азотной кислоты. Реакционную смесь выдерживали в течение 2 мин, выливали на измельченный лед и экстрагировали хлористым метиленом

(4×10 мл). Объединенные органические экстракты последовательно промывали раствором бисульфита натрия (2×10 мл), 10%-ным водным раствором NaOH (1×10 мл) и водой. После этого экстракты сушили над Na_2SO_4 , растворитель упаривали в вакууме. По данным ГЖХ содержание продуктов составило: (2a) – 67.6%; (3a) – 22.7%; (4a) – 10.7%. Полученную смесь разделяли на флэш-хроматографе с применением градиентного элюирования в системе хлористый метилен-этанол (7 мин: 0% этанола; 8 мин: 0→8% этанола), скорость потока МФ 20 мл/мин. После разделения были получены следующие соединения.

3-Бромметил-2-оксаадамантанол-1 (2a). Выход 0.09 г (22%). Бесцветные кристаллы, т.пл. 132.0–134.0°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3373, 2929, 2906, 2852. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.09–1.54 м (12H, CH_{Ad}), 2.70 с (1H, OH), 3.45 с (2H, CH_2Br). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 30.4 (CH), 41.6 (CH_2), 43.1 (CH_2), 46.8 (CH_2), 48.7 (CH_2Br), 76.3 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 96.1 ($\text{C}_{\text{четв}}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 248 (5) $[M + 2]^+$, 246 (6) $[M]^+$, 168 (12), 167 (100), 166 (46), 125 (14), 121 (25), 107 (49). Найдено, %: C 48.72; H 6.01 $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BrO}_2$. Вычислено, %: C 48.60; H 6.12.

Смесь анти-3-бромметил-4-бром-2-оксаадамантанола-1 (3a), анти,анти-3-бромметил-4,10-дибром-2-оксаадамантанола-1 (4a). Соотношение продуктов 3a и 4a по данным ГЖХ составляет 9:1. Масс-спектр 3a, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 328 (7) $[M + 4]^+$, 326 (9) $[M + 2]^+$, 324 (4) $[M]^+$, 245 (56), 247 (60), 165 (72), 121 (28), 119 (73), 105 (100). Масс-спектр 4a, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 408 (4) $[M + 6]^+$, 406 (10) $[M + 4]^+$, 404 (8) $[M + 2]^+$, 402 (4) $[M]^+$, 323 (20), 324 (24), 325 (15), 327 (14), 245 (51), 185 (30), 183 (39), 163 (84), 135 (30), 121 (70), 117 (100), 103 (54).

Взаимодействие 1b с дымящей азотной кислотой. К раствору 0.5 г (1.5 ммоль) 5,7-диметил-1,3-дибромадамантана (1b) в 0.5 мл хлористого метилена в течение 2 мин при перемешивании при комнатной температуре добавляли 1.5 мл (0.036 моль) дымящей азотной кислоты. Реакционную смесь выдерживали в течение 15 мин и выливали на измельченный лед. Затем экстрагировали хлористым метиленом (4×10 мл), экстракт промывали раствором бисульфита натрия (2×10 мл), а затем 10%-ным водным раствором

NaOH (1×10 мл). После этого экстракт сушили над Na₂SO₄, растворитель упаривали в вакууме. По данным ГЖХ содержание продуктов составило: (**2b**) – 80.2%; (**3b**) – 18.9%; (**4b**) – 0.9%. Полученную смесь разделяли на флэш-хроматографе с применением градиентного элюирования в системе хлористый метилен–этанол (5 мин: 0% этанола; 4 мин: 0→5% этанола; 3 мин: 4→16% этанола), скорость потока МФ 20 мл/мин. После разделения были получены следующие соединения.

3-Бромметил-5,7-диметил-2-оксаадамantanол-1 (2b). Выход 0.15 г (36%), т.пл. 97.5–99.5°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3427, 2943, 2920, 2862, 2843. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 0.96 с (6H, 2CH₃), 1.18–1.47 м (10H, CH_{Ad}), 2.74 с (1H, OH), 3.34 с (2H, CH₂Cl). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 29.1 (CH₃), 33.4 (C_{четв}), 41.1 (CH₂), 43.6 (CH₂), 47.0 (CH₂), 48.3 (CH₂Br), 76.4 (C_{четв}), 96.0 (C_{четв}). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 276 (11) [$M + 2$]⁺, 274 (12) [M]⁺, 196 (14), 195 (100), 194 (34), 138 (34), 135 (20). Найдено, %: C 52.29; H 6.83 C₁₂H₁₉BrO₂. Вычислено, %: C 52.38; H 6.96.

анти-3-Бромметил-4-бром-5,7-диметил-2-оксаадамantanол-1 (3b). Выход 0.07 г (11%), т.пл. 94.5–96.6°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3444, 2943, 2920, 2864, 2843. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.00 с (3H, CH₃), 1.06 с (3H, CH₃), 1.25–1.95 м (8H, CH_{Ad}), 3.48 д (1H, CH₂Br, ²J 11.0 Гц), 3.68 д (1H, CH₂Br, ²J 11.0 Гц), 4.14 с (1H, CHBr). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 28.6 (CH₃), 28.7 (CH₃), 38.2 (CH₂), 40.6 (CH₂), 42.6 (CH₂), 46.8 (CH₂), 48.6 (CH₂), 63.3 (CHBr), 75.5 (C_{четв}), 95.9 (C_{четв}). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 356 (16) [$M + 4$]⁺, 354 (33) [$M + 2$]⁺, 352 (18) [M]⁺, 337 (5), 339 (8), 341 (4), 273 (100), 275 (82). Найдено, %: C 40.64; H 5.02 C₁₂H₁₈Br₂O₂. Вычислено, %: C 40.71; H 5.12.

3-Бромметил-5,7-диметил-2-оксаадамantanол-1 (2b). К раствору 3 г (9.3 ммоль) 5,7-диметил-1,3-дибромадамantanа (**1b**) в 3 мл хлористого метилена в течение 10 мин при перемешивании при комнатной температуре добавляли 9 мл (0.22 моль) дымящей азотной кислоты. Реакционную смесь выдерживали в течение 15 мин и выливали на измельченный лед. Затем экстрагировали хлористым метиленом (4×20 мл), экстракт промывали раствором бисульфита натрия (2×20 мл), а затем 10%-ным водным раствором

NaOH (1×20 мл). После этого экстракт сушили над Na₂SO₄, растворитель упаривали в вакууме. Остаток перекристаллизовывали из 7 мл гексана. Выпавший осадок отфильтровывали, маточный раствор упаривали и еще раз перекристаллизовывали из 8 мл гексана. Выход соединения **2b** 1.54 г (60%), бесцветные кристаллы, т.пл. 98.0–99.5°C. Спектральные характеристики идентичны вышеописанным.

3-Бромметил-5-метил-2-оксаадамantanол-1 (2c). К раствору 2 г (6.5 ммоль) 5-метил-1,3-дибромадамantanа (**1c**) в 6 мл хлористого метилена в течение 10 мин при перемешивании при комнатной температуре по каплям добавляли 7 мл (0.17 моль) азотной кислоты. Реакционную смесь выдерживали в течение 30 мин и выливали на измельченный лед. Затем экстрагировали хлористым метиленом (4×20 мл), экстракт промывали раствором бисульфита натрия (2×20 мл), а затем 10%-ным водным раствором NaOH (1×20 мл). После этого экстракт сушили над Na₂SO₄, растворитель упаривали в вакууме. Остаток перекристаллизовывали из 15 мл гексана. Выход 0.7 г (41%), бесцветные кристаллы, т.пл. 81–83.5°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3423, 2943, 2910, 2862, 2843. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 0.94 с (3H, CH₃), 1.34–1.53 м (7H, CH_{Ad}), 1.65–1.72 м (3H, CH_{Ad}), 2.32–2.38 м (1H, CH_{Ad}), 3.10 уш. с (1H, OH), 3.31 с (2H, CH₂Br). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 29.4 (CH), 29.5 (CH₃), 33.1 (C_{четв}), 36.7 (CH₂), 40.2 (CH₂), 40.9 (CH₂), 41.3 (CH₂), 44.1 (CH₂), 47.7 (CH₂), 75.4 (C_{четв}), 96.1 (C_{четв}). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 262 (10) [$M + 2$]⁺, 262 (12) [M]⁺, 181 (100), 163 (16), 135 (14), 121 (32), 93 (14). Найдено, %: C 50.50; H 6.47. C₁₁H₁₇BrO₂. Вычислено, %: C 50.59; H 6.56.

Взаимодействие 1,3-диноадамantanов 5a, b с дымящей азотной кислотой. К дымящей азотной кислоте при перемешивании по каплям добавляли субстрат **5a, b** при комнатной температуре. Реакционную смесь выдерживали в течение 30 мин и выливали на измельченный лед. Продукт экстрагировали хлористым метиленом (3×5 мл). Объединенные органические экстракты промывали 10%-ным раствором гидрокарбоната натрия и сушили над безводным сульфатом натрия. Растворитель упаривали на вакуумном роторном испарителе. Остаток очищали перекристаллизацией.

1,3-Динитроксиадамантан (6a). Получен из 0.5 г (1.3 ммоль) 1,3-дииодадамантана (**5a**) и 1.23 мл (0.0296 моль) дымящей азотной кислоты. Выход 0.26 г (79%), бесцветные кристаллы, т.пл. 113–115°C (114–115°C [50]).

5,7-Диметил-1,3-динитроксиадамантан (6b). Получен из 0.5 г (1.2 ммоль) 1,3-дииодадамантана (**5b**) и 1.15 мл (0.0267 моль) дымящей азотной кислоты. Выход 0.31 г (92%), бесцветные кристаллы, т.пл. 43–45°C (43–45°C [51]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расширен ряд исходных субстратов для получения соединений 2-оксаадамантановой структуры и показаны ограничения метода. Синтез 3-бромметил-2-оксаадамантан-1-олов протекает через стадии нитролиза исходных 1,3-дибромпроизводных адамантана с образованием соответствующих нитроксипроизводных, которые затем претерпевают структурные трансформации каркаса, включающие фрагментацию Гроба и трансаннулярные циклизации. В случае 1,3-дииодадамантанов за счет окисления высвободившегося молекулярного йода дымящей азотной кислотой протекания дальнейших структурных трансформаций до 2-оксаадамантанового каркаса не происходит.

За счет наличия в структурах синтезированных соединений ОН- и бромметильной группы открывается возможность их использования в качестве молекулярной платформы для получения новых функциональных производных 2-оксаадамантановой структуры.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием научного оборудования центра коллективного пользования СамГТУ «Исследование физико-химических свойств веществ и материалов».

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Синтез соединений выполнен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00869). Исследование спектральных характеристик выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSE-2023-0003) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ивлева Елена Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5778-860X>

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stockdale T. P., Williams C. M. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 7737–7763. doi 10.1039/c4cs00477a
2. Ширяев В.А., Климочкин Ю.Н. *ХГС.* **2020**, 56, 626–635. [Shiryaev V.A., Klimochkin Y.N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2020**, 56, 626–635.] doi 10.1007/s10593-020-02712-6
3. Климочкин Ю.Н., Ширяев В.А., Леонова М.В. *Изв. АН. Сер. хим.* **2015**, 64, 1473–1496. [Klimochkin Y.N., Shiryaev V.A., Leonova M.V. *Russ. Chem. Bull.* **2015**, 64, 1473–1496.] doi 10.1007/s11172-015-1035-y
4. Nasrallah H., Hierso J.-C. *Chem. Mater.* **2019**, 31, 619–642. doi 10.1021/acs.chemmater.8b04508
5. Harrison K.W., Rosenkoetter K.E., Harvey B.G. *Energy Fuels.* **2018**, 32, 7786–7791. doi 10.1021/acs.energyfuels.8b00792
6. Kovalenko A., Yumusak C., Heinrichova P., Stritesky S., Fekete L., Vala M., Weiter M., Serdar Sariciftci N., Krajcovic J. *J. Mater. Chem. C.* **2017**, 5, 4716–4723. doi 10.1039/C6TC05076J
7. Liu Z., Yang S., Jin X., Zhang G., Guo B., Chen H., Yu P., Sun Y., Zhang Z., Wang Y. *Med. Chem. Commun.* **2017**, 8, 135–147. doi 10.1039/c6md00509h
8. Sosonyuk S.E., Peshich A., Tutushkina A.V., Khlevin D.A., Lozinskaya N.A., Gracheva Y.A., Glazunova V.A., Osolodkin D.I., Semenova M.N., Semenov V.V., Palyulin V.A., Proskurnina M.V., Shtila A.A., Zefirov N.S. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, 17, 2792–2797. doi 10.1039/c8ob02915f
9. Mezeiova E., Korabecny J., Sepsova V., Hrabanova M., Jost P., Muckova L., Kucera T., Dolezal R., Misik J., Spilovska K., Pham N. L., Pokrievkova L., Roh J., Jun D., Soukup O., Kaping D., Kuca K. *Molecules.* **2017**, 22, 1265–1283. doi 10.3390/molecules22081265
10. Momose T., Muraoka O. *Chem. Pharm. Bull.* **1978**, 26, 288–295. doi 10.1248/cpb.26.288
11. Tsai C.W., Wu K.H., Yang C.C., Wang G.P. *React. Funct. Polym.* **2015**, 91–92, 11–18. doi 10.1016/j.reactfunctpolym.2015.04.002

12. Zhu X., Shao B., Vanden Bout D.A., Plunkett K.N. *Macromolecules*. **2016**, *49*, 3838–3844. doi 10.1021/acs.macromol.6b00067
13. Galukhin A., Nosov R., Taimova G., Nikolaev I., Islamov D., Vyazovkin S. *React. Funct. Polym.* **2021**, *165*, 104956. doi 10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104956
14. Galukhin A., Nosov R., Nikolaev I., Kachmarzhi A., Aleshin R., Islamov D., Vyazovkin S. *Thermochim. Acta*. **2022**, *710*, 179177. doi 10.1016/j.tca.2022.179177
15. Inomata S., Matsuoka S., Sakai S., Tajima H., Ishizone T. *Macromolecules*. **2012**, *45*, 4184–4195. doi 10.1021/ma300395s
16. Inomata S., Harada Y., Nakamura Y., Uehara Y., Ishizone T. *Polymer Chem.* **2013**, *51*, 4111–4124. doi 10.1002/pola.26820
17. Degtyarenko A.S., Handke M., Kgdmer K.W., Liu S.-X., Decurtins S., Rusanov E.B., Thompson L.K., Krautscheid H., Domasevitch K.V. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 8530–8542. doi 10.1039/c4dt00174e
18. Houlihan J.C.C., Moratti S.C., Hanton L.R. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 12009–12017. doi 10.1039/D0DT02437F
19. Zhang D., Ronson T.K., Güryel S., Thoburn J.D., Wales D.J., Nitschke J.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14534–14538. doi 10.1021/jacs.9b07307
20. Wrona-Piotrowicz A., Makal A., Zakrzewski J. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 11134–11139. doi 10.1021/acs.joc.0c01060
21. Шокова Э.А., Ковалев В.В. *ЖОрХ.* **2021**, *57*, 994–1005. [Shokova E.A., Kovalev V.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, *57*, 1089–1097.] doi 10.1134/S1070428021070095
22. Bose S.K., Fucke K., Liu L., Steel P.G., Marder T.B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1799–1803. doi 10.1002/anie.201308855
23. Bose S.K., Brand S., Omoregie H.O., Haehnel M., Maier J., Bringmann G., Marder T.B. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 8332–8335. doi 10.1021/acscatal.6b02918
24. Wang B., Peng P., Ma W., Liu Z., Huang C., Cao Y., Hu P., Qi X., Lu Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 12985–12991. doi 10.1021/jacs.1c06473
25. Mlinarić-Majerski K., Kragol G. *Tetrahedron*. **2001**, *57*, 449–457. doi 10.1016/S0040-4020(00)01013-9
26. Duddeck H., Elgamal M.H.A., Hanna A.G. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1986**, *28*, 307–314.
27. Тужииков О.И., Малютина И.В., Юрченко Р.И., Кудрявцев А.А. *ЖОХ.* **1991**, *61*, 927–928. [Tuzhikov O.I., Malyutina I.V., Yurchenko R.I., Kudryavtsev A.A. *J. Gen. Chem. USSR*. **1991**, *61*, 1021–1022.]
28. Pai Y.-M., Wanek E., Weber W. P. *J. Organometal. Chem.* **1984**, *270*, 271–276. doi 10.1016/0022-328X(84)80373-3
29. Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Савельев Е.Н., Потаенкова Е.А., Вострикова О.В., Тараканов Д.П., Наход М.А. *ЖОХ.* **2017**, *87*, 1942–1946. [Novakov I.A., Orlinson B.S., Savel'ev E.N., Potaenkova E.A., Vostrikova O.V., Tarakanov D.P., Nakhod M.A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2017**, *87*, 2762–2765.] doi 10.1134/S1070363217120027
30. Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А., Маякова Ю.Ю. *ЖОрХ.* **2018**, *54*, 1710–1712. [Khusnutdinov R.I., Shchadneva N.A., Mayakova Y.Y. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 1728–1730.] doi 10.1134/S1070428018110180
31. Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А., Мухаметшина Л.Ф., Джемилев У.М. *ЖОрХ.* **2009**, *45*, 1152–1156. [Khusnutdinov R.I., Shchadneva N.A., Mukhametshina L.F., Dzhemilev U. M. *Russ. J. Org. Chem.* **2009**, *45*, 1137–1142.] doi 10.1134/S1070428009080041
32. Ioannou S., Nicolaides A.V. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 6938–6940. doi 10.1016/j.tetlet.2009.08.108
33. Скоморохов М.Ю., Климочкин Ю.Н. *ЖОрХ.* **2011**, *47*, 1775–1779. [Skomorokhov M.Yu., Klimochkin Yu.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, *47*, 1811–1816.] doi 10.1134/S1070428011120062
34. Denmark S.E., Henke B.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2177–2194. doi 10.1021/ja00006a042
35. Скоморохов М.Ю., Климочкин Ю.Н. *ЖОрХ.* **2001**, *37*, 1096–1097. [Skomorokhov M.Yu., Klimochkin Yu.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, *37*, 1050–1051.] doi 10.1023/A:1012403322523
36. Matsuoka S., Ogiwara N., Ishizone T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8708–8709. doi 10.1021/ja062157i
37. Mueller A.M., Chen P. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4581–4586. doi 10.1021/jo971814+
38. Inomata S., Harada Y., Nakamura Y., Nakamura T., Ishizone T. *Synthesis*. **2013**, *45*, 3332–3340. doi 10.1055/s-0033-1338554
39. Lukach A.E., Santiago A.N., Rossi R.A. *J. Phys. Org. Chem.* **1994**, *7*, 610–614. doi 10.1002/poc.610071104
40. Kawamoto T., Fukuyama T., Ryu I. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 875–877. doi 10.1021/ja210585n
41. Adcock W., Clark C.I. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7341–7349. doi 10.1021/jo00078a009
42. Argueello J.E., Penenory A.B. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2362–2368. doi 10.1021/jo026518y
43. Ghorai S.K., Jin M., Hatakeyama T., Nakamura M. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1066–1069. doi 10.1021/ol2031729

44. Jirgensons A., Kauss V., Mishnev A.F., Kalvinsh I. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* **1999**, 3527–3530. doi 10.1039/A904394B
45. Климошкин Ю.Н., Ивлева Е.А., Моисеев И.К. *ЖОрХ.* **2020**, 56, 1353–1362. [Klimochkin Yu.N., Ivleva E.A., Moiseev I.K. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, 56, 1532–1539.] doi 10.1134/S1070428020090055
46. Климошкин Ю.Н., Ивлева Е.А., Скоморохов М.Ю. *ЖОрХ.* **2020**, 56, 1344–1352. [Klimochkin Yu.N., Ivleva E.A., Skomorokhov M. Yu. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, 56, 1525–1531.] doi 10.1134/S1070428020090043
47. Ивлева Е.А., Клепиков В.В., Хатмуллина Ю.Э., Рыбаков В.Б., Климошкин Ю.Н. *ЖОрХ.* **2022**, 58, 51–60. [Ivleva E.A., Klepikov V.V., Khatmullina Yu.E., Rybakov V.B., Klimochkin Yu.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2022**, 58, 38–46.] doi 10.1134/S1070428022010043
48. Molle G., Dubois J.E., Bauer P. *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 2428–2433. doi 10.1139/v87-405
49. Pincock R.E., Schmidt J., Scott W.B., Torupka E.J. *Can. J. Chem.* **1972**, 50, 3958–3964. doi 10.1139/v72-627
50. Моисеев И.К., Климошкин Ю.Н., Земцова М.Н., Трахтенберг П.Л. *ЖОрХ.* **1984**, 20, 1435–1438.
51. Моисеев И.К., Багрий Е.И., Климошкин Ю.Н., Долгополова Т.Н., Трахтенберг П.Л., Земцова М.Н. *Изв. АН. СССР. Сер. хим.* **1985**, 9, 2141–2143. [Moiseev I.K., Bagrii E.I., Klimochkin Yu.N., Dolgoplova T.N., Zemtsova M.N., Trakhtenberg P.L. *Russ. Chem. Bull.* **1985**, 9, 1980–1982.] doi 10.1007/BF00953950

Reactions of 1,3-Dihaloadamantanes with Nitric Acid

E. A. Ivleva^{a,*}, E.V. Simatova^a, V. V. Klepikov^a, Yu. E. Khatmullina^a, and Yu. N. Klimochkin^a

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

**e-mail: ivleva.ea@samgtu.ru*

Received August 18, 2022; revised August 24, 2022; accepted August 26, 2022

The reaction of 1,3-dibromoadamantanes with fuming nitric acid gave the mixture of 2-oxaadamantane derivatives. In the same conditions 1,3-diiodoadamantanes gave the corresponding 1,3-dinitroxyadamantanes. A preparative method for the synthesis of 5,7-dimethyl-3-bromomethyl-1-hydroxy-2-oxaadamantan-1-ol from 5,7-dimethyl-1,3-dibromoadamantane was developed. The obtained compounds can be used in the directed synthesis of substances with high molecular complexity for studying of biological activity.

Keywords: 2-oxaadamantane, fuming nitric acid, 1,3-dihaloadamantanes