

СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ 2-(АДАМАНТАН-1-ИЛ)ОКСИРАНОВ

© 2020 г. М. В. Леонова*, Л. П. Пермякова, М. Р. Баймуратов, Ю. Н. Климовичкин

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»,
443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская 244
*e-mail: myleon@mail.ru

Поступила в редакцию 04 декабря 2019 г.

После доработки 18 февраля 2020 г.

Принята к публикации 19 февраля 2020 г.

Эпоксидированием непредельных соединений адамантанового ряда *m*-хлорнадбензойной кислотой синтезированы функционально замещенные оксираны. Реакции эпибромгидринов адамантанового ряда с *N*-, *O*-, *S*-нуклеофилами приводят к образованию только продуктов замещения галогена. При взаимодействии 2-(адамантан-1-ил)-2-(бромметил)оксирана с 98%-ной азотной кислотой образуется 2-(адамантан-1-ил)-3-гидроксипропановая кислота. Кислотно-катализируемое раскрытие цикла аминотилоксиранов приводит к трифункциональным производным – адамантансодержащим аминогалогенгидринам. транс-Фенилтиометилоксиран под действием *n*-бутиллития дает (*Z,E*)-1-(адамантан-1-ил)-3-(фенилтио)-проп-2-ен-1-ол, в то же время из транс-феноксиметилоксирана образуется (*E*)-3-(адамантан-1-ил)акрильальдегид.

Ключевые слова: адамантан, олефины, эпоксидирование, оксираны, реакции раскрытия цикла, нуклеофильное замещение.

DOI: 10.31857/S0514749220040114

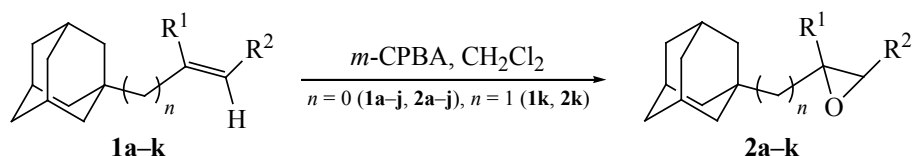
Оксираны представляют собой напряженные трехчленные гетероциклы, которые являются не только важными целевыми продуктами и широко используются в промышленности для производства различных химических веществ, в том числе материалов с высокой термо- и химической стойкостью, но и являются ценными интермедиатами в органическом синтезе [1–5]. Ряд биологически значимых молекул с противоопухолевым действием содержит оксирановый цикл в своих структурах, например, метиленомицин А, азиномицины, эпотилоны и др. [6–9].

За последние годы в химии оксиранов сделано много важных достижений, связанных с новыми эффективными методами асимметрического эпоксидирования, функционализации, применения в синтезе природных соединений [1–3]. Синтетическая ценность замещенных оксиранов заключается в том, что они легко подвергаются раскрытию цикла под действием широкого

ряда нуклеофилов с высокой стерео- и региоселективностью с образованием вицинальных ди- или трифункциональных производных [2–4]. Оксираны могут быть получены с высоким выходом с использованием простых методов и являются привлекательными субстратами для изучения различных превращений. В тоже время, функционально замещенные оксираны, в том числе аналоги эпигалогенгидринов, содержащие в структуре объемный адамантановый каркас, практически не изучались. Введение в структуру трехчленного гетероцикла конформационно жесткого адамантанового фрагмента [10] и одновременно разнообразных функциональных групп может существенно расширить синтетические возможности функционально замещенных оксиранов.

Для получения замещенных оксиранов, содержащих адамантановый фрагмент, мы использовали аллилбромиды **1b–d**, арилалли-

Схема 1.

Выходы соединений **2a–k**.

Соединение	R ¹	R ²	Продукт (выход, %)
<i>E</i> - 1a	H	Me	<i>транс</i> - 2a (89%)
<i>E</i> - 1b	H	CH ₂ Br	<i>транс</i> - 2b (72%)
1c	CH ₂ Br	H	2c (77%)
<i>Z</i> - 1d	CH ₂ Br	CH ₂ Br	<i>цис</i> - 2d (78%)
<i>Z</i> - 1e	H	Bn	<i>цис</i> - 2e (95%)
<i>E</i> - 1f	H	CH ₂ OPh	<i>транс</i> - 2f (82%)
1g	CH ₂ OPh	H	2g (68%)
<i>E</i> - 1h	H	CH ₂ OC ₆ H ₄ -2-CO ₂ Et	<i>транс</i> - 2h (86%)
<i>E</i> - 1i	H	CH ₂ OAc	<i>транс</i> - 2i (85%)
<i>E</i> - 1j	H	CH ₂ OH	<i>транс</i> - 2j (83%)
<i>E</i> - 1k	H	Ph	<i>транс</i> - 2k (71%)

ловые эфиры **1f–h** и арилзамещенные алкены **1e, k** адамантанового ряда, о синтезе которых сообщали ранее [11–13]. Аллилацетат **1i** получен реакцией 1-[(*E*)-3-бромпроп-1-ен-1-ил]адамантана (**1b**) с ацетатом калия в ДМФА в присутствии 18-краун-6, последующим щелочным гидролизом которого синтезирован аллиловый спирт **1j**.

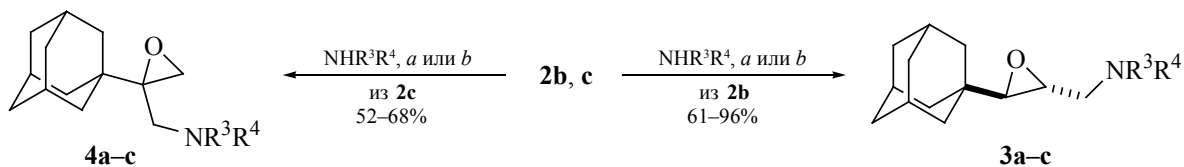
Эпоксидование алкенов адамантанового ряда **1a–k** проводили *m*-CPBA в хлористом метиле (схема 1). Как известно, эпоксидование надкислотами протекает с сохранением конфигурации заместителей и реакция является высоко стереоселективной [14].

В случае *E*-алкенов **1a, b, f, h–k** получены 2,3-дизамещенные оксираны с *транс*-конфигурацией, а для соединения **1d, e** – *цис*-изомеры, структуры которых подтверждены данными ЯМР-спектроскопии (см. таблицу). В спектрах ЯМР ¹H *транс*-оксиранов вицинальная константа взаимодействия протонов метиновых атомов углерода оксиранового цикла составляет 2.1–2.3 Гц, что согла-

суется с литературными данными для трехчленных гетероциклов [15, 16].

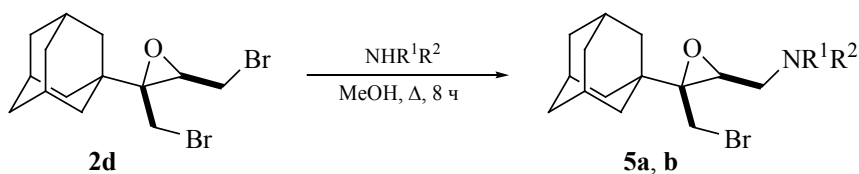
Характерным свойством эпигалогенгидринов является их высокая реакционная способность по отношению к широкому спектру нуклеофильных реагентов. Эти соединения легко подвергаются нуклеофильному замещению, а также раскрытию цикла, которое может сопровождаться дальнейшими превращениями, давая значительное разнообразие полифункционализированных или кислородсодержащих гетероциклических молекул. Согласно литературным данным эпигалогенгидрины с нуклеофилами могут подвергаться прямому нуклеофильному замещению по механизму S_N2 по галогенированному атому углерода, либо нуклеофил может атаковать более пространственно доступный атом углерода оксиранового цикла с последующим его раскрытием и дальнейшим замыканием цикла в промежуточно образующемся интермедиате. При этом реакция сопровождается обращением конфигурации хирального центра молекулы [2]. Прямое нуклеофильное замещение

Схема 2.



3a, 4a, $R^3 = R^4 = \text{Et}$; *a*, MeOH, Δ , 5 ч; **3b, 4b**, $R^3 + R^4 = (\text{CH}_2)_4\text{O}$; *a*, MeOH, Δ , 5 ч;
3c, 4c, $R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{Bn}$; *b*, MeCN, 25°C, 7 ч.

Схема 3.



5a, $R^1 = R^2 = \text{Et}$ (53%); **5b**, $R^1 + R^2 = (\text{CH}_2)_4\text{O}$ (47%).

или раскрытие цикла под действием нуклеофила во многом зависит от ряда факторов, таких как используемые растворители, условия реакции, стерические и электронные факторы реагента, а также тип уходящей группы [2, 3]. Для расширения границ применимости реакций раскрытия цикла в эпигалогенгидринах нами исследовано взаимодействие бромметилоксиранов **2b–d** с *N*-, *O*- и *S*-нуклеофилами.

Аминометилоксираны адамантанового ряда и продукты их раскрытия обладают антивирусной активностью [17]. Для расширения ряда соединений с потенциальной биологической активностью нами взаимодействием эпибромгидринов **2b, c** с диэтиламино, морфолином, бензиламино с выходом 63–79% получены продукты нуклеофильного замещения – аминометилоксираны **3, 4a–c** (схема 2).

Реакция оксирана **2d** с избытком диэтиламина и морфолина в аналогичных условиях приводит к образованию продукта замещения только по экзоциклическому атому углерода, пространственно более доступному (схема 3).

Взаимодействие оксирана **2b** с азидом натрия в этаноле в присутствии NH_4Cl и с тиоцианатом калия при кипячении в толуоле также приводит только к продуктам нуклеофильного замещения **6** и **7** (схема 4).

Сочетание в одной молекуле нескольких фармакофорных структур адамантана, оксирана и азотсодержащего гетероцикла позволяет предположить биологическую активность у таких соединений. Взаимодействием оксирана **2b** с пиридином или хинолином при кипячении в ацетонитриле получены продукты кватернизации – четвертичные соли **8, 9** (схема 5). Восстановление четвертичной соли **9** NaNH_4 в метаноле при -20°C приводит к образованию 1,2,3,6-тетрагидропиридина **10**.

Реакция оксирана **2b** с фенолом, тиофенолом, α - и β -нафтолами также приводит только к продуктам нуклеофильного замещения (схема 6).

Результаты исследования реакций эпибромгидринов, содержащих объемный каркасный заместитель, с нуклеофилами продемонстрировали образование только продуктов замещения по галогенированному атому углерода.

Схема 4.

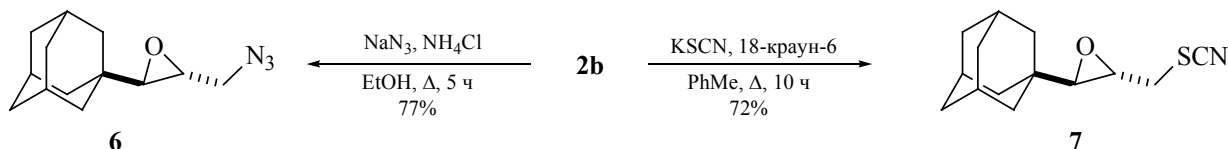


Схема 5.

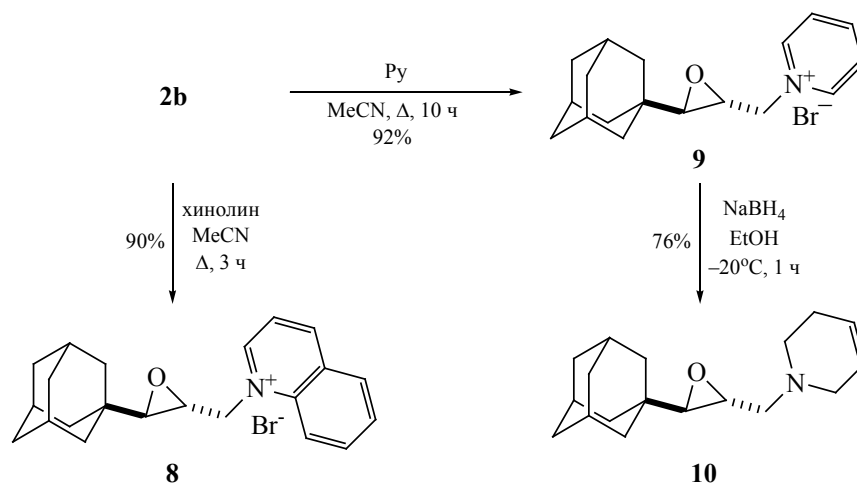
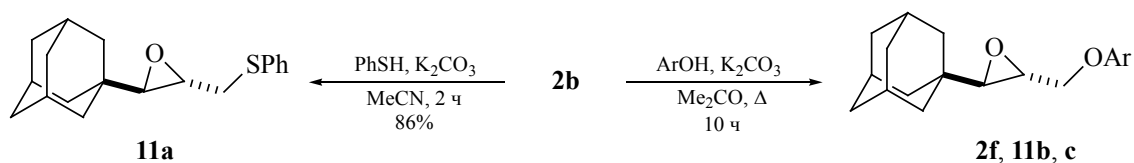


Схема 6.



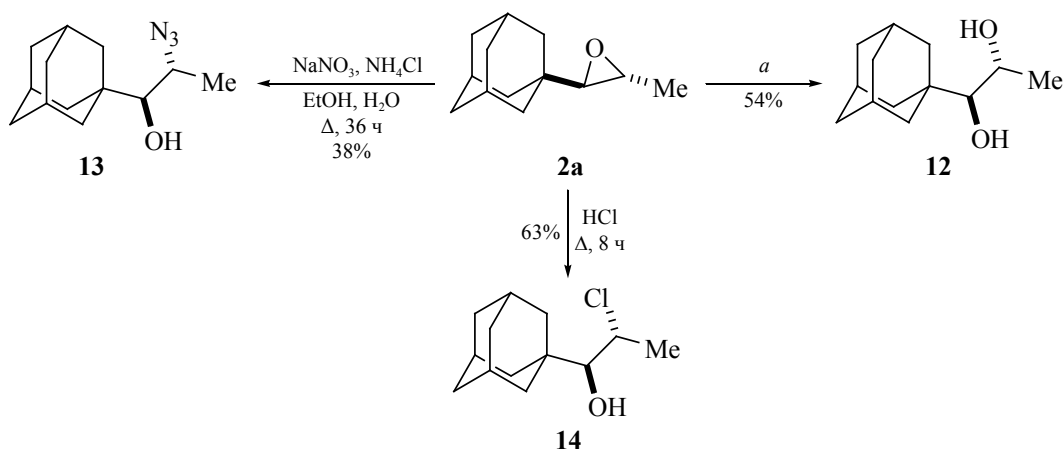
2f, Ar = Ph (65%); **11b**, нафталин-1-ил (72%); **11c**, нафталин-2-ил (73%).

Раскрытие кольца трехчленных гетероциклов является основным инструментом в органическом синтезе. Реакция оксирана **2a** с Оксоном® при температуре 50°C приводит к (1*S**,2*R**)-1-(адамantan-1-ил)пропан-1,2-диола (**12**) (схема 7). Взаимодействие оксирана **2a** с азидом натрия в присутствии хлорида аммония и реакция с соляной кислотой приводят к соответствующим азидо-спирту **13** и хлоргидрину **14**.

При нагревании *транс*-фенилоксирана **2k** с соляной или уксусной кислотой образуется смесь региоизомеров (схема 8). По данным ГХ-МС и ЯМР ^1H спектроскопии соотношение (1*S**,2*R**)-хлоргидринов **15a, b** – 1.5:1, а вицинальных гидроксиацетатов (1*S**,2*R**) **16a, b** – 1.5:1.

В случае *цис*-бензилоксирана **2e** раскрытие оксиранового цикла под действием соляной кисло-

Схема 7.



a, Me_2CO , Оксон®, NaHCO_3 , MeCN-EDTA (3:2), 50°C , 3 ч.

Схема 8.

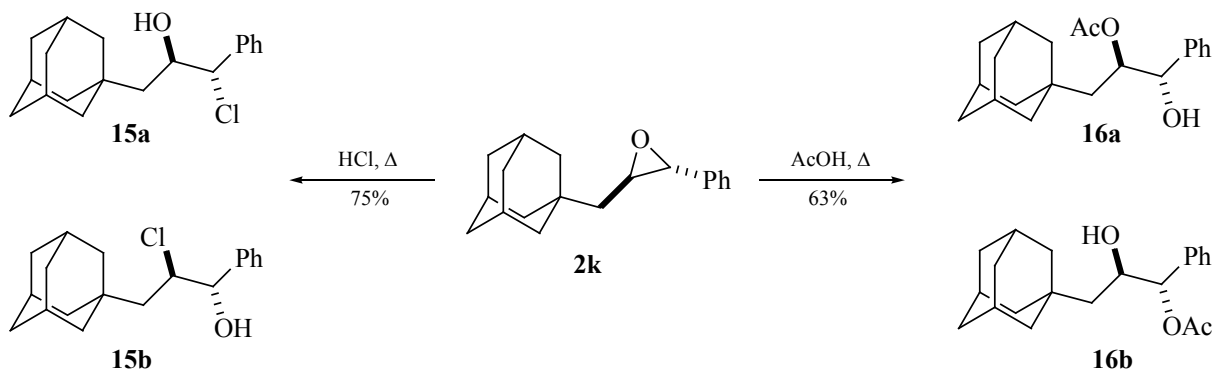
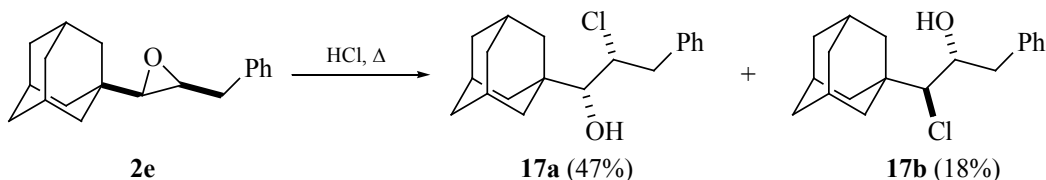


Схема 9.



ты приводит к образованию смеси региоизомеров **17a, b** в соотношении 8:1 по данным ГХ-МС и ЯМР ^1H спектроскопии, которую разделяли колоночной хроматографией (элюент CCl_4) (схема 9).

Раскрытие цикла оксиранов **2e, k** не отличается высокой региоселективностью, так как направление раскрытия сопровождается конкуренцией S_N2 - и S_N1 -механизмов. Количественное соотношение региоизомеров вероятно зависит от природы исходного оксирана и реакционной среды.

При взаимодействии оксирана **2c** с 98%-ной азотной кислотой в CCl_4 при -10°C образуется 2-(адамantan-1-ил)-3-гидроксипропановая кислота (**18**) (схема 10). В литературе известно превращение спиро(адамantan-2,2'-оксирана) в 2-адамantanкарбоновую кислоту в реакции с HNO_3 [18]. Кислотно-катализируемая изомеризация оксирана **2c** в альдегид с последующим его окислением приводит к кислоте **18**.

Кислотный гидролиз аминометил оксиранов **3a, 4b, c, 10** (18% HCl , 100°C) приводит к соответствующим полифункциональным производным **19a, b** и **20a, b** (схема 11).

Оксираны иногда применяются для получения 3-гидрокси-1-алкенилпроизводных [19, 20]. В связи с этим мы исследовали катализируемые основанием реакции эпoxиметилфениловых эфиров **2f** и **11a**. Под действием $n\text{-BuLi}$ в ТГФ при -78°C *транс*-фенилтиометил оксиран **11a** легко генерирует α -тио-карбанионный интермедиат **A**, последующее раскрытие цикла в котором приводит к образованию смеси *Z*- и *E*-изомеров гидроксиалкена **21a, b** в соотношении 1:1 по данным ГХМС и ЯМР-спектроскопии (схема 12).

В тоже время *транс*-эпoxиметилфениловый эфир **2f** под действием $n\text{-BuLi}$ в ТГФ в присутствии ГМФТА приводит к образованию смеси продуктов, из которой колоночной хроматографией

Схема 10.

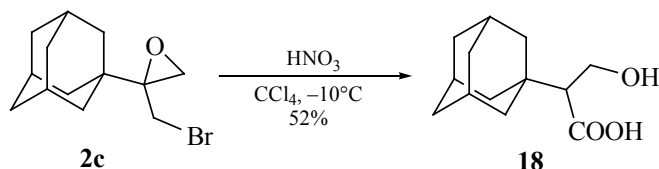
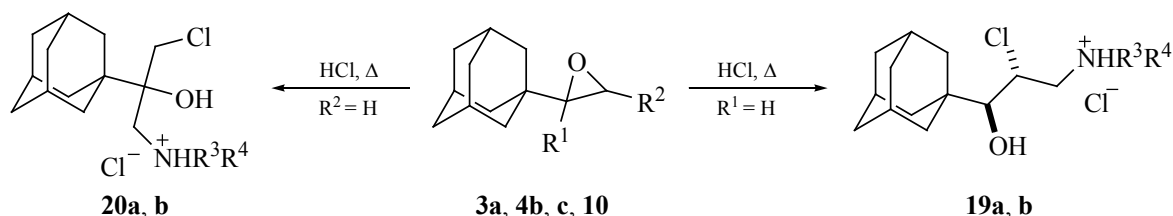


Схема 11.

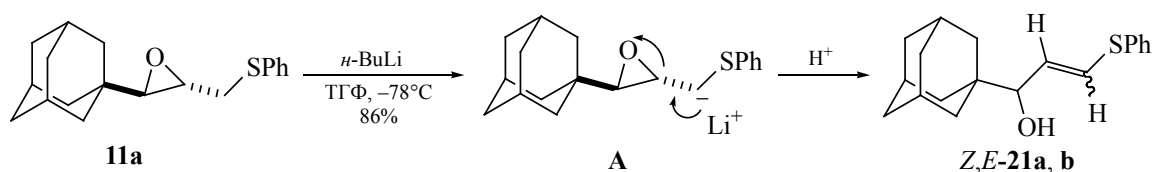


3a, R¹ = H, R² = CH₂NEt₂; **4b**, R¹ = CH₂N(CH₂)₄O, R² = H; **4c**, R¹ = CH₂NHBn, R² = H;

10, R¹ = H, R² = CH₂N ; **19a**, R³ = R⁴ = Et (43%); **19b**, R³ + R⁴ = (69%);

20a, R³ + R⁴ = (CH₂)₄O (47%); **20b**, R³ = H, R⁴ = Bn (63%).

Схема 12.



удалось выделить (*E*)-3-(адамантан-1-ил)акрилальдегид **22** (схема 13).

В спектре ЯМР ¹H соединения **22** протоны кратной связи наблюдаются в виде дублета в области 6.79 м.д., *J* 16.0 Гц и дублета дублетов в области 5.01 м.д., *J* 16.0 и 8.0 Гц. В спектре ЯМР ¹³C карбонильный атом углерода наблюдается в области 195.5 м.д., атомы углерода при кратной связи – в области 128.1 и 169.1 м.д.

Вероятно, реакция протекает через α-окси-карбанион, последующее отщепление фенолят-аниона приводит к образованию нестабильного 2-(адамантан-1-ил)-3-метиленоксирана. Последний перегруппировывается в более стабильный 2-адамантилметиленоксиран, раскрытие которого дает альдегид **22**.

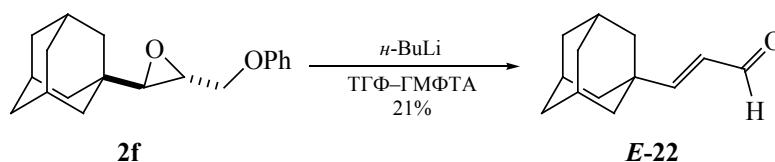
В заключении можно отметить, что адамантансодержащие бромметилоксираны отличаются большей устойчивостью оксиранового цикла,

что позволяет легко синтезировать большое разнообразие функционализированных оксиранов с высокими выходами. Направление раскрытия оксиранового цикла под действием нуклеофилов во многом зависит от природы исходного оксирана. На примере 2,3-дизамещенных оксиранов, содержащих фенильный заместитель показано, что раскрытие цикла не отличается высокой региоселективностью и реализуется по двум механизмам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрофотометре Shimadzu IR Affinity-1 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C (400 и 100 МГц соответственно) зарегистрированы на спектрометре Jeol JNM ECX-400, внутренний стандарт – TMS. Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре Thermo Finnigan DSQ с масс-селективным детектором в режиме электронной ионизации (70 эВ), кварцевая колонка DB-5MS 30 м×0.32 мм, тем-

Схема 13.



пература колонки 80–340°C (скорость нагрева 20°C/мин), температура испарителя 250°C, газ-носитель – гелий. Элементный анализ выполнен на CHNS элементном анализаторе EuroVector EA-3000 EA, с использованием в качестве стандарта L-цистина. Температуры плавления определены на приборе SRS OptiMelt MPA100.

(E)-3-(Адамантан-1-ил)аллилацетат (1i).

Смесь 5 г (20 ммоль) аллилбромида **1a**, 2.2 г (22 ммоль) ацетата калия и 23 мл ДМФА перемешивали при комнатной температуре 6 ч в инертной атмосфере. К смеси добавляли 40 мл воды, обрабатывали хлористым метиленом (3×30 мл), сушили Na₂SO₄, растворитель отгоняли в вакууме. Выход 2.8 г (61%), маслообразное вещество желтого цвета. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2901, 2847, 1736, 1668, 1450, 1225, 970. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.54–1.55 м (6H, CH_{2Ad}), 1.62–1.71 м (6H, CH_{2Ad}), 1.95–1.96 м (3H, CH_{Ad}), 2.03 с (3H, CH₃), 4.48 д (2H, CH₂O, *J* 6.4 Гц), 5.33 д.т (1H, CHCH₂O, *J* 15.6, 6.4 Гц), 5.56 д (1H, AdCH, *J* 15.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 21.2, 28.4, 34.9, 36.9, 41.9, 65.9, 118.8, 147.3, 171.0. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 191 (1) [*M* – Ac]⁺, 135 (100), 117 (15), 105 (5), 91 (20), 79 (26), 67 (12). Найдено, %: C 76.97; H 9.32. C₁₅H₂₂O₂. Вычислено, %: C 76.88; H 9.46.

(E)-3-(Адамантан-1-ил)проп-2-ен-1-ол (1j).

Смесь 2 г (8.5 ммоль) **1i**, 0.68 г (17.1 ммоль) NaOH в 10 мл этанола кипятили 5 ч. Растворитель отгоняли, к остатку добавляли 15 мл H₂O и обрабатывали хлористым метиленом (3×10 мл). Органический слой промывали водой до нейтральной среды, сушили Na₂SO₄, растворитель отгоняли в вакууме. Выход 1.12 г (68%), светло-желтое маслообразное вещество [21].

Оксираны 2a–k (общая методика). К смеси 21 ммоль *m*-CPBA (70%) в 10 мл CH₂Cl₂ при перемешивании и температуре 0°C прибавляли раствор 15 ммоль олефина **1a–k** в 15 мл CH₂Cl₂. Реакционную смесь перемешивали при охлаждении 2–4 ч. Затем *m*-CPBA отфильтровали, фильтрат промывали 10%-ным раствором Na₂SO₃, содой, водой, сушили Na₂SO₄, растворитель отгоняли.

транс-2-(Адамантан-1-ил)-3-метилоксиран (2a). Выход 89%, бесцветное масло. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2900, 2846, 1450, 1103, 1068, 1041, 1020.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.25 д (3H, CH₃, *J* 5.1 Гц), 1.51–1.53 м (6H, CH_{2Ad}), 1.59–1.72 м (6H, CH_{2Ad}), 1.95–1.98 м (3H, CH_{Ad}), 2.28 д (1H, AdCHO, *J* 2.3 Гц), 2.93 к.д (1H, CH₃CHO, *J* 5.1, 2.3 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 18.1, 28.1, 32.5, 37.1, 38.8, 50.1, 68.4. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 192 [*M*]⁺ (12), 148 (80), 135 (12), 106 (22), 105 (48), 93 (42), 92 (96), 91 (78), 80 (70), 79 (100), 77 (50), 67 (32), 55 (28). Найдено, %: C 81.13; H 10.42. C₁₃H₂₀O. Вычислено, %: C 81.20; H 10.48.

транс-2-(Адамантан-1-ил)-3-(бромметил)оксиран (2b). Выход 72%, т.пл. 86–88°C [17].

2-(Адамантан-1-ил)-2-(бромметил)оксиран (2c).

Выход 77%, светло-желтое масло. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2904, 2850, 1450, 1103, 1053, 663. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.61–1.63 м (12H, CH_{2Ad}), 1.96–2.01 м (3H, CH_{Ad}), 2.70 д (1H, CH₂O, *J* 4.6 Гц), 2.94 д.д (1H, CH₂O, *J* 4.6, 0.9 Гц), 3.26 д (1H, CH₂Br, *J* 11.2 Гц), 3.79 д.д (1H, CH₂Br, *J* 11.2, 0.9 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 28.1, 33.2, 35.0, 36.6, 38.0, 50.5, 62.7. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 272 (6) [*M* + 2]⁺, 270 (5) [*M*]⁺, 192 (7), 191 (58), 162 (16), 161 (100), 159 (9), 135 (62), 119 (30), 105 (40), 91 (65), 79 (70), 77 (35), 67(24), 55 (17), 53 (11). Найдено, %: C 57.63; H 6.92. C₁₃H₁₉BrO. Вычислено, %: C 57.57; H 7.06.

цис-2-(Адамантан-1-ил)-2,3-бис(бромметил)оксиран (2d).

Выход 78%, белые кристаллы, т.пл. 89–91°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2902, 2848, 1450, 1104, 1055, 680, 665. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.67–1.71 м (12H, CH_{2Ad}), 1.98–2.02 м (3H, CH_{Ad}), 3.15 д (1H, CCH₂Br, *J* 11.3 Гц), 3.41 д.д (1H, CHCH₂Br, *J* 10.5, 8.2 Гц), 3.49 д.д (1H, CHCH₂Br, *J* 8.2, 4.3 Гц), 3.61 д.д (1H, CHCH₂Br, *J* 10.5, 4.3 Гц), 3.85 д (1H, CCH₂Br, *J* 11.3 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 28.2, 29.5, 30.8, 36.2, 36.6, 38.0, 60.4, 70.0. Найдено, %: C 46.21; H 5.42. C₁₄H₂₀Br₂O. Вычислено, %: C 46.18; H 5.54.

цис-2-(Адамантан-1-ил)-3-бензилоксиран (2e).

Выход 95%, белые кристаллы, т.пл. 67–68°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3050, 2904, 2846, 1602, 1494, 1452, 1392, 1342, 891. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.67–1.79 м (12H, CH_{2Ad}), 1.96–2.01 м (3H, CH_{Ad}), 2.56 д (1H, AdCH, *J* 4.1 Гц), 3.06 д.д (1H, CH₂Ph, *J* 14.1, 6.8 Гц), 3.10 д.д.д (1H, CHCH₂Ph, *J* 9.4, 6.8, 4.1 Гц), 3.13 д.д (1H, CH₂Ph, *J* 14.1, 9.4 Гц),

7.21–7.25 м ($1H_{\text{аром}}$), 7.28–7.34 м ($4H_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 28.3, 33.9, 35.7, 37.0, 40.3, 59.4, 66.2, 126.5, 128.7, 128.7, 139.3. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 268 (3) $[M]^+$, 225 (18), 148 (24), 135 (100), 133 (44), 105 (36), 91 (73), 79 (45). Найдено, %: С 85.69; Н 8.92. $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}$. Вычислено, %: С 85.03; Н 9.01.

транс-2-(Адамантан-1-ил)-3-(феноксиметил)оксиран (2f). Выход 82%, бесцветные кристаллы, т.пл. 69–70°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3020, 2904, 2849, 1598, 1496, 1450, 1246. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.55–1.71 м ($12H$, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 1.96–2.05 м ($3H$, CH_{Ad}), 2.60 д ($1H$, AdCH , J 2.3 Гц), 3.28 д.д.д ($1H$, CHO , J 5.5, 3.2, 2.3 Гц), 3.95 д.д ($1H$, CH_2O , J 11.2, 5.5 Гц), 4.16 д.д ($1H$, CH_2O , J 11.2, 3.2 Гц), 6.90–6.92 м ($3H_{\text{аром}}$), 7.25–7.27 м ($2H_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 28.1, 32.4, 37.0, 38.7, 52.1, 64.8, 68.9, 114.8, 121.2, 129.6, 158.7. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 284 (100) $[M]^+$, 241 (49), 191 (50), 173 (34), 135 (44), 119 (39), 91 (45), 77 (48), 55 (12). Найдено, %: С 80.33; Н 8.44. $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 80.24; Н 8.51.

2-(Адамантан-1-ил)-2-(феноксиметил)оксиран (2g). Выход 68%, бесцветное масло. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3029, 2901, 2849, 1597, 1587, 1495, 1452, 1238. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.68–1.71 м ($12H$, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 1.95–2.03 м ($3H$, CH_{Ad}), 2.81 д ($1H$, CH_2O , J 4.8 Гц), 2.93 д ($1H$, CH_2O , J 4.8 Гц), 3.96 д ($1H$, CH_2OPh , J 10.8), 4.32 д ($1H$, CH_2OPh , J 10.8 Гц), 6.89 д ($2H_{\text{аром}}$, J 7.8 Гц), 6.94 т ($1H_{\text{аром}}$, J 7.8 Гц), 7.27 т ($2H_{\text{аром}}$, J 7.8 Гц). ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 28.3, 34.4, 36.9, 38.0, 47.6, 62.5, 68.1, 114.7, 121.1, 129.5, 158.8. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 284 (8) $[M]^+$, 191 (29), 161 (5), 135 (100), 107 (21), 91 (18), 77 (16), 55 (10). Найдено, %: С 80.16; Н 8.57. $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 80.24; Н 8.51.

транс-Этил-2-{[3-(адамантан-1-ил)оксиран-2-ил]метокси}бензоат (2h). Выход 86%, светло-желтое маслообразное вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3015, 2902, 2846, 1724, 1674, 1600, 1448, 1247, 1080. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.35 т ($3H$, CH_3 , J 7.1 Гц), 1.52–1.71 м ($12H$, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 1.92–2.01 м ($3H$, CH_{Ad}), 2.63 д ($1H$, AdCH , J 2.1 Гц), 3.29 д.д.д ($1H$, CHO , J 5.2, 3.1, 2.1 Гц), 4.03 д.д ($1H$, CH_2O , J 11.2, 5.2 Гц), 4.23 д.д ($1H$, CH_2O , J 11.2, 3.1 Гц), 4.34 к ($2H$, CH_2CH_3 , J 7.1 Гц), 6.94–6.96 м ($2H_{\text{аром}}$), 7.39 т.д ($1H_{\text{аром}}$, J 7.8, 1.4 Гц), 7.73 д.д

($1H_{\text{аром}}$, J 7.8, 1.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 14.5, 28.0, 32.4, 37.0, 38.6, 52.1, 60.9, 64.6, 70.0, 114.1, 120.9, 121.4, 131.6, 133.3, 158.0, 166.4. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 356 (10) $[M]^+$, 311 (48), 296 (100), 191 (25), 166 (82), 135 (77), 91 (30), 77 (41), 55 (33). Найдено, %: С 74.31; Н 7.79. $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 74.13; Н 7.92.

транс-[3-(Адамантан-1-ил)оксиран-2-ил]-метилацетат (2i). Выход 85%, светло-желтое масло. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2902, 2848, 1740, 1452, 1365, 1225, 1029. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.47–1.54 м ($6H$, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 1.58–1.72 м ($6H$, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 1.94–1.99 м ($3H$, CH_{Ad}), 2.07 с ($1H$, CH_3), 2.48 д ($1H$, AdCHO , J 2.1 Гц), 3.12 д.д.д ($1H$, OCHCH_2 , J 6.4, 3.0, 2.1 Гц), 3.85 д.д ($1H$, CH_2O , J 12.1, 6.4 Гц), 4.33 д.д ($1H$, CH_2O , J 12.1, 3.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 20.9, 28.0, 32.3, 37.0, 38.6, 51.2, 64.8, 65.4, 170.9. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 207 (18) $[M - \text{Ac}]^+$, 165 (61), 135 (28), 115 (10), 105 (18), 91 (38), 79 (45), 67 (20), 55 (12). Найдено, %: С 72.13; Н 8.67. $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 71.97; Н 8.81.

транс-[3-(Адамантан-1-ил)оксиран-2-ил]-метанол (2j). Перекристаллизовывали из гексана, выход 83%, бесцветные кристаллы, т.пл. 51–52°C (52–53°C [20]). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3361, 2902, 2848, 1452, 1361, 1195, 1041, 1022, 893. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.49–1.53 м ($6H$, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 1.61–1.73 м ($6H$, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 1.94–2.01 м ($3H$, CH_{Ad}), 2.17 уш.с ($1H$, OH), 2.59 д ($1H$, AdCH , J 2.3 Гц), 3.11 т.д ($1H$, CHCH_2 , J 4.8, 2.3 Гц), 3.55 д.д ($1H$, CH_2OH , J 12.6, 4.8 Гц), 3.88 д.д ($1H$, CH_2OH , J 12.6, 2.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 28.0, 32.2, 37.0, 38.7, 54.3, 62.4, 64.2. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 208 (1) $[M]^+$, 165 (100), 135 (23), 119 (11), 105 (23), 91 (32), 79 (45), 67 (17), 55 (14).

транс-[2-(Адамантан-1-ил)метил]-3-фенилоксиран (2k). Выход 71%, светло-желтое маслообразное вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3012, 2899, 2845, 1605, 1496, 1452, 1238, 1097. ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.37 д.д ($1H$, AdCH_2 , J 13.8, 6.0 Гц), 1.52 д.д ($1H$, AdCH_2 , J 13.8, 6.0 Гц), 1.59–1.72 м ($12H$, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 1.97–2.03 м ($3H$, CH_{Ad}), 3.01 т.д ($1H$, CH_2CHO , J 6.0, 2.1 Гц), 3.52 д ($1H$, CHPh , J 2.1 Гц), 7.26–7.36 м ($5H_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 28.7, 32.7, 37.0, 42.8, 47.2, 58.7, 59.9, 125.6, 128.0, 128.3, 128.5, 138.0. Масс-спектр,

m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 268 (8) [M]⁺, 225 (50), 143 (8), 135 (100), 107 (19), 91 (19), 79 (45). Найдено, %: С 85.17; Н 8.95. $C_{19}H_{24}O$. Вычислено, %: С 85.03; Н 9.01.

Аминометилоксираны 3a–b, 5a, b (общая методика). Смесь 4.5 ммоль оксирана **2b–d**, 9.0 ммоль (16 ммоль для **5a, b**) морфолина или 30%-ного водного раствора диэтиламина и 9 мл метанола кипятили 5 ч (для **3, 4a, b**), 8 ч (для **5a, b**). Метанол отгоняли в вакууме, к реакционной смеси добавляли 30 мл воды, обрабатывали хлористым метиленом (3×10 мл). Органический слой промывали водой, сушили Na_2SO_4 , растворитель отгоняли.

транс-N-{[3-(Адамантан-1-ил)оксиран-2-ил]метил}-N-этилэтанамин (3a). Выход 96%, коричневое маслообразное вещество [17].

транс-4-{[3-(Адамантан-1-ил)оксиран-2-ил]метил}морфолин (3b). Выход 72%, коричневое маслообразное вещество [17].

N-{[2-(Адамантан-1-ил)оксиран-2-ил]метил}-N-этилэтанамин (4a). Выход 63%, желтое маслообразное вещество. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2966, 2904, 2846, 2804, 1450, 1203, 1095. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 0.93 т (6H, CH_3 , J 7.1 Гц), 1.62–1.65 м (12H, CH_{2Ad}), 1.91–1.98 м (3H, CH_{Ad}), 2.41 к (2H, CH_2CH_3 , J 7.1 Гц), 2.43 к (2H, CH_2CH_3 , J 7.1 Гц), 2.51 д (1H, CH_2N , J 13.9), 2.68 д (1H, CH_2N , J 13.9), 3.28 д (1H, CH_2O , J 11.2), 3.82 д (1H, CH_2O , J 11.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: 11.8, 28.4, 34.8, 37.1, 37.7, 47.5, 47.9, 53.4, 62.6. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 263 (3) [M]⁺, 248 (4), 135 (12), 107 (5), 86 (100), 72 (22). Найдено, %: С 77.54; Н 10.95; N 5.42. $C_{17}H_{29}NO$. Вычислено, %: С 77.51; Н 11.10; N 5.32.

4-{[2-(Адамантан-1-ил)оксиран-2-ил]метил}морфолин (4b). Выход 52%, желтое маслообразное вещество. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2904, 2850, 1450, 1365, 1234, 1118, 1033. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.61–1.71 м (12H, CH_{2Ad}), 1.94–2.03 м (3H, CH_{Ad}), 2.37–2.48 м (4H, $NCH_{2\text{морфолин}}$), 2.41 д (1H, CH_2N , J 13.7 Гц), 2.65 д (1H, CH_2N , J 13.7 Гц), 2.67 д (1H, CH_2O , J 5.0 Гц), 2.77 д (1H, CH_2O , J 5.0 Гц), 3.65 т (4H, $OCH_{2\text{морфолин}}$). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: 28.3, 34.7, 37.0, 37.8, 48.0, 54.8, 59.6, 61.9, 67.0. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$,

%): 277 (1) [M]⁺, 135 (4), 117 (12), 100 (100), 79 (8). Найдено, %: С 73.56; Н 9.75; N 5.21. $C_{17}H_{27}NO_2$. Вычислено, %: С 73.61; Н 9.81; N 5.05.

цис-N-{[3-(Адамантан-1-ил)-3-(бромметил)-оксиран-2-ил]метил}-N-этилэтанамин (5a). Выход 53%, коричневые кристаллы, т.пл. 132–134°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2964, 2902, 2850, 2805, 1452, 1203, 1095, 720. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.30 т (3H, CH_3 , J 7.3 Гц), 1.34 т (3H, CH_3 , J 7.3 Гц), 1.58–1.69 м (12H, CH_{2Ad}), 1.94–1.98 м (3H, CH_{Ad}), 3.57 к (4H, NCH_2CH_3 , J 7.3 Гц), 3.69 д.д (1H, CH_2NEt_2 , J 13.5, 6.5 Гц), 3.79 д.д (1H, CH_2NEt_2 , J 13.5, 7.1 Гц), 3.87 д.д (1H, CH_2CHO , J 7.1, 6.5 Гц), 4.05 д (1H, CH_2Br , J 13.5 Гц), 4.54 д (1H, CH_2Br , J 13.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: 8.9, 9.6, 27.8, 32.9, 36.4, 38.2, 57.6, 58.5, 59.8, 61.6, 62.7, 72.6. Найдено, %: С 60.86; Н 8.35; N 3.98. $C_{18}H_{30}BrNO$. Вычислено, %: С 60.67; Н 8.49; N 3.93.

цис-4-{[3-(Адамантан-1-ил)-3-(бромметил)-оксиран-2-ил]метил}морфолин (5b). Выход 47%, светло-желтые кристаллы, т.пл. 196–198°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2985, 2908, 2846, 1442, 1126, 1010. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.62–1.77 м (12H, CH_{2Ad}), 1.97–2.04 м (3H, CH_{Ad}), 3.69–3.82 м (2H, $CHCH_2N$), 3.95 д.д (1H, CHO , J 6.4, 7.3 Гц), 4.02–4.05 м (4H, $NCH_{2\text{морфолин}}$), 4.22–4.28 м (4H, $OCH_{2\text{морфолин}}$), 4.30 д (1H, CH_2Br , J 13.3 Гц), 4.70 д (1H, CH_2Br , J 13.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: 27.8, 32.8, 36.5, 38.3, 57.2, 61.5, 62.9, 63.0, 65.2, 72.2. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 277 (1) [M]⁺, 135 (4), 117 (12), 100 (100), 79 (8). Найдено, %: С 58.476; Н 7.49; N 3.97. $C_{18}H_{28}BrNO_2$. Вычислено, %: С 58.38; Н 7.62; N 3.78.

Аминометилоксираны 3c, 4c (общая методика). Смесь 5 ммоль оксирана **2b, c** и 10 ммоль бензиламина в 8 мл CH_3CN перемешивали 7 ч при 25°C. Осадок отфильтровывали, промывали CH_3CN . Растворитель отгоняли в вакууме, к остатку добавляли 30 мл воды, экстрагировали CH_2Cl_2 (3×15 мл). Органический слой промывали водой, сушили Na_2SO_4 , растворитель отгоняли.

транс-1-[3-(Адамантан-1-ил)оксиран-2-ил]-N-бензилметанамин (3c). Выход 61%, светло-желтое маслообразное вещество. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3385, 3060, 3028, 2900, 2846, 1450, 1253,

1203, 1101. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.43–1.65 м (12H, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 1.86 уш.с (1H, NH), 1.89–2.01 м (3H, CH_{Ad}), 2.36 д (1H, AdCHO, J 2.3 Гц), 2.52 д.д (1H, CHCH_2N , J 13.0, 4.6 Гц), 2.57 д.д (1H, CHCH_2N , J 13.0, 5.5 Гц), 2.91 д.д.д (1H, CH_2CHO , J 5.5, 4.6, 2.3 Гц), 3.67–3.70 м (2H, NCH_2Ph), 7.15–7.18 м (1H_{аром}), 7.24–7.31 м (4H_{аром}). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 28.0, 32.4, 37.0, 38.7, 50.8, 53.3, 53.5, 65.1, 127.0, 128.4, 128.6, 141.3. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 297 (1) $[M]^+$, 162 (2), 135 (20), 119 (38), 106 (58), 91 (100), 77 (13). Найдено, %: С 80.87; Н 8.98; N 4.76. $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}$. Вычислено, %: С 80.76; Н 9.15; N 4.71.

1-[2-(Адамантан-1-ил)оксиран-2-ил]-*N*-бензилметанамин (4с). Выход 68%, светло-желтое маслообразное вещество. Продукт очищали колоночной хроматографией, элюент хлороформ. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3329, 3061, 3026, 2902, 2846, 1643, 1602, 1450, 1251, 1105. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.48–1.62 м (12H, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 1.71 уш.с (1H, NH), 1.86–1.95 м (3H, CH_{Ad}), 2.64 д (1H, CH_2N , J 13.1 Гц), 2.67 д (1H, CH_2O , J 5.0 Гц), 2.72 д (1H, CH_2O , J 5.0 Гц), 2.80 д (1H, CH_2N , J 13.1 Гц), 3.58 д (1H, CH_2Ph , J 13.7 Гц), 3.64 д (1H, CH_2Ph , J 13.8 Гц), 7.16–7.19 м (1СН_{аром}), 7.25–7.28 м (4СН_{аром}). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 28.2, 34.5, 37.1, 37.8, 46.8, 47.7, 53.7, 63.7, 127.0, 128.3, 128.6, 141.4. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 297 (2) $[M]^+$, 279 (6), 135 (8), 120 (80), 119 (6), 91 (100), 79 (4), 77 (2), 55 (1). Найдено, %: С 80.85; Н 8.97; N 4.79. $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}$. Вычислено, %: С 80.76; Н 9.15; N 4.71.

транс-2-(Адамантан-1-ил)-3-(азидометил)-оксиран (6). Смесь 1 г (3.7 ммоль) оксирана **2b**, 0.8 г (12 ммоль) азида натрия, 0.64 г (12 ммоль) хлористого аммония, 12 мл этанола и 5 мл воды кипятили 5 ч. Растворитель отгоняли в вакууме, к остатку добавляли 20 мл воды, экстрагировали толуолом (3×15 мл). Органический слой промывали водой, сушили Na_2SO_4 , растворитель отгоняли. Выход 0.66 г (77%), желтое маслообразное вещество. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2904, 2846, 2083, 1450, 1265, 1099. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.51–1.71 м (12H, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 1.96–2.01 м (3H, CH_{Ad}), 2.51 д (1H, AdCHO, J 2.3 Гц), 3.11 д.д.д (1H, OCHCH_2 , J 5.7, 3.9, 2.3 Гц), 3.24 д.д (1H, CH_2N , J 13.5, 3.9 Гц), 3.38 д.д (1H, CH_2N , J 13.5, 5.7 Гц). Спектр ЯМР

^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 28.0, 32.3, 37.0, 38.6, 52.0, 52.7, 65.1. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 233 (1) $[M]^+$, 205 (6), 177 (100), 147 (4), 135 (84), 105 (14), 91 (44), 79 (32), 77 (18), 55 (16). Найдено, %: С 66.73; Н 8.17; N 18.26. $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 66.92; Н 8.21; N 18.01.

транс-2-(Адамантан-1-ил)-3-(тиоцианатометил)оксиран (7). Смесь 1 г (3.7 ммоль) оксирана **2b**, 1 г (13 ммоль) тиоцианата калия, 0.02 г 18-кранун-6 и 12 мл толуола кипятили 10 ч. Добавляли 20 мл воды, органический слой промывали водой, сушили Na_2SO_4 , растворитель отгоняли. Выход 0.65 г (72%), желтое маслообразное вещество. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2900, 2846, 2156, 1450, 1249, 1103. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.55–1.70 м (12H, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 1.98–2.03 м (3H, CH_{Ad}), 2.58 д (1H, AdCHO, J 2.3 Гц), 3.01 д.д (1H, CH_2SCN , J 13.9, 5.8 Гц), 3.03 д.д (1H, CH_2SCN , J 13.9, 5.8 Гц), 3.23 т.д (1H, OCHCH_2 , J 5.8, 2.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 28.0, 32.6, 36.76, 36.9, 38.6, 51.9, 67.9, 111.6. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 249 (4) $[M]^+$, 191 (48), 173 (48), 147 (76), 135 (44), 119 (34), 105 (44), 91 (92), 79 (100), 77 (50). Найдено, %: С 67.36; Н 7.72; N 5.71; S 12.80. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NOS}$. Вычислено, %: С 67.43; Н 7.68; N 5.62; S 12.86.

Четвертичные аммониевые соли 8, 9 (общая методика). Смесь 5.0 ммоль оксирана **2b**, 5.0 ммоль хинолина или пиридина и 8 мл ацетонитрила кипятили 3 ч (для **8**) и 10 ч (для **9**). Продукт отфильтровывали и промывали EtOH.

транс-1-[(3-Адамантан-1-ил)оксиран-2-ил]-метил}хинолиний бромид (8). Выход 90%, белые кристаллы, т.пл. 145°C (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3394, 3056, 2900, 2846, 1624, 1593, 1450, 1238. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.40–1.62 м (12H, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 1.85–1.92 м (3H, CH_{Ad}), 2.65 д (1H, AdCHO, J 1.6 Гц), 3.58 д.д.д (1H, CH_2CHO , J 6.4, 1.6, 0.8 Гц), 5.10 д.д (1H, CH_2N , J 14.7, 6.4 Гц), 5.50 д (1H, CH_2N , J 14.7, 0.8 Гц), 8.04 д.д (1H_{аром}, J 8.9, 7.4 Гц), 8.20 д.д (1H_{аром}, J 8.3, 7.4 Гц), 8.27 д.д (1H_{аром}, J 8.3, 5.3 Гц), 8.47 д (1H_{аром}, J 8.3 Гц), 8.66 д (1H_{аром}, J 8.9 Гц), 9.33 д (1H_{аром}, J 8.3 Гц), 9.49 д (1H_{аром}, J 5.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 27.8, 32.5, 36.8, 38.3, 52.1, 58.9, 65.7, 120.0, 122.7, 130.2, 130.5, 131.1, 136.2, 138.6, 148.6, 150.9. Найдено, %: С 65.93; Н 6.51; N 3.58. $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{BrNO}$. Вычислено, %: С 66.00; Н 6.55; N 3.50.

транс-1-[(3-Адамантан-1-ил)оксиран-2-ил]-метил}пиридиний бромид (9). Выход 92%, белые кристаллы, т.пл. 182–183°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3393, 3061, 2900, 2845, 1622, 1489, 1449, 1273. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м.д.: 1.42–1.62 м (12H, CH_{2Ad}), 1.88–1.93 м (3H, CH_{Ad}), 2.66 д (1H, AdCHO, *J* 2.0 Гц), 3.55 д.д.д (1H, CH₂CHO, *J* 7.1, 3.1, 2.0 Гц), 4.54 д.д (1H, CH₂N, *J* 14.1, 7.1 Гц), 5.03 д.д (1H, CH₂N, *J* 14.1, 3.1 Гц), 8.18 д.д (2H_{аром}, *J* 7.8, 5.5 Гц), 8.64 т (1H_{аром}, *J* 7.8 Гц), 9.02 д (2H_{аром}, *J* 5.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ , м.д.: 27.8, 32.4, 36.9, 38.4, 52.3, 62.5, 65.7, 128.6, 145.7, 146.7. Найдено, %: C 61.69; H 6.97; N 4.08. C₁₈H₂₄BrNO. Вычислено, %: C 61.72; H 6.91; N 4.00.

транс-1-[(3-Адамантан-1-ил)оксиран-2-ил]-метил}-1,2,3,6-тетрагидропиридин (10). Смесь 1 г (2.9 ммоль) соли пиридиния **9** в 5 мл этанола охлаждали до –20°C и при перемешивании прибавляли 0.19 г (5.0 ммоль) NaBH₄. Реакционную смесь перемешивали 1 ч, добавляли 20 мл воды и экстрагировали CH₂Cl₂ (3×15 мл). Органический слой промывали водой, сушили Na₂SO₄, растворитель отгоняли. Выход 0.59 г (76%), светло-желтое маслообразное вещество. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2898, 2846, 1450, 1139, 896, 651. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.51–1.68 м (12H, CH_{2Ad}), 1.95–2.03 м (3H, CH_{Ad}), 2.14–2.20 м (2H, C³H₂–CH=CH), 2.34 д (1H, AdCHO, *J* 2.3 Гц), 2.41 д.д (1H, CH₂N, *J* 13.3, 6.4 Гц), 2.56 д.д (1H, CH₂N, *J* 13.3, 4.1 Гц), 2.64–2.72 м (2H, C²H₂N), 2.98–3.05 м (2H, N–C⁶H₂–CH), 3.10 д.д.д (1H, OCH₂CH₂, *J* 6.4, 4.1, 2.3 Гц), 5.62–5.67 м (1H, CH=CH), 5.71–5.76 м (1H, CH=C_H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 26.1, 28.1, 32.5, 37.0, 38.8, 50.4, 52.5, 53.0, 60.9, 65.2, 125.1, 125.2. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 273 (20) [M]⁺, 190 (5), 135 (15), 96 (100), 82 (78), 67 (38), 55 (34). Найдено, %: C 79.15; H 9.87; N 5.20. C₁₈H₂₇NO. Вычислено, %: C 79.07; H 9.95; N 5.12.

транс-2-(Адамантан-1-ил)-3-[(фенилтио)метил]оксиран (11a). К смеси 1.9 г (7 ммоль) оксирана **2b**, 0.96 г (7 ммоль) K₂CO₃ в 10 мл CH₃CN прибавляли 0.72 мл (7 ммоль) тиофенола в 5 мл CH₃CN. Реакционную массу перемешивали 2 ч при комнатной температуре в инертной атмосфере и 0.5 ч при кипении. Растворитель отгоняли в вакууме, к остатку добавляли 40 мл воды, экстрагировали CH₂Cl₂ (3×15 мл), объединенные экстракты промывали водой, сушили Na₂SO₄. Растворитель

отгоняли, а остаток очищали колоночной хроматографией, элюент петролейный эфир–хлористый метилен (4:1). Выход 1.8 г (86%), светло-желтое маслообразное вещество. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3031, 2901, 2844, 1616, 1583, 1450, 1093, 688. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.55–1.67 м (12H, CH_{2Ad}), 1.93–2.01 м (3H, CH_{Ad}), 2.39 д (1H, AdCH, *J* 2.0 Гц), 2.91 д.д (1H, CH₂S, *J* 13.5, 6.2 Гц), 3.10 д.д.д (1H, CH₂CH₂, *J* 6.2, 4.6, 2.0 Гц), 3.16 д.д (1H, CH₂S, *J* 13.5, 4.6 Гц), 7.20 т.т (1H_{аром}, *J* 7.3, 1.4 Гц), 7.28 т (2H_{аром}, *J* 7.3 Гц), 7.38 д.д (2H_{аром}, *J* 7.3, 1.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 28.0, 32.4, 36.4, 37.0, 38.5, 53.0, 67.9, 126.6, 129.1, 129.9, 135.7. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 300 (100) [M]⁺, 257 (22), 191 (16), 173 (26), 147 (42), 135 (46), 131 (23), 119 (22), 91 (29). Найдено, %: C 76.04; H 7.97; S 10.73. C₁₉H₂₄OS. Вычислено, %: C 75.95; H 8.05; S 10.67.

Ариловые эфиры 2f, 11b, с (общая методика). Смесь 10 ммоль фенола или α - или β -нафтола, 20 ммоль прокаленного K₂CO₃, 9.0 ммоль оксирана **2b** в 40 мл ацетона кипятили 10 ч. Осадок отфильтровывали, промывали ацетоном, растворитель отгоняли в вакууме. Полученное масло растворяли в CH₂Cl₂, промывали 5%-ным раствором KOH, водой и сушили Na₂SO₄. Растворитель отгоняли, остаток перекристаллизовывали из метанола.

транс-2-(Адамантан-1-ил)-3-(феноксиметил)оксиран (2f). Выход 65%.

транс-2-(Адамантан-1-ил)-3-[(нафталин-2-илокси)метил]оксиран (11b). Выход 72%, белый порошок, т.пл. 97–99°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3051, 2901, 2847, 1595, 1580, 1446, 1368, 1269, 1240, 1095. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.59–1.73 м (12H, CH_{2Ad}), 1.95–2.05 м (3H, CH_{Ad}), 2.68 д (1H, AdCH, *J* 2.3 Гц), 3.42 д.д.д (1H, CHO, *J* 5.5, 3.4, 2.3 Гц), 4.16 д.д (1H, CH₂O, *J* 11.0, 5.5 Гц), 4.32 д.д (1H, CH₂O, *J* 11.0, 3.4 Гц), 6.80 д (1H_{аром}, *J* 7.6 Гц), 7.35 т (1H_{аром}, *J* 7.8 Гц), 7.43 д (1H_{аром}, *J* 7.6 Гц), 7.46–7.49 м (2H_{аром}), 7.77–7.80 м (1H_{аром}), 8.27–8.30 м (1H_{аром}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 28.1, 32.4, 37.0, 38.7, 52.1, 64.9, 69.4, 105.1, 120.8, 122.2, 125.3, 125.7, 125.8, 126.5, 127.5, 134.6, 154.4. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 334 (64) [M]⁺, 191 (30), 173 (40), 119 (44), 115 (69), 91 (50), 77 (19), 67 (9), 55 (20). Найдено, %: C 82.64; H 7.76. C₂₃H₂₆O₂. Вычислено, %: C 82.60; H 7.84.

транс-2-(Адамантан-1-ил)-3-[(нафталин-2-илокси)метил]оксиран (11с). Выход 73%, белый порошок, т.пл. 113–115°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3053, 2899, 2845, 1627, 1597, 1454, 1390, 1255, 1213. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.60–1.71 м (12H, CH_{2Ad}), 1.98–2.05 м (3H, CH_{Ad}), 4.61 д.д (1H, AdCH, *J* 2.3 Гц), 3.42 д.д.д (1H, CHO, *J* 5.5, 3.4, 2.3 Гц), 4.16 д.д (1H, CH₂O, *J* 11.0, 5.5 Гц), 4.32 д.д (1H, CH₂O, *J* 11.0, 3.4 Гц), 6.80 д (1H_{аром}, *J* 7.6 Гц), 7.35 т (1H_{аром}, *J* 7.8 Гц), 7.43 д (1H_{аром}, *J* 7.6 Гц), 7.46–7.49 м (2H_{аром}), 7.77–7.80 м (1H_{аром}), 8.27–8.30 м (1H_{аром}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 28.1, 32.4, 37.0, 38.7, 52.1, 64.9, 69.4, 105.1, 120.8, 122.2, 125.3, 125.7, 125.8, 126.5, 127.5, 134.6, 154.4. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 334 (28) [*M*]⁺, 291 (3), 207 (6), 173 (17), 147 (30), 135 (48), 127 (40), 115 (100), 105 (24), 91 (56), 79 (45), 67 (30), 55 (20). Найдено, %: С 82.67; Н 7.79. С₂₃Н₂₆О₂. Вычислено, %: С 82.60; Н 7.84.

(1S*,2R*)-1-(Адамантан-1-ил)пропан-1,2-диол (12). а. **транс-2-(Адамантан-1-ил)-3-метилоксиран (2а).** К смеси 0.5 г (2.8 ммоль) олефина **1а**, 28 мл CH₃CN, 3 мл ацетона и 19 мл водного ЭДТА (4×10⁻⁴ М) при 0°C и перемешивании добавили сухую смесь 4.37 г (14 ммоль) оксона и 1.79 г (21 ммоль) NaHCO₃ порциями в течение 1 ч. Реакционную смесь перемешивали 3 ч при 0°C и выливали в 30 мл воды, обрабатывали CH₂Cl₂ (3×15 мл). Органический слой сушили Na₂SO₄, растворитель отгоняли. Выход 0.35 г (72%), бесцветное масло.

б. **(1S*,2R*)-1-(Адамантан-1-ил)пропан-1,2-диол (12).** Диол **12** получали без выделения оксирана **2а**. После перемешивания реакционной смеси 3 ч при 0°C, смесь нагревали 3 ч при 50°C, выливали в воду, обрабатывали CH₂Cl₂ (3×15 мл). Органический слой сушили Na₂SO₄, растворитель отгоняли. Выход 0.32 г (54%), белый порошок, т.пл. 78–80°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3332, 2899, 2846, 1450, 1103. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 210 (2) [*M*]⁺, 166 (16), 165 (100), 135 (40), 105 (12), 91 (26), 79 (40), 67 (28). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.23 д (3H, CH₃, *J* 6.2 Гц), 1.58–1.70 м (12H, CH_{2Ad}), 1.63 уш.с (1H, OH), 1.96–1.97 м (3H, CH_{Ad}), 3.22 д (1H, AdCH, *J* 3.0 Гц), 3.9 к.д (1H, СНОН, *J* 6.2, 3.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 18.9, 28.4, 36.1, 37.2, 38.8, 67.8, 83.6. Найдено, %: С

74.36; Н 10.43. С₁₃Н₂₂О₂. Вычислено, %: С 74.24; Н 10.54.

(1S*,2R*)-1-(Адамантан-1-ил)-2-азидопропан-1-ол (13). Смесь 0.5 г (2.6 ммоль) оксирана **2а**, 12 мл этанола, 1.16 г (17.8 ммоль) NaN₃, 0.458 г (8.5 ммоль) NH₄Cl и 3 мл воды кипятили 70 ч. Этанол отгоняли в вакууме, к остатку добавляли 15 мл воды, обрабатывали CH₂Cl₂ (3×5 мл). Органический слой сушили Na₂SO₄, растворитель отгоняли. Выход 0.23 г (38%), бесцветное масло. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3468, 2900, 2846, 2086, 1450, 1110. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.32 д (3H, CH₃, *J* 6.8 Гц), 1.50–1.76 м (12H, CH_{2Ad}), 1.91–2.29 м (3H, CH_{Ad}), 2.28 уш.с (1H, OH), 3.20 д (1H, CHO, *J* 2.8 Гц), 3.62 к.д (1H, СНN₃, *J* 6.8, 2.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 14.7, 28.3, 36.7, 37.1, 38.7, 58.2, 81.6. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 207 (4) [*M* – N₂]⁺, 192 (15), 178 (42), 165 (100), 135 (14), 79 (20). Найдено, %: С 66.37; Н 8.91; N 17.92. С₁₃Н₂₁Н₃О. Вычислено, %: С 66.35; Н 8.99; N 17.86.

Хлоргидрины 14, 15а, б, 17а, б (общая методика) Смесь 2.6 ммоль оксирана **2а, е, к** и 5 мл конц. HCl кипятили 2 ч. К реакционной массе добавляли 10 мл воды, обрабатывали CH₂Cl₂ (3×10 мл), промывали содой, водой. Органический слой сушили Na₂SO₄, растворитель отгоняли. Смесь региоизомеров **17а, б** разделяли колоночной хроматографией, элюент CCl₄.

(1S*,2R*)-1-(Адамантан-1-ил)-2-хлорпропан-1-ол (14). Выход 63%, светло-желтое масло. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3462, 2899, 2846, 1451, 601. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.52 д (3H, CH₃, *J* 6.8 Гц), 1.54–1.76 м (12H, CH_{2Ad}), 1.91–2.39 м (3H, CH_{Ad}), 2.05 уш.с (1H, OH), 3.46 д (1H, CHO, *J* 1.8 Гц), 4.43 к.д (1H, СНCl, *J* 6.8, 1.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 20.1, 28.4, 37.1, 37.5, 38.9, 61.2, 83.7. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 228 (2) [*M*]⁺, 165 (28), 135 (100), 93 (20), 79 (28), 67 (10). Найдено, %: С 68.32; Н 9.14. С₁₃Н₂₁ClO. Вычислено, %: С 68.26; Н 9.25.

(1S*,2R*)-3-(Адамантан-1-ил)-1-хлор-1-фенилпропан-2-ол (15а) и (1S*,2R*)-3-(адамантан-1-ил)-2-хлор-1-фенилпропан-1-ол (15б). Получили трудноразделимую смесь региоизомеров **15а, б** в соотношении 1.5:1 по данным ГХ-МС и ЯМР ¹H. Выход 75%, светло-желтое маслообраз-

ное вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3437, 3029, 2897, 2845, 1450, 1105, 1092, 731, 696. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.09 д.д [1H, AdCH_2 , J 13.8, 8.0 Гц (**15a**)], 1.11 д.д [1H, AdCH_2 , J 12.9, 9.0 Гц (**15b**)], 1.21 д.д [1H, AdCH_2 , J 12.9, 9.0 Гц (**15b**)], 1.24 д.д [1H, AdCH_2 , J 13.8, 8.0 Гц (**15a**)], 1.46–1.72 м (24H, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 1.89–2.02 м (6H, CH_{Ad}), 2.02 уш.с [1H, OH (**15b**)], 2.48 уш.с [1H, OH (**15a**)], 4.12 т.д [1H, CHO, J 8.0, 7.3 Гц (**15a**)], 4.16 т.д [1H, CHCl , J 9.0, 5.5 Гц (**15b**)], 4.75 д [1H, CHCl , J 7.3 Гц (**15a**)], 4.78 д (1H, CHO, J 5.5 Гц (**15b**)], 7.29–7.37 м [$10\text{H}_{\text{аром}}$ (**15b**)]. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 28.7 (**15a**), 28.8 (**15b**), 32.2 (**15b**), 32.3 (**15a**), 37.0 (**15b**), 37.1 (**15a**), 42.8 (**15a**), 42.9 (**15b**), 47.6 (**15b**), 47.7 (**15a**), 68.5 (**15b**), 71.1 (**15a**), 71.7 (**15a**), 71.9 (**15b**), 128.1 (**15a**), 128.4 (**15a**), 128.6 (**15b**), 128.7 (**15b**), 128.8 (**15a**), 129.6 (**15b**), 138.0 (**15b**), 139.0 (**15a**). Масс-спектр **15a**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 304 (1) [M] $^+$, 268 (1), 179 (10), 135 (100), 125 (21), 107 (3), 91 (35), 79 (10). Масс-спектр **15b**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 269 (1) [$M - \text{Cl}$] $^+$, 192 (1), 177 (30), 135 (95), 91 (100), 79 (14).

(1R*,2R*)-1-(Адамантан-1-ил)-2-хлор-3-фенилпропан-1-ол (17a). Выход 47%, бесцветное маслообразное вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3471, 3034, 2900, 2846, 1604, 1452, 1382, 1080, 698. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.54–1.76 м (12H, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 1.91–2.02 м (3H, CH_{Ad}), 2.01 д (1H, OH, J 8.7 Гц), 3.07 д.д (1H, CHO, J 8.7, 1.1 Гц), 3.14 д (2H, CH_2Ph , J 7.4 Гц), 4.46 т.д (1H, CHCl , J 7.4, 1.1 Гц), 7.19–7.34 м ($5\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 28.3, 37.0, 37.4, 38.8, 43.8, 63.3, 78.9, 126.9, 128.9, 129.4, 138.0. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 304 (1) [M] $^+$, 268 (4), 165 (35), 135 (100), 107 (12), 91 (43), 79 (27), 55 (11). Найдено, %: С 74.92; Н 8.18. $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{ClO}$. Вычислено, %: С 74.86; Н 8.27.

(1S*,2R*)-1-(Адамантан-1-ил)-1-хлор-3-фенилпропан-2-ол (17b). Выход 18%, бесцветное маслообразное вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3480, 3052, 2901, 2845, 1600, 1450, 1379, 1103, 736. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.56–1.72 м (12H, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 1.96–2.10 м (3H, CH_{Ad}), 2.79 д.д (1H, CH_2Ph , J 13.5, 8.0 Гц), 2.99 д.д (1H, CH_2Ph , J 13.5, 6.4 Гц), 3.10 д (1H, CHCl , J 8.0 Гц), 3.51 с (1H, OH), 4.29 т.д (1H, CHO, J 8.0, 6.4 Гц), 7.22–7.37 м ($5\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 28.4, 36.8, 37.4, 39.6, 43.4, 70.3, 77.5, 126.7, 128.7, 129.3, 138.0. Найдено, %: С 74.94; Н 8.16. $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{ClO}$.

Вычислено, %: С 74.86; Н 8.27. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 304 (1) [M] $^+$, 268 (1), 212 (2), 177 (6), 135 (100), 121 (16), 92 (96), 91 (75), 79 (45), 55 (12).

(1S*,2R*)-3-(Адамантан-1-ил)-1-гидрокси-1-фенилпропан-2-илацетат (16a) и (1S*,2R*)-3-(адамантан-1-ил)-2-гидрокси-1-фенилпропилацетат (16b). Смесь 0.54 г (2.0 ммоль) оксирана **2k** и 6 мл (0.087 моль) AcOH 3 ч перемешивали при 60°C. Кислоту отгоняли в вакууме, добавляли 20 мл воды, обрабатывали CH_2Cl_2 (3×10 мл), промывали содой, водой. Органический слой сушили Na_2SO_4 , растворитель отгоняли. Выход 0.4 г (63%), светло-желтое масло. Получили трудноразделимую смесь региоизомеров **16a**, **b** в соотношении 1.5:1 по данным ГХМС и ЯМР ^1H . ИК спектр, ν , см^{-1} : 3431, 2899, 2845, 1736, 1450, 1233, 700. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.19–1.30 м [2H, AdCH_2 , (**16b**)], 1.35–1.41 м [2H, AdCH_2 , (**16a**)], 1.41–1.64 м (24H, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 1.85–2.01 м (6H, CH_{Ad}), 1.98 д [1H, OH, J 1.2 Гц (**16b**)], 2.05 с [3H, CH_3 (**16a**)], 2.07 д [1H, OH, J 1.2 Гц (**16a**)], 2.10 с [3H, CH_3 (**16b**)], 4.06 м [1H, CHO (**16b**)], 4.55 д [1H, CHOH , J 6.5 Гц (**16a**)], 5.31 м [1H, CHOAc (**16b**)], 5.53 д [1H, CHOAc , J 6.5 Гц (**16a**)], 7.23–7.34 м ($10\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 21.2 (**16b**), 21.5 (**16a**), 28.5 (**16b**), 28.7 (**16a**), 31.9 (**16b**), 32.1 (**16a**), 36.9 (**16b**), 37.0 (**16a**), 42.4 (**16a**), 42.8 (**16b**), 44.4 (**16a**), 47.0 (**16b**), 70.1 (**16b**), 73.4 (**16a**), 76.3, 80.1 (**16a**), 126.8 (**16b**), 127.0 (**16a**), 127.5 (**16a**), 128.0 (**16b**), 128.2 (**16b**), 128.5 (**16a**), 138.9 (**16b**), 140.7 (**16a**), 170.3 (**16a**), 171.9 (**16b**). Масс-спектр (**16a**), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 328 (10) [M] $^+$, 285 (3), 268 (10), 250 (2), 177 (2), 150 (10), 135 (100), 107 (65), 91 (30), 79 (37), 43 (45). Масс-спектр (**16b**), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 310 (9) [$M - \text{OH}$] $^+$, 285 (1), 268 (8), 239 (2), 177 (2), 150 (10), 135 (100), 107 (25), 91 (22), 79 (18), 43 (40).

2-[Адамантан-1-ил]-3-гидроксипропановая кислота (18). К смеси 0.6 г (2.0 ммоль) оксирана **2c** в 6 мл CCl_4 при температуре -10°C и перемешивании по каплям добавляли 0.8 мл (20 ммоль) дымящей HNO_3 . Реакционную массу выдерживали 3 ч при охлаждении, затем добавляли 20 мл воды. Органический слой отделяли и промывали 40%-ным раствором KOH (3×20 мл). Водный слой упаривали до $\frac{1}{2}$ объема и добавляли HCl до pH 3. Осадок отфильтровывали, промывали водой, су-

шили. Выход 0.26 г (52%). Белый порошок, т.пл. 198°C (с разл.) (180–181°C [22]).

Аминохлоргидрины 19a, b, 20a, b (общая методика). Смесь 9 ммоль оксирана **3a, 4b, c, 10** и 10 мл конц. HCl кипятили в течение 5 ч (для **20b** перемешивали при 25°C 15 ч). Добавляли 30 мл воды, затем NaOH до pH 9. Экстрагировали толуолом (3×20 мл), экстракт промывали водой, сушили Na₂SO₄. Раствор продукта в толуоле насыщали газ. HCl. Осадок отфильтровывали и промывали Et₂O.

(2R*,3S*)-3-(Адамантан-1-ил)-2-хлор-N,N-диэтил-3-гидроксипропан-1-аминий хлорид (19a). Выход 43%, т.пл. 114–116°C [17].

(2R*,3S*)-1-[3-(Адамантан-1-ил)-2-хлор-3-гидроксипропил]-1,2,3,6-тетрагидропиридиний хлорид (19b). Выход 69%, белый порошок, т.пл. 175°C (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3284, 2902, 2848, 1629, 1450, 1267, 1085, 756. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м.д.: 1.53–1.80 м (12H, CH_{2Ad}), 1.86–1.97 м (3H, CH_{Ad}), 2.25 уш.с (1H, OH), 3.10–3.25 м (2H, C³H₂), 3.32–3.38 м (2H, C²H₂), 3.41–3.50 м (2H, CH₂N), 3.67 д (1H, CHO, *J* 6.4 Гц), 3.70–3.88 м (2H, C⁶H₂), 4.68–4.72 м (1H, CHCl), 5.62–5.84 м (2H, C⁴H=C⁵H), 10.64 уш.с (1H, NH⁺). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ , м.д.: 22.3, 28.3, 36.5, 36.9, 39.3, 48.6, 49.4, 51.2, 64.3, 76.6, 120.7, 125.7. Найдено, %: C 62.36; H 8.50; N 4.13. C₁₈H₂₉Cl₂NO. Вычислено, %: C 62.42; H 8.44; N 4.04.

4-[2-(Адамантан-1-ил)-3-хлор-2-гидроксипропил]морфолиний хлорид (20a). Выход 47%, белый порошок, т.пл. 162°C (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3346, 2904, 2848, 1448, 1112, 1074, 873, 752. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.60–1.85 м (12H, CH_{2Ad}), 1.94–2.05 м (3H, CH_{Ad}), 3.01–3.20 м (2H, NCH₂морфолин), 3.28 д (1H, CH₂N, *J* 13.3 Гц), 3.45 д (1H, CH₂N, *J* 13.3 Гц), 3.65–3.78 м (2H, NCH₂морфолин), 3.87 д (1H, CH₂Cl, *J* 12.6 Гц), 3.89–3.95 м (2H, OCH₂морфолин), 4.29 д (1H, CH₂Cl, *J* 12.6 Гц), 4.42–4.52 м (2H, OCH₂морфолин), 11.33 уш.с (1H, NH⁺). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 28.3, 36.0, 36.7, 40.3, 45.8, 55.1, 56.8, 60.4, 63.5, 63.6, 75.7. Найдено, %: C 58.35; H 8.39; N 4.11. C₁₇H₂₉Cl₂NO₂. Вычислено, %: C 58.28; H 8.34; N 4.00.

2-(Адамантан-1-ил)-N-бензил-3-хлор-2-гидроксипропан-1-аминий хлорид (20b). Выход

63%, белый порошок, т.пл. 148°C (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3350, 3097, 2901, 2846, 1583, 1448, 1209, 1099, 746, 698. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м.д.: 1.51–1.60 м (12H, CH_{2Ad}), 1.84–1.95 м (3H, CH_{Ad}), 2.92 д (1H, CH₂N, *J* 12.0 Гц), 3.07 д (1H, CH₂N, *J* 12.0 Гц), 3.74 д (1H, CH₂Cl, *J* 11.9 Гц), 3.81 д (1H, CH₂Cl, *J* 11.9 Гц), 4.10 д (1H, CH₂Ph, *J* 13.5 Гц), 4.17 д (1H, CH₂Ph, *J* 13.5 Гц), 5.57 уш.с (1H, OH), 7.37–7.39 м (3H_{аром}), 7.57–7.59 м (2H_{аром}), 8.73 уш.с (2H, NH₂⁺). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ , м.д.: 28.3, 32.8, 35.8, 36.6, 47.0, 47.4, 51.3, 74.3, 129.1, 129.5, 131.1, 132.0. Найдено, %: C 64.77; H 7.95; N 3.90. C₂₀H₂₉Cl₂NO. Вычислено, %: C 64.86; H 7.89; N 3.78.

(Z,E)-1-(Адамантан-1-ил)-3-(фенилтио)проп-2-ен-1-ол (21a, b). К смеси 0.5 г (1.7 ммоль) оксирана **11a** в 7 мл ТГФ при перемешивании добавляли 1.65 мл (2.6 ммоль) *n*-BuLi (1.6 М раствора в гексане) при –78°C и выдерживали в течение 2 ч. Затем добавляли водный раствор NH₄Cl, смесь обрабатывали CH₂Cl₂ (3×15 мл). Объединенные экстракты промывали водой, сушили Na₂SO₄, растворитель отгоняли. Выход 0.43 г (86%), светло-желтое масло. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3381, 3100, 2899, 2845, 1678, 1314, 735, 689. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д., **Z-изомер**: 1.58 уш.с (1H, OH), 1.60–1.79 м (12H, CH_{2Ad}), 1.97–2.05 м (3H, CH_{Ad}), 4.11 д (1H, CHO, *J* 8.7 Гц), 5.84 д.д (1H, CH=CHSPh, *J* 9.6, 8.7 Гц), 6.41 д (1H, CHS, *J* 9.6 Гц), 7.25–7.27 м (1H_{аром}), 7.30–7.38 м (4H_{аром}); **E-изомер**: 1.57 уш.с (1H, OH), 1.67–1.79 м (12H, CH_{2Ad}), 1.97–2.05 м (3H, CH_{Ad}), 3.65 д (1H, CHO, *J* 7.3 Гц), 5.94 д.д (1H, CH=CHSPh, *J* 15.1, 7.3 Гц), 6.38 д (1H, CHS, *J* 15.1 Гц), 7.22–7.25 м (1H_{аром}), 7.28–7.34 м (4H_{аром}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д., **Z-изомер**: 28.4, 37.2, 37.7, 38.2, 81.1, 125.6, 126.9, 129.2, 129.8, 132.0, 136.0; **E-изомер**: 28.4, 37.1, 37.3, 38.0, 81.1, 126.7, 127.0, 129.1, 129.3, 130.8, 135.3. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 300 (100) [M]⁺, 257 (22), 191 (16), 173 (26), 147 (42), 135 (46), 131 (23), 119 (22), 91 (29).

(E)-3-(Адамантан-1-ил)акриальдегид (22). К смеси 0.85 г (3.0 ммоль) оксирана **2f**, 5 мл (28 ммоль) ГМФТА в 20 мл ТГФ при –78°C добавляли 17 мл (28 ммоль) *n*-BuLi (1.6 М раствора в гексане). Смесь перемешивали 2 ч при –78°C. Затем при комнатной температуре добавляли водный раствор NH₄Cl, экстрагировали CH₂Cl₂

(3×15 мл). Объединенные экстракты промывали водой, сушили Na₂SO₄, растворитель отгоняли, а остаток очищали колоночной хроматографией, элюент CH₂Cl₂–петролейный эфир (1:6). Выход 0.12 г (21%), бесцветное маслообразное вещество. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2901, 2847, 1686, 1449, 972. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.60–1.74 м (12H, CH_{2Ad}), 1.94–2.05 м (3H, CH_{Ad}), 5.01 д.д (1H, CHCHO, *J* 16.0, 8.0 Гц), 6.79 д (1H, AdCH, *J* 16.0 Гц), 9.47 д (1H, CHO, *J* 8.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 28.2, 37.1, 37.2, 40.9, 128.1, 169.1, 195.5. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 190 (4) [*M*]⁺, 135 (100), 107 (6), 93 (42), 91 (29), 79 (28), 77 (12). Найдено, %: С 82.10; Н 9.47. С₁₃Н₁₈О. Вычислено, %: С 82.06; Н 9.54.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 17-03-01292, № 19-03-00929), в рамках Госзадания (№ 0778-2020-0005).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ydine A.K. Aziridines and Epoxides in Organic Synthesis, Wiley-VCH, Weinheim **2006**, 451.
2. Singh G.S., Mollet K., D'hooghe M., De Kimpe N. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1441–1498. doi 10.1021/cr3003455
3. Boruwa J., Borah J.C., Kalita B., Barua N.C. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 7355–7358. doi 10.1016/j.tetlet.2004.07.157
4. Nonn M., Remete A.M., Fülöp F., Kiss L. *Tetrahedron.* **2017**, *73*, 5461–5483. doi 10.1016/j.tet.2017.07.062
5. Singh S., Guiry P.J. *Tetrahedron.* **2010**, *66*, 5701–5706. doi 10.1016/j.tet.2010.05.032
6. Takahashi Y., Isobe K., Hagiwara H., Kosugi H., Uda H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, *14*, 714–715. doi 10.1039/C39810000714
7. Coleman R. S., Li J., Navarro A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001** *40*, 1736–1739. doi 10.1002/1521-3773
8. Casely-Hayford M.A., Pors K., James C.H., Patterson L.H., Hartleyb J.A., Searcey M. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 3585–3589. doi 10.1039/b508908e
9. Schinzer D., Bauer A., Böhm O.M., Limberg A., Cordes M. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2483–2491. doi 10.1002/(SICI)1521-3765(19990903)5:9<2483::AID-CHEM2483>3.0.CO;2-N
10. Антипин И.С., Казымова М.А., Кузнецов М.А., Васильев А.В., Ищенко М.А., Кирышкин А.А., Кузнецова Л.М., Макаренко С.В., Островский В.А., Петров М.Л., Солод О.В., Тришин Ю.Г., Яковлев И.П., Ненайденко В.Г., Белоглазкина Е.К., Белецкая И.П., Устынюк Ю.А., Соловьев П.А., Иванов И.В., Малина Е.В., Сивова Н.В., Негребецкий В.В., Бауков Ю.И., Пожарская Н.А., Травень В.Ф., Щекотихин А.Е., Варламов А.В., Борисова Т.Н., Лесина Ю.А., Краснокутская Е.А., Рогожников С.И., Шуров С.Н., Кустова Т.П., Ключев М.В., Хелевина О.Г., Стужин П.А., Федоров А.Ю., Гуцин А.В., Додонов В.А., Колобов А.В., Плахтинский В.В., Орлов В.Ю., Кривенько А.П., Федотова О.В., Пчелинцева Н.В., Чарушин В.Н., Чупахин О.Н., Климочкин Ю.Н., Климочкина А.Ю., Курятников В.Н., Малиновская Ю.А., Левина А.С., Журавлев О.Е., Ворончихина Л.И., Фисюк А.С., Аксенов А.В., Аксенов Н.А., Аксенова И.В. *ЖОрХ.* **2017**, *53*, 1257–1408. [Antipin I.S., Kazymova M.A., Kuznetsov M.A., Vasilyev A.V., Ishchenko M.A., Kiryushkin A.A., Kuznetsova L.M., Makarenko S.V., Ostrovskii V.A., Petrov M.L., Solod O.V., Trishin Yu.G., Yakovlev I.P., Nenaidenko V.G., Beloglazkina E.K., Beletskaya I.P., Ustynyuk Yu.A., Solov'ev P.A., Ivanov I.V., Malina E.V., Sivova N.V., Negrebetskii V.V., Baukov Yu.I., Pozharskaya N.A., Traven' V.F., Shchekotikhin A.E., Varlamov A.V., Borisova T.N., Lesina Yu.A., Krasnokutskaya E.A., Rogozhnikov S.I., Shurov S.N., Kustova T.P., Klyuev M.V., Khelevina O.G., Stuzhin P.A., Fedorov A.Yu., Gushchin A.V., Dodonov V.A., Kolobov A.V., Plakhtinskii V.V., Orlov V.Yu., Kriven'ko A.P., Fedotova O.V., Pchelintseva N.V., Charushin V.N., Chupakhin O.N., Klimochkin Yu.N., Klimochkina A.Yu., Kuryatnikov V.N., Malinovskaya Yu.A., Levina A.S., Zhuravlev O.E., Voronchikhina L.I., Fisyuk A.S., Aksenov A.V., Aksenov N.A., Aksenova, I.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 1275–1437.] doi 10.1134/S1070428017090019
11. Леонова М.В., Баймуратов М.Р., Головин Е.В., Климочкин Ю.Н. *ЖОрХ.* **2014**, *50*, 194–197. [Leonova M.V., Baimuratov M.R., Golovin E.V., Klimoch-

- kin Yu.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, *50*, 183–186.] doi 10.1134/S1070428014020079
12. Баймуратов М.Р., Леонова М.В., Климошкин Ю.Н. *ЖОХ.* **2014**, *84*, 552–556. [Baimuratov M.R., Leonova M.V., Klimochkin Yu.N. *Russ. J. Gen. Chem.* **2014**, *84*, 632–636.] doi 10.1134/S1070363214040057
 13. Савельева С.А., Леонова М.В., Баймуратов М.Р., Климошкин Ю.Н. *ЖОрХ.* **2018**, *54*, 994–1000. [Saveleva S.A., Leonova M.V., Baimuratov M.R., Klimochkin Yu.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 996–1002.] doi 10.1134/S1070428018070047
 14. Rebeck J., Jr., Marshall L., McManis J., Wolak J. *Org. Chem.* **1986**, *51*, 1649–1653. doi 10.1021/jo00360a003
 15. Macdonald C.J., Schaefer T. *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 1033–1045.
 16. Леонова М.В., Белая Н.В., Баймуратов М.Р., Климошкин Ю.Н. *ЖОрХ.* **2018**, *54*, 1634–1641. [Leonova M.V., Belaya N.V., Baimuratov M.R., Klimochkin Yu.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 1643–1651.] doi 10.1134/S1070428018110040
 17. Shiryaev V.A., Radchenko E.V., Palyulin V.A., Zefirov N.S., Bormotov N.I., Serova O.A., Shishkina L.N., Baimuratov M.R., Bormasheva K.M., Gruzd Y.A., Ivleva E.A., Leonova M.V., Lukashenko A.V., Osipov D.V., Osyanin V.A., Reznikov A.N., Shadrikova V.A., Sibiryakova A.E., Tkachenko I.M., Klimochkin Y.N. *Eur. J. Med. Chem.* **2018**, *158*, 214–235. doi 10.1016/j.ejmech.2018.08.009
 18. Ширяев А.К., Моисеев И.К., Строганов В.Ф. А.с. 1504972 (1987). СССР. Б.И. **2006**, № 36.
 19. Takano S., Sugihara Y., Ogasawara K. *Heterocycles.* **1994**, *39*, 59–66. doi 10.3987/COM-94-S(B)42
 20. Takano S., Sugihara Y., Ogasawara K. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 845–846. doi 10.1016/0040-4039(93)89028-O
 21. Jimeno C., Pastó M., Riera A., Pericàs M. A. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3130–3138. doi 10.1021/jo0340071
 22. Takacs J.M., Jaber M.R., Vellekoop A.S. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2742–2748. doi 10.1021/jo9720804

Synthesis and Reactions of Functionally Substituted 2-(Adamantan-1-yl)oxiranes

M. V. Leonova*, L. P. Permyakova, M. R. Baimuratov, and Yu. N. Klimochkin

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

*e-mail: mvleon@mail.ru

Received December 4, 2019; revised February 18, 2020; accepted February 19, 2020

The functionally substituted oxiranes by epoxidation of unsaturated compounds of the adamantane series with *m*-chloroperbenzoic acid synthesized. Reactions of epibromohydrins with *N*-, *O*-, *S*-nucleophiles lead to the formation of only halogen substitution products. The reaction of 2-(adamantan-1-yl)-2-(bromomethyl)oxirane with 98% nitric acid produces 2-(adamantan-1-yl)-3-hydroxypropanoic acid. The acid-catalyzed ring opening of aminomethyloxiranes leads to trifunctional derivatives – adamantane-containing amino halohydrins. Trans-phenylthiomethyloxiran under the action of *n*-butyllithium gives (*Z,E*)-1-(adamantan-1-yl)-3-(phenylthio)-prop-2-en-1-ol, while trans-phenoxy-methyloxirane forms (*E*)-3-(adamantan-1-yl)acrylaldehyde.

Keywords: adamantane, olefins, epoxidation, oxiranes, ring opening reactions, nucleophilic substitution