

УДК 547.512 + 547.316 + 547.288.3

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЕТРАЦИКЛО- [3.3.1.1.^{3,7}.0.^{1,3}]ДЕКАНА (1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА). VIII¹. РЕАКЦИЯ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА С АЛИФАТИЧЕСКИМИ АЛЬДЕГИДАМИ

© 2019 г. В. М. Мохов^{a, *}, К. Р. Саад^b, Г. Ю. Паршин^a, Г. М. Бутов^{a, b, **}

^a ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», ВолгГТУ,
400131, Россия, г. Волгоград, пр. Ленина 28

*e-mail: tons@vstu.ru

^b ФГБОУ ВО «Волжский политехнический институт» (филиал) ВолгГТУ,
404121, Россия, Волгоградская обл., г. Волжский, ул. Энгельса 42а

**e-mail: butov@volpi.ru

Поступила в редакцию 16 мая 2018 г.

После доработки 10 февраля 2019 г.

Принята к публикации 11 февраля 2019 г.

Реакция 1,3-дегидроадамантана с алифатическими альдегидами протекает по связи C^α-H альдегида и приводит к получению труднодоступных разветвленных 2-(адамантан-1-ил)алканалей в одну стадию с выходом 60–78%. 2-(Адамантан-1-ил)алканали склонны к олигомеризации. При взаимодействии 2-(адамантан-1-ил)алканалей с 2,4-динитрофенилгидразином получены соответствующие гидразоны с выходом 84–98%.

Ключевые слова: пропелланы, 1,3-дегидроадамантан, альдегиды, гидразоны.

DOI: 10.1134/S0514749219050100

Адамантилзамещённые альдегиды – ценные синтоны при получении ряда соответствующих аминов и других физиологически активных веществ [2–4]. Синтез указанных альдегидов сложен и многостадийен, зачастую приводит к невысоким выходам. Поэтому разнообразие альдегидов такого строения невелико и в основном представлено структурами с неразветвленными алифатическими спейсерами между адамантан-1-ильной и альдегидной группами.

Наиболее подробно описан синтез простейшего представителя данного класса соединений – адамантан-1-илкарбальдегида 1-AdC(O)H. Один из способов получения 1-AdC(O)H – разложение *N*-(*трет*-бутил)адамантан-1-илазиридина минеральными кислотами [5]. Однако синтез исходного азиридина сложен и многостадийен. Другой способ получения 1-AdC(O)H – продувка охлажденной до 0°C смеси адамантана, метиленхлорида и хлорида алюминия, оксидом углерода(II), 1-AdC(O)H обра-

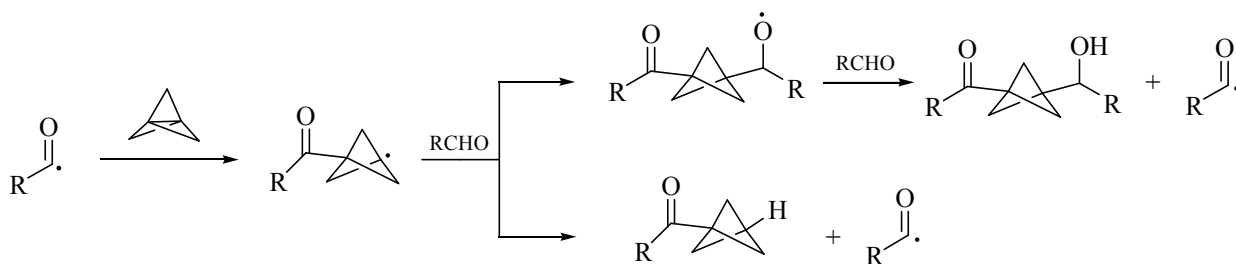
зуется с выходом 49% [3]. 1-AdC(O)H получают восстановлением адамантанкарбонитрилов в условиях реакции Стефена с последующим *in situ* гидролизом полученной реакционной массы. Выход 1-AdC(O)H достигает 91% [4]. Аналогично получают 3-(адамантан-1-ил)пропаналь [4], однако синтез исходных адамантан-1-илкарбонитрилов часто является сложным и многостадийным.

Синтез адамантан-1-илацетальдегида проводили из адамантан-1-ола и ацетилену в среде серной кислоты [6]. Реакция сопровождается образованием значительного количества побочного 1-метилгомоадамантан-2-она.

Наиболее распространённые способы получения адамантан-1-алканалей – окисление соответствующих адамантан-1-илалканолов тетраацетатом свинца или гидролиз соответствующих диацеталей, полученных при взаимодействии ортомуравьиного эфира с реактивом Гриньяра. Выход примерно одинаков и составляет 37–57% [2]. Однако в пересчете на исходный адамантан, включая стадии

¹ Сообщение VII см. [1].

Схема 1.



синтеза исходных соединений, выход адамантан-1-алканалей не превышает 12%.

Представленные выше реакции относятся к синтезу адамантан-1-илалканалей, имеющих линейное строение. Данных о синтезе адамантан-1-илалканалей разветвлённого строения значительно меньше. Описано получение 2-(адамантан-1-ил)-пропаналя по реакции 2-(адамантан-1-ил)пропановой кислоты с оксалилхлоридом в дихлорметане с образованием соответствующего хлорангидрида, который далее гидрировали на палладиевом катализаторе [7].

1,3-Дегидроадамантан (1,3-ДГА, пропеллан **1**) вступает в реакцию по связи $\text{C}^\alpha\text{-H}$, активированной карбонильной [8] и дикарбонильной [9] группами, с образованием с хорошими выходами в одну стадию труднодоступных циклических и ароматических кетонов и diketонов с адамантан-1-ильной группой в α -положении, а также алкилирует связи $\text{C}^\alpha\text{-H}$ производных карбоновых кислот: нитрилов [10], амидов [11] и эфиров [12].

Протоны связи $\text{C}^\alpha\text{-H}$ в альдегидах подвижнее, чем у кетонов, поэтому ожидалось, что альдегиды будут более активны в реакции с пропелланом **1**, чем соответствующие кетоны. Так, константы диссоциации pK_a альдегидов в воде составляют 14–18, в то время как у соответствующих кетонов pK_a 19–20 [13]. На основании этого было сделано предположение о возможности протекания реакции пропеллана **1** по связи $\text{C}^\alpha\text{-H}$ алифатических альдегидов с образованием альдегидов с адамантан-1-ильной группой в α -положении. Реализация

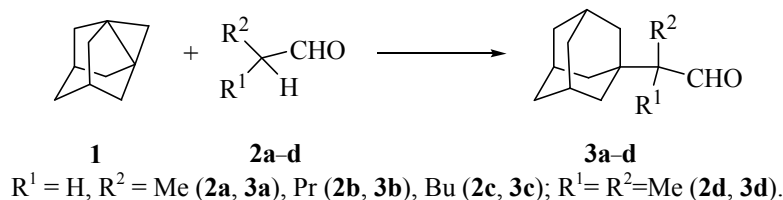
данной реакции позволяет синтезировать ряд альдегидов с разветвлёнными спейсерами между адамантан-1-ильной и альдегидной группами, синтез которых другими способами невозможен или многостадийен и предполагает использование дорогостоящих и пожароопасных реагентов.

Следует отметить, что в реакции с альдегидами атака пропеллана **1** возможна не только по активированной α -метиленовой связи C-H , которая стерически более доступна, чем у кетонов, но и по связи C(O)-H альдегидной группы, которая отсутствует у кетогруппы. Это различие в строении субстрата, может повлиять на селективность реакции и привести к образованию не только альдегидов, но и адамантилзамещённых кетонов. Такие реакции наблюдались ранее при взаимодействии [1.1.1]пропеллана с альдегидами, которые приводили к получению сложной смеси веществ [14], что авторы объясняли радикальным механизмом протекающей реакции (схема 1).

В качестве исходных реагентов в реакции с пропелланом **1** были использованы: пропаналь **2a**, пентаналь **2b**, гексаналь **2c** и 2-метилпропаналь **2d**. Первоначально исследовали реакцию пропеллана **1** с альдегидами **2a–d** в отсутствие растворителя в избытке исходных альдегидов (соотношение 1:5), в атмосфере сухого, очищенного от кислорода азота в отсутствие катализатора (схема 2).

Реакцию проводили в мягких условиях (40–60°C) за 2–3 ч. Протекание реакции контролировали методом хромато-масс-спектрометрии. Выделение соединений **3a–d** проводили после отгонки

Схема 2.



избытка исходных альдегидов перегонкой остатка в вакууме. Выход альдегидов **3a–d** составил 60–78%.

Анализ продуктов реакции показал, что основными продуктами реакций являются альдегиды **3a–d**. Отсутствие кетонов – продуктов реакции пропеллана **1** по альдегидной группе позволяет предположить протекание реакции по нерадикальному механизму, при котором алифатические альдегиды **2a–d** выступают в качестве СН-кислот. Таким образом, пропеллан **1** по своему химическому поведению существенно отличается от [1.1.1]пропеллана.

Альдегиды **3a–d** представляют собой бесцветные высококипящие жидкости с характерным запахом, их строение и состав подтверждены методами ИК спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и элементным анализом.

В ИК спектрах соединений **3a–d** присутствуют полосы поглощения в области 1725–1730 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям карбонильной группы в альдегидах [15]. Присутствуют также полосы поглощения связей С–Н, характерные для адамантильной группы в различных областях спектра (1364, 1450–1485, 2840–2956 см⁻¹ [16]).

В масс-спектрах альдегидов **3a–d** присутствуют пики молекулярных ионов и ионов [*M* – CO] малой интенсивности, а также пик адамантил-иона, *m/z* 135 (100%).

С целью изучения влияния условий реакции на селективность и выход целевого альдегида исследованы реакции пропеллана **1** с пропаналем **2a**, при этом варьировали температуру реакции, соотношение реагентов и природу растворителя. Выход альдегида **3a** возрастает с 35 до 74% при увеличении температуры реакции с 20 до 40°C, при соотношении **1–2a** 1:5 и продолжительности реакции до 3 ч. Дальнейшее повышение температуры до 65°C ведет к снижению селективности и выхода соединения **3a** до 42%. При длительном нагревании реакционной смеси (6–9 ч) наблюдается образование высококипящих побочных соединений. Это, вероятно, связано с протеканием альдольной конденсации, что подтверждено хромато-масс-спектрометрией. Например, в реакции пропеллана **1** с пентаналем **2b** наряду с альдегидом **3b** присутствует соединение с молекулярным ионом, *m/z* 306, что соответствует

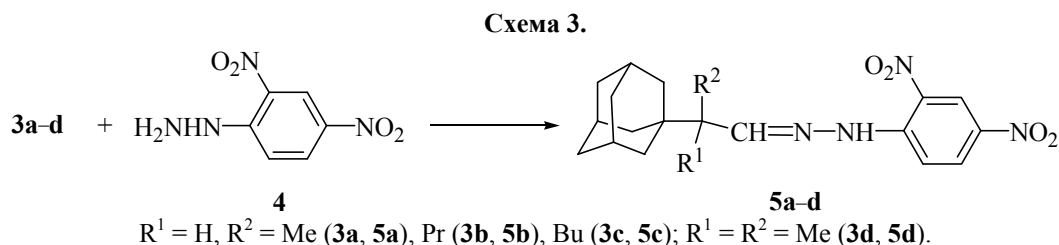
продукту альдольной конденсации альдегида **3b** с исходным пентаналем **2b**.

Изменение мольного соотношения реагентов **1–2a** от 1:2 до 1:6 при 40°C и продолжительности реакции 3 ч позволяет увеличить выход альдегида **3a** с 64 до 76%. При соотношении **1–2a** 1:2 при прочих равных условиях в продуктах реакции наряду с альдегидом **3a** присутствовал исходный пропеллан **1**.

Реакция пропеллана **1** с пропаналем **2a** оказалось чувствительной к полярности растворителя. Провести реакцию в среде гексана (35–40°C) или кипящего диэтилового эфира не удалось. В реакционной массе присутствовали лишь следовые количества альдегида **3a** и исходные реагенты. Увеличение времени реакции до 6 ч или повышение температуры реакции до 68°C не приводило к получению альдегида **3a**. Это позволяет сделать вывод о значительном влиянии поляризации связи С^α–Н исходных алифатических альдегидов на реакцию с пропелланом **1**. Известно [17], что СН-кислотность сильно зависит от полярности растворителя. По видимому, применение неполярного гексана, а также слабополярного диэтилового эфира не способствовало диссоциации связи С^α–Н в пропанале **2a** и проявлению им С^α–Н кислотных свойств, что приводило к существенному снижению скорости реакции и выхода альдегида **3a**.

Характерная особенность альдегидов **3a–d**, не смотря на разветвленное строение спейсера и стерические затруднения, – их олигомеризация при хранении (1–9 сут). 2-(Адамантан-1-ил)пропаналь **2a**, жидкий при комнатной температуре, постепенно превращается в кристаллическую массу, температура плавления которой в последующие дни постепенно повышается от 64 до 130°C. В ИК спектрах олигомеризовавшихся альдегидов интенсивность сигналов карбонильной группы значительно ослабевает по сравнению с сигналами карбонильной группы исходных альдегидов **3a–d**. Ранее отмечалась значительная склонность к самопроизвольной олигомеризации 1-AdC(O)H, которая снижалась у 2-(адамантан-1-ил)-этанала и отсутствовала у 3-(адамантан-1-ил)-пропанала [2].

В связи с фактом самопроизвольной олигомеризации для надежного подтверждения структуры полученных соединений проведена реакция на карбонильную группу – взаимодействие альдегидов **3a–d** с 2,4-динитрофенилгидразином **4**.



Реакцию проводили по стандартной методике [18] в среде этанола в присутствии кислотного катализатора при мольном соотношении альдегид **3a-d**–гидразин **4** 1:1.2 при 25°C в течение 15–20 мин сразу после выделения альдегидов **3a-d** (схема 3).

Выходы гидразонов **5a-d** составили 84–98%. По окончании реакции гидразоны **5a-d** отфильтровывали и перекристаллизовывали из водного спирта. Гидразоны **5a-d** представляют собой ярко-желтые кристаллические вещества. Состав и структура гидразонов **5a-d** подтверждены ЯМР 1H , масс-спектроскопией и элементным анализом. В масс-спектрах гидразонов **5a-d** присутствуют пики молекулярных ионов невысокой интенсивности (1–8%). Для всех гидразонов **5a-d** характерны интенсивные пики адамантил-иона, m/z 135. В масс-спектрах гидразонов **5a** и **5c** пики адамантил-иона имеют максимальную интенсивность. В гидразонах **5b** и **5d** максимальную интенсивность имеют пики осколочного иона адамантанового каркаса, m/z 41 [11], а интенсивность адамантил-иона не превышает 22%.

В спектрах ЯМР 1H соединений **5a-d** наблюдаются сигналы протонов 2,4-динитрофенилгидразонового фрагмента. Сигналы протонов ароматического кольца выходят в области 7.8–9.0 м.д. Наиболее смещен в слабое поле сигнал протона связи N–H (11.00–11.35 м.д.) вследствие сильного электроноакцепторного влияния 2,4-динитрофенильного заместителя. Сигналы адамантильной группы выходят в виде двух мультиплетов в области 1.55–2.0 м.д., сигналы протонов заместителей R^1 и R^2 – в области 0.85–1.45 м.д. Количество протонов заместителей R^1 и R^2 гидразонов **5a-d** соответствует количеству протонов в заместителях R^1 и R^2 альдегидов **3a-d**. Таким образом, спектры ЯМР 1H надёжно подтверждают не только структуру синтезированных гидразонов **5a-d**, но и структуру образовавшихся альдегидов **3a-d**. Присутствие в спектрах ЯМР 1H гидразонов **5a-d** сигналов протона двойной связи (CH=N) в области 7.60–8.59 м.д. доказывает присоединение про-

пеллана **1** по связи C^{α} –H исходных альдегидов, а не по связи C(O)–H карбонильной группы.

Таким образом, реакция пропеллана **1** с алифатическими альдегидами протекает в мягких условиях по связи C^{α} –H альдегида и приводит к разветвлённым 2-(адамантан-1-ил)алканальям **3a-d** с выходом 60–78%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный пропеллан **1** получали по методу [11], алифатические альдегиды и 2,4-динитрофенилгидразон – коммерческие реагенты. Растворители сушили общеизвестными методами.

Масс-спектры продуктов реакции регистрировали на хромато-масс-спектрометре Agilent GC 5975/MSD 7820. Капиллярная кварцевая колонка HP-5MS длиной 30 м, газ-носитель – гелий. Программируемый нагрев колонки от 80 до 280°C, температура испарителя 250°C. Спектры ЯМР 1H динитрофенилгидразонов **5a-d** регистрировали на спектрометре Bruker DRX 500 (500.13 МГц) и Varian Mercury-300 (300 МГц) в ДМСО- d_6 ; химические сдвиги 1H приведены относительно $SiMe_4$. Элементный анализ выполнен на приборе Perkin-Elmer Series II 2400.

2-(Адамантан-1-ил)пропаналь (3a). Смесь 9 г (0.15 моль) пропанала **2a** и 4 г (0.03 моль) пропеллана **1** выдерживали при 35–40°C в течение 3 ч, после чего избыток пропанала **2a** удаляли перегонкой, а альдегид **3a** перегоняли в вакууме. Выход 4.6 г (0.023 моль, 60%), т.кип. 137–138°C (4 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.5104. ИК спектр, cm^{-1} : 2890, 2848, 1720, 1450, 1417, 1352, 1064, 1028. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 192.2 (1) $[M]^+$, 180.2 (19), 163.1 (9), 135.2 (100), 107.1 (18), 93.1 (54), 81.0 (7), 67.0 (5), 55.1 (5), 41.1 (6). Найдено, %: C 81.32; H 10.55. $C_{13}H_{20}O$. Вычислено, %: C 81.20; H 10.48. M 192.1.

2-(Адамантан-1-ил)пентаналь (3b) получали аналогично из 10 г (0.12 моль) пентанала **2b** и 4 г (0.03 моль) пропеллана **1** при 35–40°C в течение 5 ч. Выход 5.0 г (0.22 моль, 75.6), т.кип. 141–143°C

(3 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.5150. ИК спектр, см^{-1} : 2886, 2840, 1715, 1450, 1417, 1350, 1061, 1021. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 220.2 (5) $[M]^+$, 192.1 (1), 163.1 (1), 135.2 (100), 107.1 (10), 93.1 (19), 79.1 (20), 67.1 (5), 55.1 (2), 41.1 (7). Найдено, %: С 81.90; Н 11.04. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$. Вычислено, %: С 81.76; Н 10.98. M 220.2.

2-(Адамантан-1-ил)гексаналь (3c) получали аналогично из 12 г (0.12 моль) гексаналя **2c** и 4 г (0.03 моль) пропеллана **1**. Выход 5 г (0.023 моль, 78%), т.кип. 151–154°C (3 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.5216. ИК спектр, см^{-1} : 2884, 2842, 1715, 1451, 1412, 1348, 1058, 1020. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 234.2 (4) $[M]^+$, 206.1 (2), 163.1 (1), 135.2 (100), 107.1 (9), 93.1 (23), 79.1 (23), 67.1 (5), 55.1 (7), 41.1 (6). Найдено, %: С 82.06; Н 11.26. $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}$. Вычислено, %: С 81.99; Н 11.18. M 234.2.

2-(Адамантан-1-ил)-2-метилпропаналь (3d) получали аналогично из 13 г (0.18 моль) 2-метилпропаналя **2d** и 4 г (0.03 моль) пропеллана **1**. Выход 4.6 г (0.022 моль, 76%), т.кип. 121–123°C (4 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.5185. ИК спектр, см^{-1} : 2892, 2846, 1718, 1452, 1420, 1351, 1062, 1026. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 206.2 (1) $[M]^+$, 177.2 (5) $[M - \text{CHO}]$, 135.2 (100), 107.1 (7), 93.1 (16), 79.1 (14), 67.0 (6), 55.1 (4), 41.1 (5). Найдено, %: С 81.65; Н 10.92. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$. Вычислено, %: С 81.50; Н 10.75. M 206.2.

Гидразоны (5a–d). К смеси n моль динитрофенилгидразина **4**, 10 мл H_2SO_4 , 15 мл H_2O и 30 мл этанола при перемешивании прибавляли раствор m моль альдегида в 5 мл этанола. Реакционную массу выдерживали 15 мин при 25°C, выпавшие кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали из изопропилового спирта.

1-[2-(Адамантан-1-ил)пропилиден]-2-(2,4-динитрофенил)гидразин (5a) получен из 2.4 г (0.012 моль) динитрофенилгидразина **4** и 0.01 моль альдегида **3a**. Выход 3.4 г (0.009 моль, 84%), желтые кристаллы, т.пл. 80–81°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.95–0.97 м (3H, CH_3), 1.68–2.0 м (1-Ad, 15H), 2.0–2.1 м (1H, CH), 7.92 с (1H, Ph), 8.2 с (1H, Ph), 8.85 с (1H, Ph), 8.59 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 11.35 с (1H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 372 (1) $[M]^+$, 135 (14) $[\text{Ad}]^+$, 41 (100) $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$. Найдено, %: С 61.34; Н 6.56; N 15.12. $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: С 61.28; Н 6.50; N 15.04. M 372.2.

1-[2-(Адамантан-1-ил)пентилиден]-2-(2,4-динитрофенил)гидразин (5b) получен аналогично из 2.2 г (0.011 моль) гидразина **4** и 2 г (0.009 моль) альдегида **3b**. Выход 3.5 г (0.0084 моль, 93%); желтые

кристаллы, т.пл. 178–180°C (*i*-PrOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.91–0.94 м (3H, CH_3), 1.45–1.49 м (4H, 2 CH_2), 1.59–1.97 м (Ad, 15H), 1.98–2.0 м (1H, CH), 7.9 с (1H, Ph), 8.25 с (1H, Ph), 9.0 с (1H, Ph), 7.94 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 11.12 с (1H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 400 (2.2) $[M]^+$, 135 (22) $[\text{Ad}]^+$, 41 (100) $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$, 233 (11) $[M - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]^+$. Найдено, %: С 63.01; Н 7.12; N 13.80. $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: С 62.98; Н 7.05; N 13.99. M 400.2.

1-[2-(Адамантан-1-ил)гексилиден]-2-(2,4-динитрофенил)гидразин (5c) получен аналогично из 2 г (0.01 моль) гидразина **4** и 2 г (0.0085 моль) альдегида **3c**. Выход 3.6 г (0.0083 моль, 98%); желтые кристаллы, т.пл. 167–168°C (*i*-PrOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.85–0.9 м (3H, CH_3), 1.39–1.42 (6H, 3 CH_2), 1.55–1.95 м (Ad, 15H), 1.97–1.99 м (1H, CH), 7.60 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.80 с (1H, Ph), 8.24 с (1H, Ph), 9.0 с (1H, Ph), 11.0 с (1H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 414 (8) $[M]^+$, 135 (100) $[\text{Ad}]^+$, 41 (18) $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$. Найдено, %: С 63.82; Н 7.34; N 13.66. $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: С 63.75; Н 7.30; N 13.52. M 414.2.

1-[2-(Адамантан-1-ил)-2-метилпропилиден]-2-(2,4-динитрофенил)гидразин (5d) получен аналогично из 2.3 г (0.011 моль) гидразина **4** и 2 г (0.01 моль) альдегида **3d**. Выход 3.8 г (0.0094 моль, 96%); желтые кристаллы, т.пл. 250–251°C (*i*-PrOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.1 с (6H, 2 CH_3), 1.70–1.99 м (Ad, 15H), 7.9 с (1H, Ph), 8.1 с (1H, Ph), 8.8 с (1H, Ph), 8.4 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 11.3 с (1H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 386 (2.3) $[M]^+$, 135 (100) $[\text{Ad}]^+$, 41 (9.4) $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$. Найдено, %: С 62.22; Н 6.86; N 14.57. $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: С 62.16; Н 6.78; N 14.50. M 386.2.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части государственного задания на 2017–2019 гг. (проект № 4.7491.2017/БЧ) на оборудовании, приобретенном по Программе стратегического развития ВолгГТУ на 2012–2016 гг.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бутов Г.М., Мохов В.М. *ЖОрХ*. **2018**, *54*, 1746. [Butov G.M., Mokhov V.M. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 1760.] doi 10.1134/S1070428018120035

2. Степанов Ф.Н., Довгань Н.Л. *ЖОрХ*. **1968**, 4 (2), 277.
3. Полис Я.Ю., Раугель Б.П., Лиепиньш Э.Э. А.с. 1793313 (1977) СССР. Б.И. **1977**, № 5.
4. Волобуев С.Н., Бутенко Л.Н., Новаков И.А. *ЖОХ*. **2001**, 71, 1187. [Voloboev S.N., Butenko L.N., Novakov I.A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2001**, 71, 1121.] doi 10.1023/A:1013178326353
5. Bott K. *Angew. Chem.* **1968**, 80, 970. doi 10.1002/ange.19680802211
6. Kell D.R., McQuill F.J. *J. Chem. Soc., D: Chem. Commun.* **1970**, 599. doi 10.1039/C29700000599
7. Buckle M.J.C., Fleming I., Gil S., Pang K.L.Ch. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 749. doi 10.1039/B313446F
8. Но Б.И., Бутов Г.М., Мохов В.М., Паршин Г.Ю. *ЖОрХ*. **2002**, 38, 316. [No B.I., Butov G.M., Mokhov V.M., Parshin G.Yu. *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, 38, 295.] doi 10.1023/A:1015598607917
9. Но Б.И., Бутов Г.М., Мохов В.М., Паршин Г.Ю. *ЖОрХ*. **2002**, 38, 1429. [No B.I., Butov G.M., Mokhov V.M., Parshin G.Yu. *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, 38, 1377.] doi 10.1023/A:1021680519152
10. Мохов В.М., Бутов Г.М. *ЖОрХ*. **2014**, 50, 1296. [Mokhov V.M., Butov G.M., Saad K.R. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, 50, 1276.] doi 10.1134/S1070428014090073
11. Мохов В.М., Бутов Г.М., Саад К.Р. *ЖОрХ*. **2017**, 53, 14. [Mokhov V.M., Butov G.M., Saad K.R. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, 53, 6.] doi 10.1134/S107042801701002X
12. Мохов В.М., Бурмистров В.В., Бутов Г.М. *ЖОрХ*. **2016**, 52, 1128. [Mokhov V.M., Burmistrov V.V., Butov G.M. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, 52, 1118.] doi 10.1134/S1070428016080042
13. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика*. М.: Мир, **1976**, 529.
14. Wiberg K. B., Waddell Sh. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2194. doi 10.1021/ja00162a022
15. Сильверстэйн Р., Басслер Г., Моррил Т. *Спектрометрическая идентификация органических соединений*. М.: Мир, **1977**, 594.
16. Багрий Е. И. *Адамантаны*. М.: Наука, **1989**, 290.
17. Реутов О.А., Белецкая И.П., Бутин К.П. *СН-Кислоты*. М.: Наука, **1980**, 247.
18. *Органикум. Практикум по органической химии*. Под ред. В.М. Потапова, С.В. Пономарева, М.: Мир, **1979**, 1, 453.

Chemical Transformations of Tetracyclo [3.3.1.1.^{3,7}.0.^{1,3}]decane (1,3-Dehydroadamantane).

VIII. The Reaction of 1,3-Denhydroadamantane with Aliphatic Aldehydes

V. M. Mokhov^{a, *}, K. R. Saad^b, G. Yu. Parshin^a, and G. M. Butov^{a, b, **}

^a *Volgograd State Technical University, 400131, Russia, Volgograd, pr. Lenina 28*
*e-mail: tons@vstu.ru

^b *Volzhsky Polytechnic Institute (Branch) Volgograd State Technical University,
404121, Russia, Volgograd obl., Volzhskii, ul. Engelsa 42*
**e-mail: butov@volpi.ru

Received May 16, 2018; revised February 10, 2019; accepted February 11, 2019

The reaction of 1,3-dehydroadamantane with aliphatic aldehydes proceeds at their C^α-H bond and leads to obtaining of hard-to-reach 2-(1-adamantyl)alkylaldehydes in one stage with yield 60–78%. It is found, that 2-(1-adamantyl)alkylaldehydes readily undergoes in oligomerization reaction. By reaction of 2-(1-adamantyl)alkylaldehydes with 2,4-dinitrophenylhydrazine corresponding hydrazones were obtained with 84–98% yield.

Keywords: propellanes, 1,3-dehydroadamantane, aldehydes, hydrazones