

СИНТЕЗ 3,5-БИС(ГИДРОКСИМЕТИЛ)АДАМАНТАН-1-ОЛОВ И 3,5-БИС(НИТРОКСИМЕТИЛ)-1-АДАМАНТИЛНИТРАТОВ

© 2020 г. Е. А. Ивлева*, А. И. Казакова, Ю. Н. Климочкин

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

*e-mail: elena.a.ivleva@yandex.com

Поступила в редакцию 27 апреля 2020 г.

После доработки 01 мая 2020 г.

Принята к публикации 14 мая 2020 г.

Разработан удобный метод получения 3,5-бис(гидроксиметил)адамантан-1-олов, основанный на последовательном нитроксилировании 1,3-бис(ацетоксиметил)адамантанов дымящей азотной кислотой, щелочном гидролизе промежуточных 3,5-бис(ацетоксиметил)-1-адамантилнитратов и последующей реакции 3,5-бис(гидроксиметил)-1-адамантилнитратов с гидразин гидратом. Осуществлен синтез нитроэфиров из 3,5-бис(гидроксиметил)адамантан-1-олов в системе дымящая азотная кислота–уксусный ангидрид.

Ключевые слова: нитроксилирование, дымящая азотная кислота, многоатомные спирты, адамантан, нитроэфиры, гидролиз.

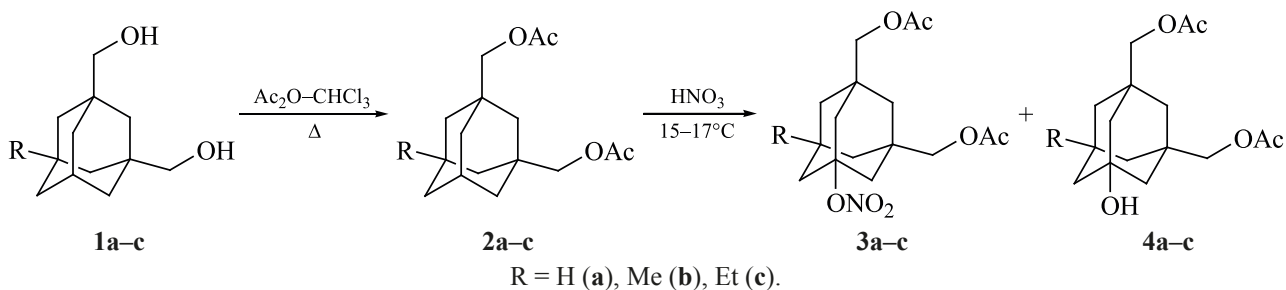
DOI: 10.31857/S0514749220090104

Многоатомные спирты адамантанового ряда нашли свое применение в качестве исходных соединений в синтезе веществ и материалов. Они используются для получения полимерных материалов [1], катионных ПАВ [2, 3], антипиренов для поликарбоната [4], конформационно-жестких краун-эфиров [5, 6], биологически активных веществ [7], новых термостабильных основ масел [8–10]. В настоящее время разработаны методы получения многоатомных спиртов адамантанового ряда, содержащих гидроксильные группы в узловых положениях каркаса. Так 1,3-адамантандиол получают из 1-адамантанола под действием различных окислителей [11–14], гидролизом 1,3-динитрокси- [15, 16] и 1,3-дибром-адамантана [17], декарбоксилированием 1,3-адамантандикарбоновой кислоты [18]. Реакции окисления и гидролиза применяются и при синтезе 1,3,5-адамантантриола [3, 5, 11, 19–22] и 1,3,5,7-адамантантетраола [6, 7, 23–27]. Имеются сведения о синтезе двухатомного спирта, в котором обе ОН-группы отделены от каркаса одним метиленовым

звеном. Способы их получения заключаются в восстановлении 1,3-адамантандикарбоновой кислоты [10, 17, 28, 29], либо ее эфиров [30, 31], гидроксиметилировании 1,3-дийодадамантана [32]. Восстановлением триметилового эфира 1,3,5-адамантантрикарбоновой кислоты получают 1,3,5-трис(карбоксиметил)адамантан [33].

В то же время только единичные работы посвящены методам получения спиртов адамантанового ряда, в которых одна из гидроксильных групп жестко зафиксирована за счет непосредственного связывания с каркасом, а другая обладает ограниченной конформационной подвижностью за счет наличия в структуре спейсерного мостика, например, метиленового звена [2, 32, 34, 35]. Отсутствуют сведения о получении трехатомных спиртов смешанного типа, в которых 2 гидроксильные группы отделены от каркаса, а одна непосредственно с ним связана. Интерес к синтезу таких спиртов обусловлен возможностью их использования в

Схема 1.



качестве исходных субстратов в синтезе широкого ряда функциональных производных адамантана, веществ и материалов с комплексом ценных свойств [36].

В качестве исходных соединений использовали 1,3-бис(гидроксиметил)адамантаны **1a-c**, синтез которых осуществляли из соответствующих 1,3-адамантандикарбоновых кислот по методу [17]. Спирты **1a-c** ацилировали уксусным ангидридом, полученные диэфиры **2a-c** нитроксилировали дымящей азотной кислотой с образованием 3,5-бис(ацетоксиметил)-1-адамантилнитратов **3a-c** (схема 1).

Реакцию нитроксилирования соединений **2a-c** проводили с использованием 85 экв дымящей азотной кислоты при температуре $15-17^\circ\text{C}$. При проведении реакции при температуре $22-24^\circ\text{C}$ выход продуктов **3a-c** снижается на 25–30%, что связано с окислением ацетоксиметильных групп. Известно, что наличие метильной группы в узловом положении каркаса снижает реакционную способность субстратов [36, 37], в том числе в реакции нитроксилирования [38, 39], а наличие этильной группы, наоборот, увеличивает. Поэтому время реакции варьировалось от 14 до 18 ч. Выходы нитроксипроизводных **3a-c** составили 52–82% после очистки колоночной

хроматографией. В спектрах ЯМР ^{13}C соединений **3a-c** сигнал четвертичного атома углерода, связанного с нитроксигруппой, проявляется при 89–91 м.д. Наряду с нитроксипроизводными **3a-c**, образуются 3,5-бис(ацетоксиметил)адамантан-1-олы **4a-c**. Выход соединений **4a, b** составил 14–15%. Спирт **4c** в индивидуальном виде выделить не удалось. В спектрах ЯМР ^{13}C спиртов **4a, b** сигнал четвертичного атома углерода, связанного с OH-группой, проявляется при 68–69 м.д.

3,5-Бис(ацетоксиметил)-1-адамантилнитраты **3a-c** подвергали щелочному гидролизу с образованием соответствующих 3,5-бис(гидроксиметил)-1-адамантилнитратов **5a-c**. Гидролиз проводили с использованием 2 экв гидроксида натрия в изопропанолу при кипении в течение 5 ч (схема 2). Выходы соединений **5a-c** составили 55–75%.

При проведении кислотного гидролиза соединения **3a** в 10%-ной серной кислоте образуется 5-гидроксиадамантан-1,3-дикарбоновая кислота (**6**). В процессе гидролиза происходит выделение азотной кислоты, что приводит к окислению гидроксиметильных групп до карбоксильных. Восстановлением кислоты **6** по методу [17] был получен 3,5-бис(гидроксиметил)адамантан-1-ол (**7a**) с выходом 85% (схема 3).

Схема 2.

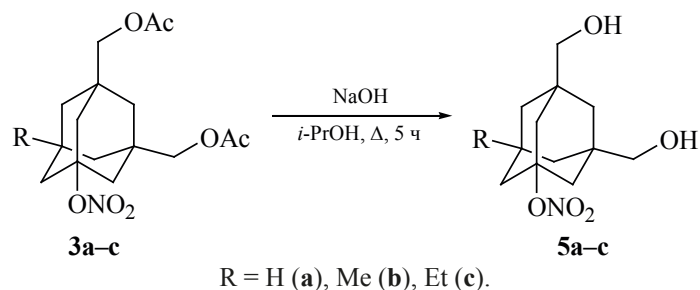
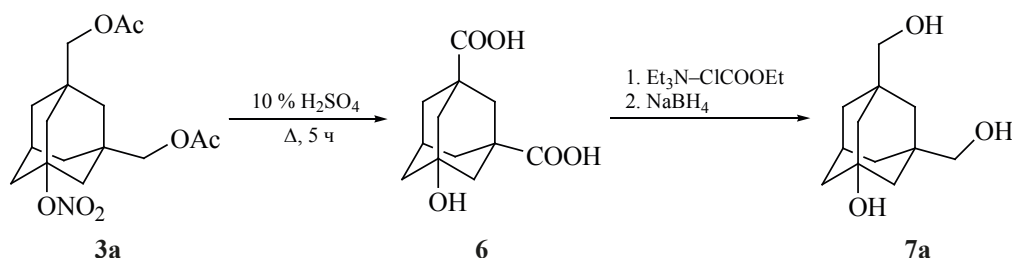


Схема 3.



Реакция соединений **5a–c** с гидразин гидратом в бутаноле приводит к образованию целевых триолов адамантанового ряда **7a–c** (схема 4). Выходы продуктов составили 70–82%. В спектрах ЯМР ^{13}C триолов **7a–c** сигнал четвертичного атома углерода, связанного с OH-группой, проявляется при 68–69 м.д.

Далее был осуществлен синтез 3,5-бис(нитроксиметил)-1-адамантилнитратов **8a–c** обработкой спиртов **7a–c** смесью дымящая азотная кислота–уксусный ангидрид (схема 5), которая является более селективной нитроксилирующей системой [40]. Реакции проводили в течение 1 ч при 5–10°C. Выходы продуктов составили 68–85%. В спектрах ЯМР ^{13}C нитроэфиров **8a–c** четвертичный атом углерода, связанный с ONO_2 группой, проявляется в области 88.0–89.0 м.д.

Нитроксипроизводные адамантанового ряда также являются ценными соединениями при полу-

чении различных производных адамантанового ряда [41, 42], а некоторые из них уже нашли свое применение в различных областях. Установлено, что 1,3,5,7-тетранитроксиадамантан по своим взрывчатым характеристикам превосходит тринитротолуол [23, 43]. За счет объединения в одной молекуле фрагментов мепампана и ONO_2 -групп получены новые вещества, обладающие нейропротекторным действием и сосудорасширяющей активностью [17].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировали на спектрометре Shimadzu IR Affinity-1 (Япония) с использованием приставки НВПО. 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. Температуры плавления определены капиллярным методом

Схема 4.

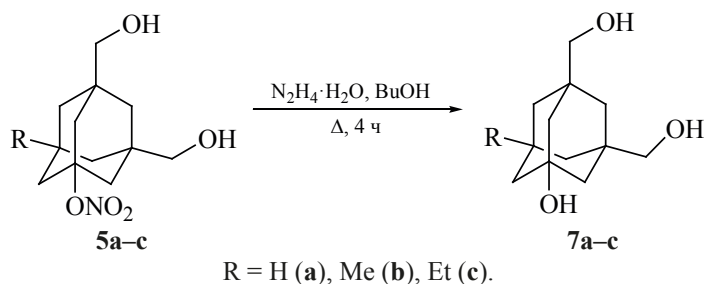
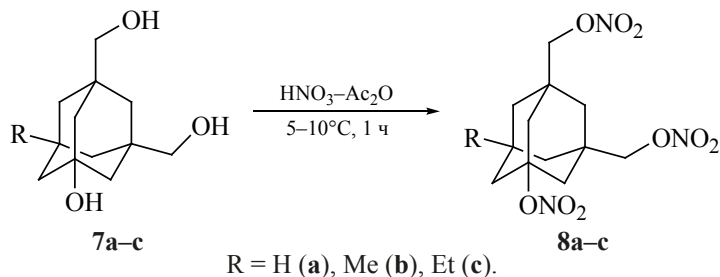


Схема 5.



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. Исходные 1,3-адамантандикарбоновые кислоты были получены по методу [44].

1,3-Бис(гидроксиметил)адамантан (1a) получен по методике [17]. Выход 3.32 г (76%), т.пл. 174–175°C (толуол) (т.пл. 174.9–175.3°C [29]). $C_{12}H_{20}O_2$.

Аналогично получены соединения **1b, c**.

1,3-Бис(гидроксиметил)-7-метиладамантан (1b). Получали из 8 г (0.034 моль) 5-метил-1,3-адамантандикарбоновой кислоты. Выход 5 г (71%), бесцветные кристаллы, т.пл. 133–134°C (толуол). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3291 (ОН), 2942, 2906, 2859 (CH_{Ad}). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.76 с (3H, CH_3), 0.99–1.10 м (6H, CH_{Ad}), 1.21–1.24 м (6H, CH_{Ad}), 1.97–2.00 м (1H, CH_{Ad}), 2.96–2.97 м (4H, CH_2), 4.26–4.27 м (2H, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 29.0 (CH_3), 30.7, 31.3 (CH), 36.1, 38.6 (CH_2), 40.9 (CH_2), 44.1 (CH_2), 46.4 (CH_2), 72.0 (CH_2). Найдено, %: С 74.30; Н 10.60. $C_{13}H_{22}O_2$. Вычислено, %: С 74.24; Н 10.54.

1,3-Бис(гидроксиметил)-7-этиладамантан (1c). Получали из 6 г (0.023 моль) 5-этил-1,3-адамантандикарбоновой кислоты. Выход 3.47 г (65%), т.пл. 118–120°C (толуол). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3240 (ОН), 2912, 2897, 2848 (CH_{Ad}). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.72 т (3H, CH_3 , J 7.6 Гц), 0.98–1.09 м (8H, CH_{Ad} , CH_2), 1.24–1.25 м (6H, CH_{Ad}), 2.00–2.01 м (1H, CH_{Ad}), 2.97–2.98 д (4H, CH_2 , J 5.2 Гц), 4.26 т (2H, ОН, J 5.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 7.6 (CH_3), 28.9 (CH), 33.2, 36.0, 36.3 (CH_2), 39.0 (CH_2), 41.2 (CH_2), 41.5 (CH_2), 43.8 (CH_2), 72.1 (CH_2). Найдено, %: С 75.02; Н 10.85. $C_{14}H_{24}O_2$. Вычислено, %: С 74.95; Н 10.78.

1,3-Бис(ацетоксиметил)адамантан (2a). Смесь 2.44 г (0.012 моль) 1,3-бис(гидроксиметил)-адамантана (**1a**) и 2.6 мл (0.027 моль) уксусного ангидрида в 10 мл хлороформа нагревали при кипении в течение 5 ч. Растворитель отгоняли. Полученный продукт хроматографировали, в качестве элюента использовали хлористый метилен. Выход 3.3 г (95%), бесцветное масло. $C_{16}H_{24}O_4$.

Аналогично получены соединения **2b, c**.

1,3-Бис(ацетоксиметил)-7-метиладамантан (2b). Получали из 3.5 г (0.017 моль) спирта **1b**. Выход 4.60 г (94%), светло-желтое масло, n_D^{20} 1.4745. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2947, 2898, 2865 (CH_{Ad}), 1734 (C=O), 1237 (C–O). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 0.83 с (3H, CH_3), 1.17–1.47 м (12H, CH_{Ad}), 2.04 с (6H, CH_3), 2.06–2.12 м (1H, CH_{Ad}), 3.70 с (4H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: 21.0 (CH_3), 28.6 (CH_3), 30.4, 30.5 (CH), 34.5, 38.7 (CH_2), 40.4 (CH_2), 43.4 (CH_2), 45.7 (CH_2), 73.4 (CH_2), 171.3. Найдено, %: С 69.42; Н 8.96. $C_{17}H_{26}O_4$. Вычислено, %: С 69.36; Н 8.90.

1,3-Бис(ацетоксиметил)-7-этиладамантан (2c). Получали из 2.72 г (0.012 моль) спирта **1c**. Выход 3.54 г (95%), светло-желтое масло, n_D^{20} 1.4748. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2963, 2897, 2845 (CH_{Ad}), 1736 (C=O). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 0.76 т (3H, CH_3 , J 7.6 Гц), 1.13–1.20 м (8H, CH_{Ad} , CH_2), 1.32–1.38 м (6H, CH_{Ad}), 2.02 с (6H, CH_3), 2.09–2.12 м (1H, CH_{Ad}), 3.69 с (4H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: 7.1 (CH_3), 21.0 (CH_3), 28.4 (CH), 33.0, 34.3, 35.9 (CH_2), 38.4 (CH_2), 40.7 (CH_2), 40.8 (CH_2), 43.2 (CH_2), 73.5 (CH_2), 171.3. Найдено, %: С 70.16; Н 9.21. $C_{18}H_{28}O_4$. Вычислено, %: С 70.10; Н 9.15.

3,5-Бис(ацетоксиметил)-1-адамантилнитрат (3a). К 2 г (0.007 моль) диэфира **2a** при перемешивании добавляли по каплям 25.1 мл (0.607 моль) дымящей азотной кислоты при 15–17°C и выдерживали при комнатной температуре 15 ч. Реакционную массу выливали на лед, продукт экстрагировали хлористым метиленом (5×10 мл). Объединенные органические фракции промывали 10%-ным раствором гидроксида натрия и водой до нейтральной среды. Экстракт сушили над сульфатом натрия и удаляли в вакууме на роторном испарителе. Остаток хроматографировали, элюент четыреххлористый углерод–этилацетат (4:1). Выход 1.98 г (82%). Светло-желтое масло, которое постепенно кристаллизуется. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2938, 2906, 2858 (CH_{Ad}), 1736 (C=O), 1612, 1274 (ONO_2). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.20–1.57 м (6H, CH_{Ad}), 1.86–1.95 м (4H, CH_{Ad}), 2.04–2.09 м (8H, CH_{Ad} , 2 CH_3), 2.37–2.44 м (1H, CH_{Ad}), 3.78 с (4H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: 20.9 (CH_3), 29.9 (CH), 37.3, 37.4 (CH_2), 38.6 (CH_2), 39.9 (CH_2), 40.9 (CH_2), 72.0

(CH₂), 89.7, 171.0. Найдено, %: С 56.36; Н 6.86; N 4.17. C₁₆H₂₃NO₇. Вычислено, %: С 56.30; Н 6.79; N 4.10. При очистке был выделен **3,5-бис(ацетоксиметил)адамантан-1-ол (4а)** с выходом 0.4 г (15%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3468 (ОН), 2939, 2908, 2853 (CH_{Ad}), 1732 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.18–1.25 м (2H, CH_{Ad}), 1.29–1.52 м (8H, CH_{Ad}), 1.62–1.63 м (2H, CH_{Ad}), 2.03 с (6H, CH₃), 2.27–2.32 м (1H, CH_{Ad}), 3.43 с (1H, OH), 3.75 с (4H, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 20.9 (CH₃), 29.9 (CH), 37.0, 37.5 (CH₂), 40.0 (CH₂), 44.1 (CH₂), 46.3 (CH₂), 68.9, 72.5 (CH₂), 171.3. Найдено, %: С 64.90; Н 8.22. C₁₆H₂₄O₅. Вычислено, %: С 64.84; Н 8.16.

Аналогично получены соединения **3b**, **с**.

3,5-Бис(ацетоксиметил)-7-метил-1-адамантилнитрат (3b). Получали из 2 г (0.007 моль) диэфира **2b** и 24 мл (0.482 моль) дымящей азотной кислоты при 15–20°C в течение 18 ч. Элюент четыреххлористый углерод–этилацетат (8:3). Выход 1.48 г (62%), светло-желтое масло. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2947, 2902, 2866 (CH_{Ad}), 1735 (C=O), 1614, 1278 (ONO₂). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 0.98 с (3H, CH₃), 1.19–1.42 м (6H, CH_{Ad}), 1.80–1.82 м (2H, CH_{Ad}), 1.86–1.92 м (4H, CH_{Ad}), 2.06 с (6H, CH₃), 3.81 с (4H, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 20.9 (CH₃), 29.4 (CH₃), 33.9, 37.8, 39.4 (CH₂), 40.3 (CH₂), 44.6 (CH₂), 45.3 (CH₂), 71.8 (CH₂), 90.3, 171.1. Найдено, %: С 57.51; Н 7.16; N 4.01. C₁₇H₂₅NO₇. Вычислено, %: С 57.45; Н 7.09; N 3.94. При очистке был выделен **3,5-бис(ацетоксиметил)-7-метиладамантан-1-ол (4b)** с выходом 0.3 г (14%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3478 (ОН), 2952, 2918, 2854 (CH_{Ad}), 1732 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 0.93 с (3H, CH₃), 1.12–1.27 м (6H, CH_{Ad}), 1.39–1.43 м (6H, CH_{Ad}), 2.06 с (6H, CH₃), 3.48 с (1H, OH), 3.77 с (4H, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 21.0 (CH₃), 29.5 (CH₃), 33.5, 37.5, 39.5 (CH₂), 44.7 (CH₂), 45.7 (CH₂), 51.1 (CH₂), 69.8, 72.4 (CH₂), 171.3. Найдено, %: С 65.85; Н 8.50. C₁₇H₂₆O₅. Вычислено, %: С 65.78; Н 8.44.

3,5-Бис(ацетоксиметил)-7-этил-1-адамантилнитрат (3с). Получали из 1.26 г (0.004 моль) диэфира **2с** и 14.4 мл (0.348 моль) дымящей азотной кислоты при 15–20°C в течение 14 ч. Элюент четыреххлористый углерод–этилацетат (4:1). Выход 0.78 г (52%). Светло-желтое масло, которое посте-

пенно кристаллизуется. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2963, 2939, 2855 (CH_{Ad}), 1736 (C=O), 1616, 1278 (ONO₂). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 0.82 т (3H, CH₃, J 7.6 Гц), 1.16–1.19 м (2H, CH₂), 1.23–1.31 м (6H, CH_{Ad}), 1.77 с (2H, CH_{Ad}), 1.83–1.90 м (6H, CH_{Ad}), 2.06 с (6H, CH₃), 3.81 с (4H, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 7.3 (CH₃), 20.9 (CH₃), 35.0 (CH₂), 36.7, 37.6, 39.7 (CH₂), 40.6 (CH₂), 42.1 (CH₂), 42.9 (CH₂), 71.9 (CH₂), 90.5, 171.0. Найдено, %: С 58.59; Н 7.46; N 3.85. C₁₈H₂₇NO₇. Вычислено, %: С 58.52; Н 7.37; N 3.79.

3,5-Бис(гидроксиметил)-1-адамантилнитрат (5а). Смесь 1 г (0.003 моль) соединения **3а** и 0.24 г (0.006 моль) гидроксида натрия в 20 мл изопропилового спирта нагревали при кипении в течение 4 ч и оставляли при комнатной температуре еще на 10 ч. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали изопропиловым спиртом. Фильтрат упаривали на роторном вакуумном испарителе. Продукт кристаллизовали из толуола при минус 30°C. Выход 0.56 г (75%), бежевые кристаллы, т.пл. 109–111°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3233 (ОН), 2916, 2903, 2856 (CH_{Ad}), 1610, 1274 (ONO₂). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м.д.: 0.96–1.09 м (2H, CH_{Ad}), 1.21–1.30 м (4H, CH_{Ad}), 1.38–1.41 м (2H, CH_{Ad}), 1.71–1.78 м (4H, CH_{Ad}), 2.27–2.29 м (1H, CH_{Ad}), 3.07 с (4H, CH₂), 4.58 уш.с (2H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ , м.д.: 30.5 (CH), 37.7 (CH₂), 39.1 (CH₂), 39.5, 40.0 (CH₂), 41.2 (CH₂), 70.7 (CH₂), 93.5. Найдено, %: С 56.09; Н 7.50; N 5.51. C₁₂H₁₉NO₅. Вычислено, %: С 56.02; Н 7.44; N 5.44.

Аналогично получены соединения **3b** и **5с**.

3,5-Бис(гидроксиметил)-7-метил-1-адамантилнитрат (5b). Получали из 1 г (0.003 моль) соединения **3b** и 0.24 г (0.006 моль) гидроксида натрия в 10 мл изопропилового спирта. Выход 0.42 г (55%), бежевые кристаллы, т.пл. 121–124°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3210 (ОН), 2945, 2903, 2857 (CH_{Ad}), 1614, 1278 (ONO₂). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м.д.: 0.89 с (3H, CH₃), 0.93–1.24 м (6H, CH_{Ad}), 1.67–1.76 м (6H, CH_{Ad}), 3.08 с (4H, CH₂), 4.59 уш.с (2H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ , м.д.: 30.0 (CH₃), 34.3, 39.5 (CH₂), 39.9, 40.6 (CH₂), 44.9 (CH₂), 45.6 (CH₂), 70.5 (CH₂), 94.0. Найдено, %: С 57.61; Н 7.87; N 5.22. C₁₃H₂₁NO₅. Вычислено, %: С 57.55; Н 7.80; N 5.16.

3,5-Бис(гидроксиметил)-7-этил-1-адамантилнитрат (5c). Получали из 0.5 г (0.0014 моль) соединения **3c** и 0.108 г (0.0028 моль) гидроксида натрия в 10 мл изопропилового спирта. Выход 0.24 г (62%), бежевые кристаллы, т.пл. 161–164°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3312 (ОН), 2917, 2904, 2851 (CH_{Ad}), 1614, 1283 (ONO_2). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м.д.: 0.75 т (3H, CH_3 , J 7.2 Гц), 0.93–1.00 м (4H, CH_{Ad} , CH_2), 1.15–1.24 м (6H, CH_{Ad}), 1.58–1.71 м (4H, CH_{Ad}), 3.03–3.08 м (4H, CH_2), 4.40–4.62 м (2H, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м.д.: 7.7 (CH_3), 34.2 (CH_2), 35.1, 39.5 (CH_2), 39.9, 40.6 (CH_2), 44.9 (CH_2), 45.6 (CH_2), 70.6 (CH_2), 94.3. Найдено, %: С 58.99; Н 8.20; N 4.98. $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NO}_5$. Вычислено, %: С 58.93; Н 8.13; N 4.91.

5-Гидроксиадамantan-1,3-дикарбоновая кислота (6). Смесь 3.42 г (0.012 моль) 3,5-бис(ацетоксиметил)-1-адамантилнитрата **3a** и 4 мл 10%-ной серной кислоты нагревали при кипении в течение 5 ч. Реакционную массу подщелачивали до нейтральной среды 10%-ным раствором гидроксида натрия. Выпавший осадок отфильтровывали. Фильтрат упаривали на роторном вакуумном испарителе. Выход 2.88 г (100%), бесцветные кристаллы, т.пл. 128–129°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3304 (ОН), 2932, 2891, 2862 (CH_{Ad}), 1709 (C=O). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м.д.: 1.49 с (2H, CH_{Ad}), 1.53–1.61 м (8H, CH_{Ad}), 1.70 с (2H, CH_{Ad}), 2.18 с (1H, CH_{Ad}), 4.64 с (1H, ОН), 12.19 уш.с (2H, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м.д.: 30.1 (CH_3), 37.3 (CH_2), 39.6 (CH_2), 43.4, 43.8 (CH_2), 46.2 (CH_2), 67.2, 177.7.

3,5-Бис(гидроксиметил)адамantan-1-ол (7a). К 3 г (0.013 моль) 5-гидроксиадамantan-1,3-дикарбоновой кислоты (**6**) в 50 мл ТГФ при перемешивании последовательно добавляли 5.2 мл (0.04 моль) триэтиламина и 3.6 мл (0.04 моль) этилхлорформиата при 15–20°C. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4 ч. Выпавший осадок фильтровали и промывали небольшим количеством ТГФ. К фильтрату добавляли 2.85 г (0.075 моль) боргидрида натрия. При перемешивании прибавляли по каплям 5 мл воды в течение 1 ч, а затем еще 60 мл воды для гашения реакции. Слои разделяли, органический слой сушили над сульфатом натрия. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Из водного слоя продукт экстрагировали бутанолом (5×10 мл), за-

тем объединенные фракции сушили с насадкой Дина–Старка и отгоняли в вакууме на роторном испарителе. Продукт перекристаллизовывали из толуола. Выход 2.24 г (85%), т.пл. 153–155°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3240 (ОН), 2908, 2897, 2849 (CH_{Ad}). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м.д.: 1.01 с (2H, CH_{Ad}), 1.15–1.25 м (8H, CH_{Ad}), 1.40–1.41 м (2H, CH_{Ad}), 2.08–2.09 м (1H, CH_{Ad}), 2.99 с (4H, CH_2), 4.28 с (1H, ОН), 4.34 с (2H, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м.д.: 30.3 (CH), 38.4 (CH_2), 38.5, 40.7 (CH_2), 45.2 (CH_2), 47.4 (CH_2), 68.1, 71.5 (CH_2). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 212 (12) $[\text{M}]^+$, 181 (100), 136 (66), 119 (24), 105 (26). Найдено, %: С 67.96; Н 9.58. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 67.89; Н 9.50.

3,5-Бис(гидроксиметил)адамantan-1-ол (7a). Смесь 0.6 г (0.002 моль) 3,5-бис(гидроксиметил)-1-адамантилнитрата (**5a**) и 4 мл гидразин гидрата в 2 мл бутанола нагревали при кипячении в течение 4 ч. Полученную смесь отгоняли на роторном вакуумном испарителе. Остаток перекристаллизовывали из толуола. Выход 0.4 г (82%), бесцветные кристаллы, т.пл. 152–153°C. Спектральные характеристики аналогичны соединению **7a**, полученному восстановлением кислоты **6**.

Аналогично получены соединения **7b**, **c**.

3,5-Бис(гидроксиметил)-7-метиладамantan-1-ол (7b). Получали из 0.68 г (0.002 моль) соединения **5b** и 4.5 мл гидразин гидрата в 3 мл бутанола. Выход 0.41 г (74%), белые кристаллы, т.пл. 141–143°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3238 (ОН), 2910, 2896, 2850 (CH_{Ad}). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м.д.: 0.80 с (3H, CH_3), 0.91–1.01 м (6H, CH_{Ad}), 1.16–1.23 м (6H, CH_{Ad}), 2.99–3.01 м (4H, CH_2), 4.25 с (1H, ОН), 4.30–4.32 м (2H, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м.д.: 30.5 (CH_3), 33.3, 39.0, 40.1 (CH_2), 45.6 (CH_2), 46.7 (CH_2), 52.2 (CH_2), 68.9, 71.3 (CH_2). Найдено, %: С 69.06; Н 9.86. $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 68.99; Н 9.80.

3,5-Бис(гидроксиметил)-7-этиладамantan-1-ол (7c). Получали из 0.5 г (0.0018 моль) соединения **5c** и 3 мл гидразин гидрата в 2 мл бутанола. Выход 0.42 г (70%), белые кристаллы, т.пл. 248–250°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3300 (ОН), 2959, 2920, 2845 (CH_{Ad}). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м.д.:

0.72 г (3H, CH₃, *J* 7.2 Гц), 0.90–1.00 м (6H, CH_{Ad}, CH₂), 1.09–1.29 м (8H, CH), 3.00–3.02 м (4H, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ, м.д.: 7.9 (CH₃), 35.6 (CH₂), 36.0, 38.8, 43.0 (CH₂), 47.0 (CH₂), 49.5 (CH₂), 68.9, 71.3 (CH₂). Найдено, %: С 70.02; Н 10.13. С₁₄Н₂₄О₃. Вычислено, %: С 69.96; Н 10.07.

3,5-Бис(нитроксиметил)-1-адамантилнитрат (8a). К 0.5 мл (0.005 моль) уксусного ангидрида при перемешивании прибавляли по каплям 1 мл (0.024 моль) дымящей азотной кислоты при 0–5°C и выдерживали 10 мин. К раствору прибавляли 0.15 г (0.0007 моль) (5-гидроксиадамантан-1,3-дидил)диметанола (**7a**) и выдерживали при 5–10°C в течение 1 ч. Реакционную массу выливали на лед, продукт экстрагировали хлористым метиленом (3×7 мл). Объединенные органические фракции промывали 10%-ным раствором гидроксида натрия и водой до нейтральной среды. Экстракт сушили над сульфатом натрия и удаляли в вакууме на роторном испарителе. Продукт кристаллизовали из метанола. Выход 0.18 г (68%), т.пл. 74–76°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2932, 2918, 2860 (CH_{Ad}), 1612, 1272 (ONO₂). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.47–1.64 м (6H, CH_{Ad}), 1.97–2.03 м (4H, CH_{Ad}), 2.09–2.10 м (2H, CH_{Ad}), 2.48–2.51 м (1H, CH_{Ad}), 4.20 с (4H, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 29.6 (CH), 37.1 (CH₂), 37.4, 38.4 (CH₂), 39.6 (CH₂), 40.6 (CH₂), 79.6 (CH₂), 88.0. Найдено, %: С 41.56; Н 4.99; N 12.17. С₁₂Н₁₇Н₃О₉. Вычислено, %: С 41.50; Н 4.93; N 12.10.

Аналогично получены соединения **8b**, **c**.

7-Метил-3,5-бис(нитроксиметил)-1-адамантилнитрат (8b). Получали из 0.48 мл (0.005 моль) уксусного ангидрида, 0.94 мл (0.023 моль) дымящей азотной кислоты и 0.15 г (0.0007 моль) триола **7b**. Выход 0.2 г (85%), бесцветное вязкое масло. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2947, 2902, 2866 (CH_{Ad}), 1614, 1278 (ONO₂). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.02 с (3H, CH₃), 1.30–1.52 м (6H, CH_{Ad}), 1.84 с (2H, CH_{Ad}), 1.90–1.99 м (4H, CH_{Ad}), 4.21 с (4H, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 29.2 (CH₃), 33.8, 37.8, 39.0 (CH₂), 40.0 (CH₂), 44.1 (CH₂), 45.0 (CH₂), 79.4 (CH₂), 88.7. Найдено, %: С 43.28; Н 5.37; N 11.70. С₁₃Н₁₉Н₃О₉. Вычислено, %: С 43.22; Н 5.30; N 11.63.

3,5-Бис(нитроксиметил)-7-этил-1-адамантилнитрат (8c). Получали из 0.6 мл (0.006 моль) уксусного ангидрида, 1.2 мл (0.028 моль) дымящей азотной кислоты и 0.2 г (0.0008 моль) триола **7c**. Выход 0.18 г (57%), бесцветное вязкое масло. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2947, 2902, 2866 (CH_{Ad}), 1614, 1278 (ONO₂). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 0.83 т (3H, CH₃, *J* 7.6 Гц), 1.27–1.40 м (7H, CH₂, CH_{Ad}), 1.48–1.52 м (1H, CH_{Ad}), 1.80 с (2H, CH_{Ad}), 1.89–1.98 м (4H, CH_{Ad}), 4.20 с (4H, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 7.2 (CH₃), 34.8 (CH₂), 36.7, 37.6, 39.3 (CH₂), 40.3 (CH₂), 41.7 (CH₂), 42.6 (CH₂), 79.6 (CH₂), 89.1. Найдено, %: С 44.86; Н 5.70; N 11.26. С₁₄Н₂₁Н₃О₉. Вычислено, %: С 44.80; Н 5.64; N 11.20.

ВЫВОДЫ

Разработаны методы получения триолов адамантанового ряда, в которых одна из ОН-групп непосредственно связана с каркасом, а две другие отделены от него метиленовым звеном, и нитроэфиров на их основе. Полученные соединения могут быть использованы в качестве молекулярной основы в синтезе новых материалов и биологически активных веществ.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00973. Структурные исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kong L., Cheng Y., Jin Y., Ren Z., Li Y., Xiao F. *J. Mater. Chem. C*. **2015**, *3*, 3364–3370. doi 10.1039/C4TC02854F

2. Zhu H., Guo J., Yang C., Liu S., Cui Y., Zhong X. *Synth. Commun.* **2013**, *43*, 1161–1167. doi 10.1080/00397911.2011.625134
3. Menger F.M., Migulin V.A. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8916–8921. doi 10.1021/jo9912350
4. Fu S.Q., Guo J.W., Zhu D.Y., Yang Z., Yang C.F., Xian J.X., Li X. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 67054–67065. doi 10.1039/c5ra10887j
5. Mlinarić-Majerski K., Kragol G. *Tetrahedron.* **2001**, *57*, 449–457. doi 10.1016/S0040-4020(00)01013-9
6. Ramljak T.Š., Despotović I., Bertoša B., Mlinarić-Majerski K. *Tetrahedron.* **2013**, *69*, 10610–10620. doi 10.1016/j.tet.2013.10.039
7. 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
8. Ивлева Е.А., Баймуратов М.Р., Демидов М.Р., Лукашенко А.В., Малиновская Ю.А., Климочкин Ю.Н., Тыщенко В.А., Куликова И.А., Поздняков В.В., Овчинников К.А., Рудяк К.Б. *Нефтехимия.* **2018**, *58*, 480–486. [Ivleva E.A., Vaimuratov M.R., Demidov M.R., Lukashenko A.V., Malinovskaya Yu.A., Klimochkin Yu.N., Tyshchenko V.A., Kulikova I.A., Pozdnyakov V.V., Ovchinnikov K.A., Rudyak K.B. *Petrol. Chem.* **2018**, *58*, 687–693.] doi 10.1134/S096554411808008X
9. Ивлева Е.А., Баймуратов М.Р., Погуляйко А.В., Малиновская Ю.А., Куликова И.А., Тыщенко В.А., Поздняков В.В., Овчинников К.А., Климочкин Ю.Н. *ЖОХ.* **2018**, *88*, 1285–1290. [Ivleva E.A., Vaimuratov M.R., Poguliyko A.V., Malinovskaya Yu.A., Kulikova I.A., Tyshchenko V.A., Pozdnyakov V.V., Ovchinnikov K.A., Klimochkin Yu.N. *Russ. J. Gen. Chem.* **2018**, *88*, 1606–1611.] doi 10.1134/S1070363218080091
10. Ивлева Е.А., Баймуратов М.Р., Малиновская Ю.А., Климочкин Ю.Н., Тыщенко В.А., Куликова И.А., Поздняков В.В., Овчинников К.А. *Нефтехимия.* **2019**, *59*, 684–689. [Ivleva E.A., Vaimuratov M.R., Malinovskaya Yu.A., Klimochkin Yu.N., Tyshchenko V.A., Kulikova I.A., Pozdnyakov V.V., Ovchinnikov K.A. *Petrol. Chem.* **2019**, *59*, 1235–1239.] doi 10.1134/S0965544119110082
11. Sorochinsky A.E., Petrenko A.A., Sholoshonok V.A., Resnati G. *Tetrahedron.* **1997**, *53*, 5857–5866. doi 10.1016/S0040-4020(97)00292-5
12. Ishii Y., Kato S., Iwahama T., Sakaguchi S. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4993–4996. doi 10.1016/0040-4039(96)00992-6
13. Xu X., Guo J., Zhong X. *Chin. Chem. Lett.* **2014**, *25*, 367–369. doi 10.1016/j.ccllet.2013.11.010
14. Muraoka O., Wang Y., Okumura M., Nishiura S., Tanabe G., Momose T. *Synth. Commun.* **1996**, *26*, 1555–1562. doi 10.1080/00397919608003522
15. Фридман А.Л., Залесов В.С., Коньшина Л.О., Колобов Н.А., Долбилкин К.В., Моисеев И.К., Мратхузина Т.А., Беляев П.Г. *Хим.-фарм. ж.* **1976**, *10*, 35–40. [Fridman A.L., Zalesov V.S., Kon'shina L.O., Kolobov N.A., Dolbilkin K.V., Moiseev I.K., Mratkhuзина T.A., Belyaev P.G. *Pharm. Chem. J.* **1976**, *10*, 454–458.] doi 10.1007/BF00757834
16. Моисеев И.К., Багрий Е.И., Климочкин 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., Dolgopолова T.N., Zemtsova M.N., Trakhtenberg P.L. *Russ. Chem. Bull.* **1985**, *9*, 1980–1982.] doi 10.1007/BF00953950
17. 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
18. Ивлева Е.А., Гаврилова В.С., Климочкин Ю.Н. *ЖОрХ.* **2016**, *52*, 800–805. [Ivleva E.A., Gavrilova V.S., Klimochkin Yu.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, *52*, 785–790.] doi 10.1134/S1070428016060051
19. Ивлева Е.А., Платонов И.А., Климочкин Ю.Н. *ЖОХ.* **2015**, *85*, 1271–1275. [Ivleva E.A., Platonov I.A., Klimochkin Yu.N. *Russ. J. Gen. Chem.* **2015**, *85*, 1830–1833.] doi 10.1134/S1070363215080071
20. Mello R., Cassidei L., Fiorentino M., Fusco C., Curci R. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3067–3070. doi 10.1016/S0040-4039(00)89027-9
21. Hitomi Y., Arakawa K., Kodera M. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14697–14701. doi 10.1002/chem.201302111
22. Stetter H., Wulff C. *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 1366–1371. doi 10.1002/cber.19600930619
23. Klapötke T.M., Krumm B., Widera A. *ChemPlusChem.* **2018**, *83*, 61–69. doi 10.1002/cplu.201700542
24. Landa S., Kamyce Z. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1959**, *24*, 4004–4009. doi 10.1135/cccc19594004
25. Schwenger A., Frey W., Richert C. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8781–8789. doi 10.1002/chem.201406568
26. Stetter H., Krause M. *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 1841–1843. doi 10.1016/S0040-4039(00)90736-6
27. Stetter H., Krause M. *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *717*, 60–63. doi 10.1002/jlac.19687170106
28. Dohm J., Niegerb M., Rissanen K., Vogtlea F. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 915–922. doi 10.1002/cber.19911240436

29. Grimme S., Lemmerzq R., Vogtle F. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2081–2088. doi 10.1002/cber.19941271034
30. Averina E.B., Sedenkova K.N., Bakhtin S.G., Grishin Y.K., Kutateladze A.G., Roznyatovsky V.A., Rybakov V.B., Butov G.M., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 8163–8170. doi 10.1021/jo501380y
31. Klaić L., Alesković M., Veljković J., Mlinarić-Majerski K. *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, *21*, 299–305. doi 10.1002/poc.1319
32. Kawamoto T., Fukuyama T., Ryu I. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 875–877. doi 10.1021/ja210585n
33. Pannier N., Maison W. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 1278–1284. doi 10.1002/ejoc.200701003
34. Климочкин Ю.Н., Жилкина Е.О., Абрамов О.В., Моисеев И.К. *ЖОрХ.* **1993**, *29*, 1358–1364.
35. Ивлева Е.А., Погуляйко А.В., Климочкин Ю.Н. *ЖОрХ.* **2018**, *54*, 1283–1289. [Ivleva E.A., Pogulyaiko A.V., Klimochkin Yu.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 1294–1300.] doi 10.1134/S107042801809004X
36. Коновалов А.И., Антипин И.С., Бурилов В.А., Маджидов Т.И., Курбангалиева А.Р., Немтарев А.В., Соловьева С.Е., Стойков И.И., Мамедов В.А., Захарова Л.Я., Гаврилова Е.Л., Синяшин О.Г., Балова И.А., Васильев А.В., Зенкевич И.Г., Красавин М.Ю., Кузнецов М.А., Молчанов А.П., Новиков М.С., Николаев В.А., Родина Л.Л., Хлебников А.Ф., Белецкая И.П., Вацадзе С.З., Громов С.П., Зык Н.В., Лебедев А.Т., Леменовский Д.А., Петросян В.С., Ненайденко В.Г., Негребетский В.В., Бауков Ю.И., Шмиголь Т.А., Корлюков А.А., Тихомиров А.С., Щекотихин А.Е., Травень В.Ф., Воскресенский Л.Г., Зубков Ф.И., Голубчиков О.А., Семейкин А.С., Березин Д.Б., Стужин П.А., Филимонов В.Д., Краснокутская Е.А., Федоров А.Ю., Нючев А.В., Орлов В.Ю., Бегунов Р.С., Русаков А.И., Колобов А.В., Кофанов Е.Р., Федотова О.В., Егорова А.Ю., Чарушин В.Н., Чупахин О.Н., Климочкин Ю.Н., Осянин В.А., Резников А.Н., Фисюк А.С., Сагитуллина Г.П., Аксенов А.В., Аксенов Н.А., Грачев М.К., Масленникова В.И., Коротеев М.П., Брель А.К., Лисина С.В., Медведева С.М., Шихалиев Х.С., Субоч Г.А., Товбис М.С., Миронович Л.М., Иванов С.М., Курбатов С.В., Клецкий М.Е., Буров О.Н., Кобраков К.И., Кузнецов Д.Н. *ЖОрХ.* **2018**, *54*, 161–360. [Konovalov A.I., Antipin I.S., Burirov V.A., Madzhidov T.I., Kurbangalieva A.R., Nemtarev A.V., Solovieva S.E., Stoikov I.I., Mamedov V.A., Zakharova L.Ya., GavriloVA E.L., Sinyashin O.G., Balova I.A., Vasilyev A.V., Zenkevich I.G., Krasavin M.Yu., Kuznetsov M.A., Molchanov A.P., Novikov M.S., Nikolaev V.A., Rodina L.L., Khlebnikov A.F., Beletskaya I.P., Vatsadze S.Z., Gromov S.P., Zyk N.V., Lebedev A.T., Lemenovskii D.A., Petrosyan V.S., Nenaidenko V.G., Negrebetskii V.V., Baukov Yu.I., Shmigol' T.A., Korlyukov A.A., Tikhomirov A.S., Shchekotikhin A.E., Traven' V.F., Voskresenskii L.G., Zubkov F.I., Golubchikov O.A., Semeikin A.S., Berezin D.B., Stuzhin P.A., Filimonov V.D., Krasnokutskaya E.A., Fedorov A.Yu., Nyucohev A.V., Orlov V.Yu., Begunov R.S., Rusakov A.I., Kolobov A.V., Kofanov E.R., Fedotova O.V., Egorova A.Yu., Charushin V.N., Chupakhin O.N., Klimochkin Yu.N., Osyainin V.A., Reznikov A.N., Fisyuk A.S., Sagitullina G.P., Aksenov A.V., Aksenov N.A., Grachev M.K., Maslennikova V.I., Koroteev M.P., Brel' A.K., Lisina S.V., Medvedeva S.M., Shikhaliev Kh.S., Suboch G.A., Tovbis M.S., Mironovich L.M., Ivanov S.M., Kurbatov S.V., Kletskii M.E., Burov O.N., Kobrakov K.I., Kuznetsov D.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 157–371.] doi 10.1134/S107042801802001X
37. Ивлева Е.А., Гринь И.С., Учаев И.С., Климочкин Ю.Н. *ЖОрХ.* **2020**, *56*, 402–413.
38. Fort R.S. *Carbonium Ions*. Eds. Olah G.A., Shleyer P.v.R. New York: Wiley, **1973**, *4*, 1798.
39. Климочкин Ю.Н., Моисеев И.К. *ЖОрХ.* **1988**, *24*, 557–560.
40. Климочкин Ю.Н., Абрамов О.В., Моисеев И.К., Вологин М.Ф., Леонова М.В., Багрий Е.И. *Нефтехимия.* **2000**, *40*, 454–457.
41. Моисеев И.К., Климочкин Ю.Н., Земцова М.Н., Трахтенберг П.Л. *ЖОрХ.* **1984**, *20*, 1435–1438.
42. Моисеев И.К., Багрий Е.И., Климочкин Ю.Н., Долгополова Т.Н., Земцова М.Н., Трахтенберг П.Л. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1985**, *9*, 2144–2146. [Moiseev I.K., Bagrii E.I., Klimochkin Yu.N., Dolgopолоva T.N., Zemtsova M.N., Trakhtenberg P.L. *Russ. Chem. Bull.* **1985**, *9*, 1983–1985.] doi 10.1007/BF00953951
43. Skare D., Suceška M. *Croat. Chem. Acta.* **1998**, *71*, 765–776.
44. Butenko L.N., Protopopov P.A., Derbisher V.E., Khardin A.P. *Synth. Commun.* **1984**, *14*, 113–119. doi 10.1080/00397918408062813

Synthesis of 3,5-Bis(hydroxymethyl)adamantane-1-ols and 3,5-Bis(nitroxymethyl)-1-adamantyl Nitrates

E. A. Ivleva*, A. I. Kazakova, and Yu. N. Klimochkin

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

**e-mail: elena.a.ivleva@yandex.com*

Received April 27, 2020; revised May 1, 2020; accepted May 14, 2020

A convenient method for preparation of 3,5-bis(hydroxymethyl)adamantan-1-ols have been developed. It is implemented by sequential nitroxylation of 1,3-bis(acetoxymethyl)adamantanes with fuming nitric acid, alkaline hydrolysis of 3,5-bis(acetoxymethyl)-1-adamantyl nitrates and the following reaction of 3,5-bis(hydroxymethyl)-1-adamantyl nitrates with hydrazine-hydrate. The synthesis of nitrate esters from 3,5-bis (hydroxymethyl)-adamantan-1-ols in the fuming nitric acid–acetic anhydride system was carried out.

Keywords: nitroxylation, fuming nitric acid, polyols, adamantane, nitrate esters, hydrolysis