ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 57, № 5, с. 742–746

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547-315

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,3,5,7-ТЕТРАМЕТИЛАДАМАНТАНА С АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

**© 2021 г. Ю. Н. Климочкин, Е. А. Ивлева***

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

Поступила в редакцию 02.02.2021 г.
После доработки 16.02.2021 г.
Принята к публикации 18.02.2021 г.

Изучена реакция 1,3,5,7-тетраметиладамантана с дымящей азотной кислотой, приводящая к смеси 1,3,5,7-тетраметил-2,6-адамантандиона и *син*/*анти*-6-нитрокси-1,3,5,7-тетраметил-2-адамантанона. Из-за наличия метильных групп в узловых положениях каркаса 1,3,5,7-тетраметиладамантан обладает аномально низкой реакционной способностью.

**Ключевые слова:** 1,3,5,7-тетраметиладамантан, дымящая азотная кислота, реакционная способность, окисление

**DOI:** 10.31857/S0514749221050074

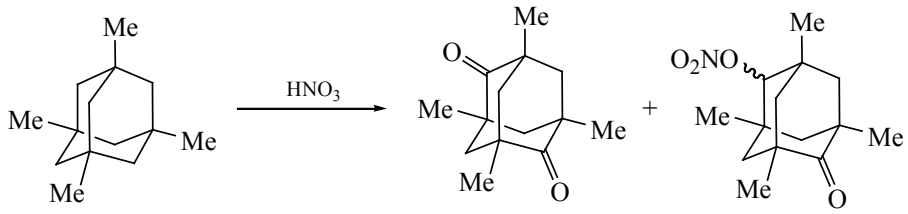
На сегодняшний день всесторонне изучены реакции каркасных углеводородов с дымящей азотной кислотой и ее смесями [1–15]. На этой основе разработан ряд оригинальных подходов к получению функциональных производных каркасного строения [16–21]. Известно, что нитроксилирование адамантана, его гомологов и родственных полициклических структур протекает только за счет расщепления связи С–Н при узловых атомах углерода каркаса. В этой связи возникает вопрос о том, как будет протекать реакция при отсутствии свободных узловых положений в каркасе и будет ли такой субстрат вообще реагировать с дымящей азотной кислотой.

Примером углеводорода, не содержащего третичных связей С–Н, является 1,3,5,7-тетраметиладамантан. В литературе имеются весьма ограниченные сведения о способах получения 1,3,5,7-тетраметиладамантана (**1**) [22–26] и возможности его применения в синтезе новых соединений. Он не реагирует с серной кислотой и вступает лишь в реакции фотохлорирования и окисления оксидом хрома (VI) [27].

Как оказалось, 1,3,5,7-тетраметиладамантан (**1**), хотя и очень медленно, реагирует со 100%-ной азотной кислотой в среде хлористого метилена с образованием симметричного дикетона **2** и мостикового кетонитрата **3**, разделенных колоночной хроматографией на силикагеле (схема 1). При отсутствии третичных связей С–Н в каркасе реакция идет по мостиковым атомам углерода. Отметим, что образование до 3% 2,6-адамантандиона в реакции 2-адамантанона с азотной кислотой отмечалось и ранее [28] и связано с сильной дезактивацией узловых положений в протонированной форме адамантанона.

Выходы продуктов **2** и **3** составляют 56 и 6% соответственно. Превалирование дикетона **2** в

**Схема 1**




**1** **2** **3**

смеси объясняется большей скоростью окисления промежуточно образующегося нитрата по сравнению со скоростью нитроксилирования исходного 1,3,5,7-тетраметиладамантана (**1**). Такая закономерность характерна для реакций 2-замещенных адамантанов с 100%-ной азотной кислотой [12].

Спектр ЯМР $^1$H симметричного дикетона **2** содержит только два синглета, отвечающих поглощению метильных групп (0.92 м.д.) и метиленовых протонов (1.48 м.д.) каркаса. В спектре ЯМР $^{13}$C сигнал карбонильных атомов углерода проявляется при 216.2 м.д. Кетонитрат **3** образуется в виде смеси *син*- и *анти*-изомеров в соотношении 1:1, о чем свидетельствуют данные спектров ЯМР. В спектре ЯМР $^1$H нитроксикетона **3** наблюдаются два синглета в области 5 м.д., соответствующие поглощению метинового протона в *син*- и *анти*-изомерах. В спектре ЯМР $^{13}$C сигналы третичного атома углерода *син*- и *анти*-изомеров проявляются при 87.1 и 87.3 м.д.

Скорость реакции 1,3,5,7-тетраметиладамантана (**1**) почти в 17000 раз ниже, чем 1,3,5-триметиладамантана [29, 30]. С учетом числа реагирующих связей C–H разница в реакционной способности этих субстратов достигает 5 порядков. Для примера, отношение скоростей сольволиза 2-бром-1,3,5,7-тетраметиладамантана и 1-бром-3,5,7-триметиладамантана (около 2000:1) оценено нами на основании литературных данных [31–33]. Углеводород **1**, реагирующий только по мостиковым положениям, обладает аномально низкой реакционной способностью. Это может быть следствием значительных пространственных затруднений, которые создают метильные группы в соседних узловых положениях каркаса при атаке мостиковых связей C-H.

**1,3,5,7-Тетраметиладамантан (1).** К реактиву Гриньяра, полученному из 2.4 г (0.1 моль) магниевой стружки и 6.3 мл (0.1 моль) иодистого метила в 10 мл абсолютного эфира, по каплям добавляли раствор 10 г (0.04 моль) 1-бром-3,5,7-триметиладамантана в 30 мл абсолютного эфира. Затем эфир отгоняли до тех пор, пока температура в парах не достигла 100°C. После этого реакционную смесь нагревали при 90–100°C в течение 1 ч, охлаждали и нейтрализовали 10%-ным раствором HCl. Органический слой отделяли, водный слой экстрагировали эфиром (2×15 мл). Объединенные органические экстракты промывали насыщенным раствором сульфита натрия, затем водой и сушили. После упаривания растворителя остаток перекристаллизовывали из этанола. Выход 5.9 г (79%), т.пл. 66–67°C [34].

**Реакция 1,3,5,7-тетраметиладамантана (1) с азотной кислотой.** К раствору 0.65 г (0.0034 моль) 1,3,5,7-тетраметиладамантана (**1**) в 5 мл хлористого метилена добавляли 20 мл (0.48 моль) 100%-ной азотной кислоты. Полученный раствор выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре и выливали на лед. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, насыщенным раствором гидрокарбоната натрия, водой и сушили. Остаток очищали колоночной хроматографией с использованием смеси пентан–диэтиловый эфир (20:1). Получили:

I фракция – 0.05 г (8%) исходного углеводорода **1**, $R_f$ 0.89 (хлороформ), т.пл. 65–67°C (этанол) [34];

II фракция – 0.42 г (56%) **1,3,5,7-тетраметил-2,6-адамантандиона (2)**, т.пл. 109–110°C, $R_f$ 0.68 (хлороформ). ИК спектр, см$^{-1}$: 1712. Спектр ЯМР $^1$H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.92 с (12H, $CH_3$), 1.48 с (8H, $CH_{2Ad}$). Спектр ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 29.5 ($CH_3$), 32.3, 39.6 ($CH_2$), 216.2. Найдено, %: C 76.88; H 8.99. $C_{14}H_{20}O_2$. Вычислено, %: C 76.76; H 9.09;

III фракция – 0.05 г (6%) ***син*/*анти*-6-нитроксси-1,3,5,7-тетраметил-2-адамантанона (3)**, т.пл.

122–125°C, $R_f$ 0.59 (хлороформ). ИК спектр, см$^{-1}$: 1707, 1625, 1270. Соотношение *син*- и *анти*-изомеров 1:1. Спектр ЯМР $^1$H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.95 с (3H, $CH_3$), 0.99 с (6H, $CH_3$), 1.01 с (3H, $CH_3$), 1.55–1.97 м (8H, $CH_{2Ad}$), 5.12 с (1H, $CH_{Ad}$), 5.14 с (1H, $CH_{Ad}$). Спектр ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 28.7 ($CH_3$), 28.8 ($CH_3$), 29.0 ($CH_3$), 29.2 ($CH_3$), 29.4 ($CH_3$), 29.6 ($CH_3$), 32.2, 32.3, 32.5, 32.7, 33.4, 33.5, 38.4 ($CH_2$), 38.6 ($CH_2$), 40.6 ($CH_2$), 40.7 ($CH_2$), 87.1 (CH), 87.3 (CH), 213.2, 213.5. Найдено, %: C 63.06; H 7.79; N 5.12. $C_{14}H_{21}NO_4$. Вычислено, %: C 62.92; H 7.87; N 5.24.

ИК спектры регистрировали на спектрометре Shimadzu IR Affinity-1 (Япония) в таблетках KBr. Спектры ЯМР $^1$H и $^{13}$C зарегистрированы на спектрометре JEOL NMR-ECX400 (Япония) (400, 100 МГц, соответственно) с использованием остаточного сигнала дейтерированного растворителя в качестве внутреннего стандарта. Химические сдвиги сигналов определены по шкале δ, м.д. Температуру плавления определяли капиллярным методом на приборе SRS OptiMelt MPA 100 (Германия), не корректировали. Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе EuroVector 3000 EA (Италия) с использованием в качестве стандарта L-цистина. Разделение смеси проводили с использованием силикагеля Merck Kieselgel 0.040–0.063 мм. ТСХ проводили с использованием пластин «Сорбфил ПТСХ-АФ А» (5–17 мкм).

## ВЫВОДЫ

Реакция 1,3,5,7-тетраметиладамантана с дымящей азотной кислотой протекает по мостиковым положениям с образованием 1,3,5,7-тетраметил-2,6-адамантандиона и 6-нитрокси-1,3,5,7-тетраметил-2-адамантанона. Низкая реакционная способность 1,3,5,7-тетраметиладамантана обусловлена значительными пространственными затруднениями, которые создают метильные группы в соседних узловых положениях каркаса при атаке мостиковых связей C-H.

## 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 Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моисеев И.К., Беляев Н.Г., Барабанова Н.В., Бардюг О.П., Вишневский Е.Н., Голод Е.Л., Гидаспов Б.В. *ЖОрХ*. **1975**, *11*, 214–215.
2. Моисеев И.К., Климочкин Ю.Н., Земцова М.Н., Трахтенберг П.Л. *ЖОрХ*. **1984**, *20*, 1435–1438.
3. 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., Dolgopolova T.N., Zemtsova M.N., Trakhtenberg P.L. *Russ. Chem. Bull*. 1985, *9*, 1980–1982.] doi 10.1007/BF00953950
4. Климочкин Ю.Н., Ивлева Е.А., Моисеев И.К. *ЖОрХ*. **2020**, *56*, 1353–1362. [Klimochkin Yu.N., Ivleva E.A., Moiseev I.K. *Russ. J. Org. Chem*. **2020**, *56*, 1532–1539.] doi 10.1134/S1070428020090055
5. Ивлева Е.А., Казакова А.И., Климочкин Ю.Н. *ЖОрХ*. **2020**, *56*, 1392–1400. [Ivleva E.A., Kazakova A.I., Klimochkin Yu.N. *Russ. J. Org. Chem*. **2020**, *56*, 1562–1569.] doi 10.1134/S1070428020090109
6. Gunchenko P.A., Li J., Liu B., Chen H., Pashenko A.E., Bakhonsky V.V., Zhuk T.S., Fokin A.A. *Mol. Catal*. **2018**, *447*, 72–79. doi 10.1016/j.mcat.2017.12.017
7. Fokin A.A., Tkachenko B.A., Gunchenko P.A., Gusev D.V., Schreiner P.R. *Chem. Eur. J*. **2005**, *11*, 7091–7101. doi 10.1002/chem.200500031
8. Fokina N.A., Tkachenko B.A., Merz A., Serafin M., Dahl J.E.P., Carlson R.M.K., Fokin A.A., Schreiner P.R. *Eur. J. Org. Chem*. **2007**, 4738–4745. doi 10.1002/ejoc.200700378
9. Gunawan M.A., Moncea O., Poinsot D., Keskes M., Domenichini B., Heintz O., Chassagnon R., Herbst F., Carlson R.M.K., Dahl J.E.P., Fokin A.A., Schreiner P.R., Hierso J.-C. *Adv. Funct. Mater*. **2018**, 1705786. doi 10.1002/adfm.201705786
10. Moncea O., Casanova-Chafer J., Poinsot D., Ochmann L., Mboyi C.D., Nasrallah H.O., Llobet E., Makni I., El Atrous M., Brandes S., Rousselin Y., Domenichini B., Nuns N., Fokin A.A., Schreiner P.R., Hierso J.-C. *Angew. Chem., Int. Ed*. **2019**, *58*, 9933–9938. doi 10.1002/anie.201903089

11. Гаврилова В.С., Ивлева Е.А., Гнусарев Д.И., Осянин В.А, Климочкин Ю.Н. *ЖОрХ*. **2015**, *51*, 1413–1418. [Gavrilova V.S., Ivleva E.A., Gnusarev D.I., Osyanin V.A., Klimochkin Yu.N. *Russ. J. Org. Chem*. **2015**, *51*, 1382–1387.] doi 10.1134/S1070428015100048

12. Климочкин Ю.Н., Леонова М.В., Моисеев И.К., Александров А.М. *ЖОрХ*. **1997**, *33*, 387–392.

13. Климочкин Ю.Н., Леонова М.В., Моисеев И.К. *ЖОрХ*. **1998**, *34*, 494–498.

14. Fokin A.A., Gunchenko P.A., Kulik N.I., Iksanova S.V., Krasutsky P.A., Gogoman I.V., Yurchenko A.G. *Tetrahedron*. **1996**, *52*, 5857–5866. doi 10.1016/0040-4020(96)00215-3

15. Климочкин Ю.Н., Жилкина Е.О., Абрамов А.В., Моисеев И.К. *ЖОрХ*. **1993**, *29*, 1358–1363.

16. Климочкин Ю.Н., Леонова М.В., Ивлева Е.А., Казакова А.И., Заборская М.С. *ЖОрХ*. **2021**, *57*, 7–20. [Klimochkin Yu.N., Leonova M.V., Ivleva E.A., Kazakova A.I., Zaborskaya M.S. *Russ. J. Org. Chem*. **2021**, *57*, 1–12.] doi 10.1134/S1070428021010012

17. Климочкин Ю.Н., Юдашкин А.В., Жилкина Е.О., Ивлева Е.А., Моисеев И.К., Ошис Я.Ф. *ЖОрХ*. **2017**, *53*, 959–964. [Klimochkin Yu.N., Yudashkin A.V., Zhilkina E.O., Ivleva E.A., Moiseev I.K., Oshis Ya.F. *Russ. J. Org. Chem*. **2017**, *53*, 971–976.] doi 10.1134/S1070428017070028

18. Леонова М.В., Скоморохов М.Ю., Моисеев И.К., Климочкин Ю.Н. *ЖОрХ*. **2015**, *51*, 1737–1743. [Leonova M.V., Skomorokhov M.Yu., Moiseev I.K., Klimochkin Yu.N. *Russ. J. Org. Chem*. **2015**, *51*, 1703–1709.] doi 10.1134/S1070428015120064

19. Ivleva E.A., Klimochkin Yu.N. *Org. Prep. Proced. Int*. **2017**, *49*, 155–162. doi 10.1080/00304948.2017.1291004

20. Климочкин Ю.Н., Ивлева Е.А., Сержантова А.С., Ширяев А.К., Моисеев И.К. *ЖОрХ*. **2017**, *53*, 1156–1161. [Klimochkin Yu.N., Ivleva E.A., Serzhantova A.S., Shiryaev A.K., Moiseev I.K. *Russ. J. Org. Chem*. **2017**, *53*, 1170–1175.] doi 10.1134/S1070428017080024

21. Vu B.D., Ho Ba N.M., Pham V.H., Phan D.C. *ACS Omega*. **2020**, *5*, 16085–16088. doi 10.1021/acsomega.0c01589

22. Болестова Г.И., Парнес З.Н., Курсанов Д.Н. *ЖОрХ*. **1983**, *19*, 297–300.

23. Болестова Г.И., Парнес З.Н., Курсанов Д.Н. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1981**, *30*, 2839. [Bolestova G.I., Parnes Z.N., Kursanov D.N. *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci*. **1981**, *30*, 2370.] doi 10.1007/BF00963720

24. Molle G., Dubois J. E., Bauer P. *Can. J. Chem*. **1987**, *65*, 2428–2433. doi 10.1139/v87-405

25. Altman J., Cohen E., Maymon T., Petersen J.B., Reshef N., Ginsburg D. *Tetrahedron*. **1969**, *25*, 5115–5126. doi 10.1016/S0040-4020(01)83257-9

26. Landa S., Kamýček Z. *Collect. Czech. Chem. Commun*. **1959**, *24*, 4004–4008. doi 10. 1135/cccc19594004

27. Lenoir D., Mison P., Hyson E., Schleyer P.V.R., Saunders M., Vogel P., Telkowski L.A. *J. Am. Chem. Soc*. **1974**, *96*, 2157–2164. doi 10.1021/ja00814a027

28. Geluk H.W. *Synthesis*. **1972**, *4*, 374–375. doi 10.1055/s-1972-21884

29. Климочкин Ю.Н., Моисеев И.К. *ЖОрХ*. **1988**, *24*, 557–560.

30. Климочкин Ю.Н., Абрамов О.В., Моисеев И.К., Вологин М.Ф., Леонова М.В., Багрий Е.И. *Нефтехимия*. **2000**, *40*, 454–457.

31. Fort R.C. *Adamantane. The Chemistry of Diamond Molecules*. New York: Marcel Dekker. **1976**.

32. Grob C.A., Schwarz W., Fischer H.P. *Helv. Chim. Acta*. **1964**, *47*, 1385–1401. doi 10.1002/hlca.19640470602

33. Vincent F., Tardivel R., Mison P. *Tetrahedron*. **1976**, *32*, 1681–1688. doi 10.1016/0040-4020(76)85158-7

34. Schneider A., Warren R.W., Janoski E.J. *J. Am. Chem. Soc*. **1964**, *86*, 5365–5367. doi 10.1021/ja01077a087

# Reaction of 1,3,5,7-Tetramethyladamantane with Nitric Acid

**Yu. N. Klimochkin and E. A. Ivleva***

*Samara State Technical University, ul. Molodogvardeiskaya, 244, Samara, 443100 Russia*
**e-mail: ivleva.ea@samgtu.ru*

Received February 2, 2021; revised February 16, 2021; accepted February 18, 2021

The reaction of 1,3,5,7-tetramethyladamantane with fuming nitric acid leads to a mixture of 1,3,5,7-tetramethyl-2,6-adamantanedione and *syn*/*anti*-6-nitroxy-1,3,5,7 -tetramethyl-2-adamantanone. 1,3,5,7-Tetramethyladamantane has an abnormally low reactivity due to the presence of methyl groups in the bridgehead positions of the cage.

**Keywords:** 1,3,5,7-tetramethyladamantane, fuming nitric acid, reactivity, oxidation