

СИНТЕЗ 1-(АДАМАНТАН-1-ИЛ)ПРОПАН-1,2-ДИАМИНА И ХИРАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ НА ЕГО ОСНОВЕ¹

© 2023 г. П. А. Манькова*, А. Н. Резников, В. А. Ширяев,
И. М. Ткаченко, Ю. Н. Климочкин

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

Поступила в редакцию 02.06.2022 г.
После доработки 12.06.2022 г.
Принята к публикации 14.06.2022 г.

Из *транс*-2-(адамантан-1-ил)-3-метилазиридина получен рацемический 1-(адамантан-1-ил)пропан-1,2-диамин, и проведена его раскristаллизация L-яблочной кислотой. Для выделенного (1*S*,2*R*)-изомера осуществлена дериватизация бензилом, и с помощью ВЭЖХ определен энантиомерный избыток полученного (2*S*,3*R*)-2-(адамантан-1-ил)-3-метил-5,6-дифенил-2,3-дигидропиразина. Реакцией (1*S*,2*R*)-диамина с сероуглеродом синтезирован (4*S*,5*R*)-4-(адамантан-1-ил)-5-метилимидазолидин-2-тион, методом РСА установлена его абсолютная конфигурация. На основе рацемического и хирального (1*S*,2*R*)-1-(адамантан-1-ил)пропан-1,2-диаминов синтезированы лиганды, каталитическая активность комплексов которых изучена на модельных реакциях эпоксидирования, Михаэля и Анри. Для последней отмечена энантиодивергенция при использовании лигандов схожего строения.

Ключевые слова: вицинальные диамины, адамантан, раскristаллизация, хиральность, лиганды

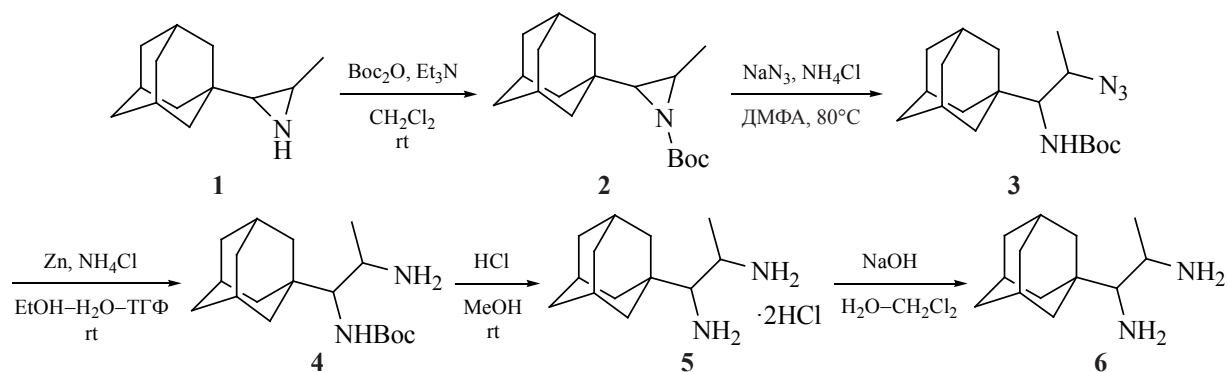
DOI: 10.31857/S0514749223030059, **EDN:** SRKIBH

ВВЕДЕНИЕ

Соединения, содержащие две аминогруппы при соседних атомах углерода, интересны с точки зрения изучения их химических свойств и областей применения. Фрагмент 1,2-диамина обнаружен во многих важных молекулах, проявляющих антиаритмическое, противосудорожное, противоопухолевое действие [1]. Вицинальные диамины используются как прекурсоры в синтезе гетероциклических систем [2–4], а также как реагенты для разделения рацематов [5, 6]. В последнее время использование вицинальных диаминов и их производных в качестве хиральных лигандов в металлокомплексном катализе значительно расширилось [7–13]. Это связано со стабильностью вициналь-

ных диаминов и их способностью образовывать устойчивые хелатные комплексы между металлом и лигандом. Исходными лигандами для получения большинства катализаторов служат довольно доступные C₂-симметричные диамины. Например, изучена активность катализаторов на основе наиболее доступных 1,2-дифенилэтан-1,2-диаминов и циклогексан-1,2-диаминов с Cu(II), Fe(II), Zn(II), Co(II), Ni(II) [14–18]. Исследование несимметричных вицинальных диаминов встречается реже из-за малой доступности и сложности синтеза таких соединений. Особый интерес представляет получение вицинальных диаминов, содержащих адамантильный заместитель, который повышает степень липофильности и конформационную жесткость, однако данное направление изучено относительно слабо [19–21].

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

Схема 1. Получение 1-(адамантан-1-ил)пропан-1,2-диамина (**6**) из *транс*-2-(адамантан-1-ил)-3-метилазиридина (**1**)

Ранее нами было рассмотрено получение (1*S*)-1-(адамантан-1-ил)этан-1,2-диамина и лигандов на его основе для асимметрического синтеза [22]. Результаты исследования показали, что для хиральной индукции необходимо синтезировать и изучить каталитическую активность новых лигандов, содержащих заместители при обоих связанных с NH_2 -группами атомах углерода. В связи с этим целью нашей работы является синтез 1-(адамантан-1-ил)пропан-1,2-диамина и хиральных лигандов на его основе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

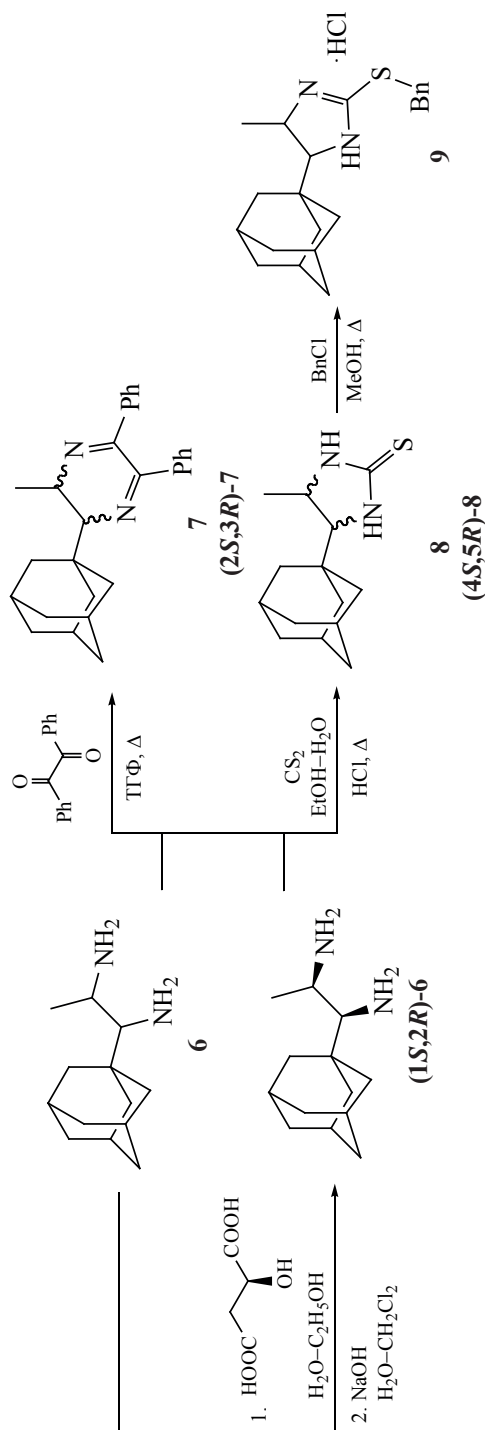
В качестве исходного соединения для получения 1-(адамантан-1-ил)пропан-1,2-диамина (**6**) был выбран *транс*-2-(адамантан-1-ил)-3-метилазиридин (**1**), полученный по литературной методике [23] (схема 1). На первом этапе проводили реакцию азиридина **1** с ди-*трет*-бутилдикарбонатом (Boc_2O) в присутствии триэтиламина. *N*-Замещенный азиридин **2** раскрывали азидом натрия в присутствии хлорида аммония с образованием азидокарбамата **3**. Восстановление азидогруппы в **3** осуществляли цинком и хлоридом аммония в смеси этанол–вода–ТГФ. Снятие *Boc*-защиты в аминуретане **4** проводили 36%-ной соляной кислотой в метаноле в объемном соотношении 3:7 с получением дигидрохлорида 1-(адамантан-1-ил)пропан-1,2-диамина (**5**). Описанные в дальнейшем реакции проводились с полученным из него свободным основанием **6**.

При раскрытии *транс*-азиридина **2** азидом натрия атака нуклеофила происходит региоселективно только со стороны метильной группы. В спектре ЯМР ^1H азиды **3** сигнал протона при ато-

ме азота NHBoc -группы проявляется в области 4.49 м.д. в виде дублета, ^3J 10.8 Гц. Сигнал протона при атоме углерода, связанном с NHBoc , наблюдается в области 3.48 м.д. в виде дублета дублетов, ^3J 4.0 и 10.8 Гц; первая вицинальная КССВ свидетельствует об *эритро*-форме азиды **3**, вторая КССВ подтверждает расположение NHBoc -заместителя при атоме углерода, расположенном рядом с адамантильным каркасом. Раскрытие *транс*-азиридина **2** протекает со стерически более доступной стороны с образованием ожидаемого *эритро*-изомера **3**, что соответствует стереохимическим закономерностям раскрытия *транс*-2,3-дизамещенных азиридинов [24, 25].

Для разделения *эритро*-изомеров диамина **6** на индивидуальные стереоизомеры применяли метод раскristаллизации. В качестве расщепляющего реагента использовались *L*-винная, (*R*)-миндальная, *L*-яблочная кислоты, однако положительный результат был получен только с помощью последней путем кристаллизации малатной соли диамина **6** в смеси вода–этанол. Выход диамина (**1*S*,2*R***)-**6** составил 37% на исходный **6**. Для оценки энантиомерного состава полученного (**1*S*,2*R***)-**6** были синтезированы гетероциклические производные на основе рацемического **6** и энантимерно обогащенного (**1*S*,2*R***)-**6** (схема 2). В реакции с сероуглеродом выделяли имидазолидин-2-тион **8**, который с бензилхлоридом образовывал изотиуроневую соль **9**. Взаимодействие диамина с бензилом привело к 2,3-дигидропиразину **7**. Оптическая чистота (**1*S*,2*R***)-**6** определялась с помощью нормально-фазовой (НФ) ВЭЖХ производного **7**. Было установлено, что 2,3-дигидропиразин **7** подходит для анализа на ВЭЖХ в связи с удобным

Схема 2. Получение (1*S*,2*R*)-1-(адамантан-1-ил)пропан-1,2-диамина [(1*S*,2*R*)-6] и гетероциклических соединений на основе диаминов 6 и (1*S*,2*R*)-6



способом его получения и хорошей растворимостью в исследуемой смеси растворителей (гексан-изопропанол, 3%) (рис. 1). Методом ВЭЖХ установлен энантиомерный избыток (2*S*,3*R*)-2-(адамантан-1-ил)-3-метил-5,6-дифенил-2,3-дигидропиразина [(2*S*,3*R*)-7], равный 94% (рис. 2). Удалось однозначно установить абсолютную (1*S*,2*R*)-конфигурацию диамина (1*S*,2*R*)-6 методом PCA, анализируя циклическую тиомочевину (4*S*,5*R*)-8 [26] (рис. 3).

В реакциях асимметрического синтеза используются азотсодержащие лиганды различной структуры: незамещенные по атому азота вицинальные диамины [27, 28], их *N,N'*-дизамещенные аналоги, в частности *N,N'*-дибензильные [29, 30], а также соединения иминового [31] и саленового типа [32–34]. В нашей работе синтезирован ряд лигандов схожего строения и получены комплексы металлов с целью изучения их каталитической активности (схема 3). В реакции с бензальдегидом был выделен *N,N'*-дизамещенный имин [(1*S*,2*R*)-10]. При последующем восстановлении (1*S*,2*R*)-10 боргидридом натрия был получен 1-(адамантан-1-ил)-*N,N'*-дибензилпропан-1,2-диамин, выделенный в виде дигидрохлорида (1*S*,2*R*)-11. Взаимодействием 3,5-ди(*трет*-бутил)салицилового альдегида и диамина (1*S*,2*R*)-6 синтезирован диимин саленового типа (1*S*,2*R*)-13.

Производные *цис*-вицинальных диаминов ранее исследовались в качестве лигандов в асимметрических реакциях окисления алкенов, восстановления кетиминов, Манниха, альдольной конденсации [35–38]. Полученные нами соединения (1*S*,2*R*)-6, (1*S*,2*R*)-10 и (1*S*,2*R*)-12 были испытаны в качестве хиральных индукторов в реакции Анри в присутствии моногидрата ацетата меди(II) (схема 4). В реакции бензальдегида (16) и нитрометана (17) получен 2-нитро-1-фенилэтанол-1 (18) при использовании 5 мол % соли Cu(II), 5 мол % лигандов (1*S*,2*R*)-6, (1*S*,2*R*)-10 или (1*S*,2*R*)-12, а также 5 мол % диизопропилэтиламина. Анализ продуктов реакции с помощью НФ ВЭЖХ показал, что незамещенный диаминовый лиганд (1*S*,2*R*)-6 способствует энантиомерному обогащению реакционной смеси (*S*)-изомером соединения 18 (*ee* 28%), а дииминный лиганд (1*S*,2*R*)-10 приводит к преимущественному образованию (*R*)-

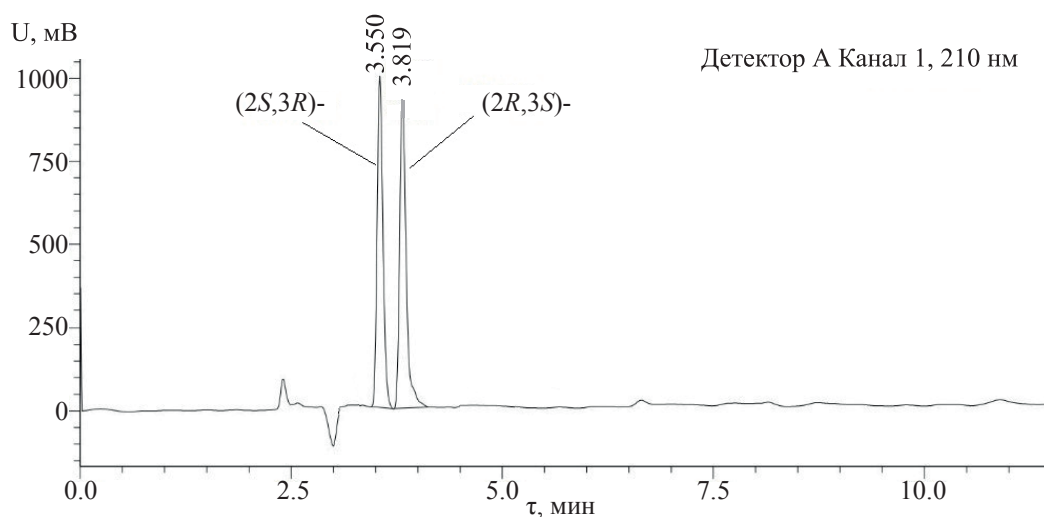


Рис. 1. Хроматограмма рацемического 2-(адамантан-1-ил)-3-метил-5,6-дифенил-2,3-дигидропиразина (7)

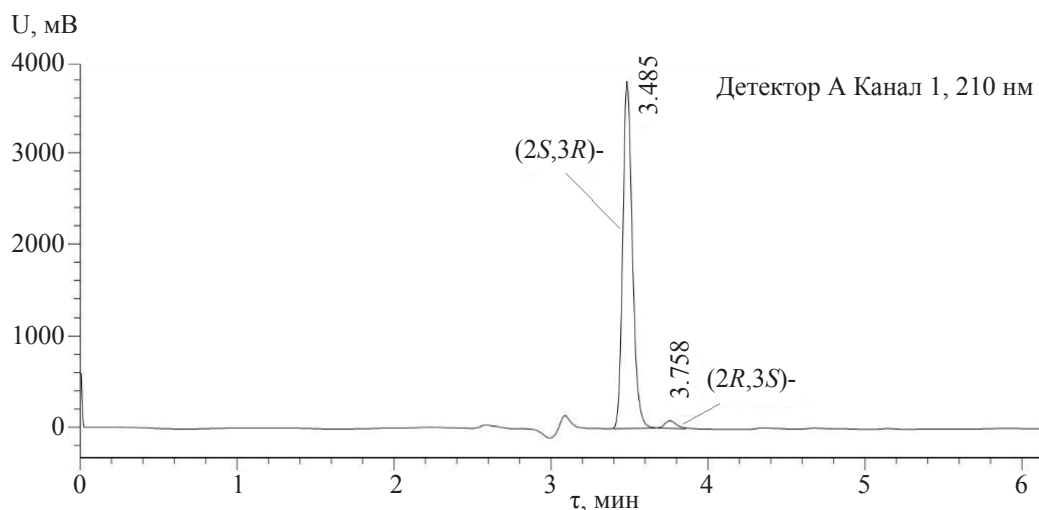


Рис. 2. Хроматограмма (2S,3R)-2-(адамантан-1-ил)-3-метил-5,6-дифенил-2,3-дигидропиразина [(2S,3R)-7]

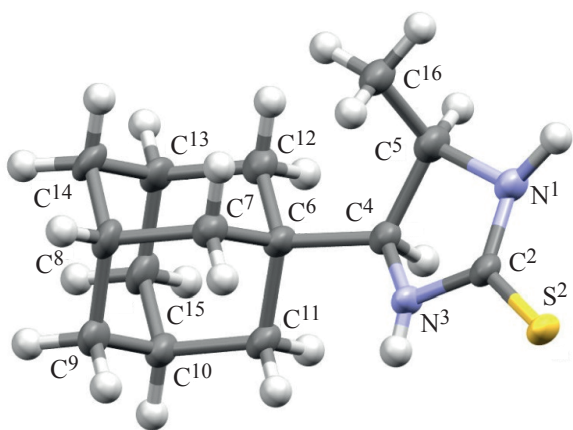


Рис. 3. Молекулярная структура (4S,5R)-4-(адамантан-1-ил)-5-метилимидазолидин-2-тиона [(4S,5R)-8] (CCDC 2164846) [26]

изомера нитроспирта **18** (*ee* 52%). В присутствии дибензиламинопроизводного (**1S,2R**)-**12** продукт **18** выделен в виде рацемической смеси (см. таблицу). Различная конфигурация продуктов **18** в реакции Анри при использовании лигандов (**1S,2R**)-**6** и (**1S,2R**)-**10** свидетельствует о энантиодивергентном эффекте [39].

Использующийся в реакции Михаэля комплекс **15**, полученный взаимодействием безводного бромида никеля (II) с диамином **12** (схема 3), не продемонстрировал каталитической активности: в реакции диэтилмалоната с β-нитростиролом в присутствии 2 мол % комплекса **15** не обнаружено продукта присоединения. Окисление стирола перекисью водорода в присутствии комплекса (**1S,2R**)-**14**

Схема 3. Получение лигандов и комплексов металлов на основе (1*S*,2*R*)-1-(адамтан-1-ил)пропан-1,2-диамина [(1*S*,2*R*)-6] и его рацемического *N,N'*-добензильного производного 12

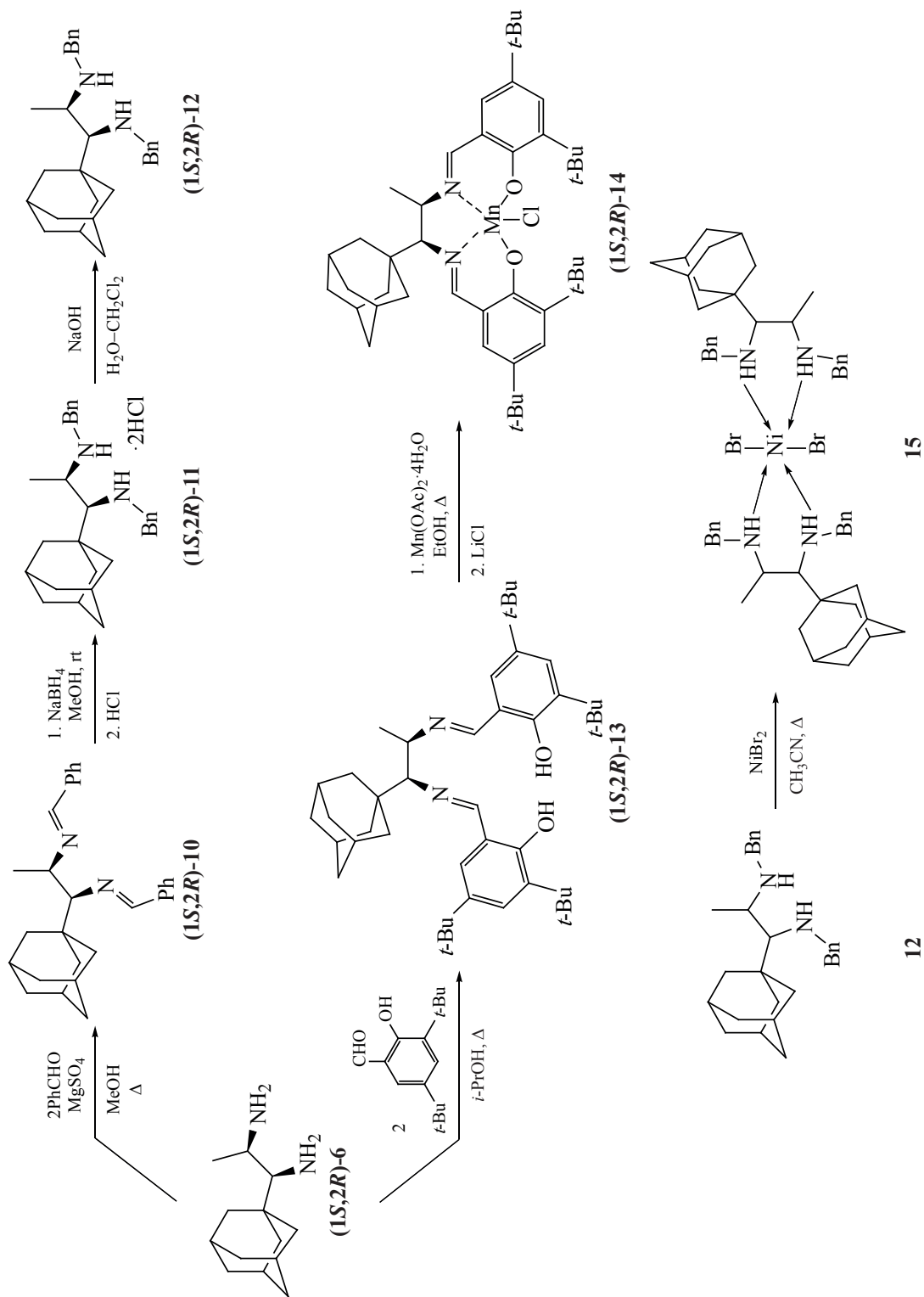
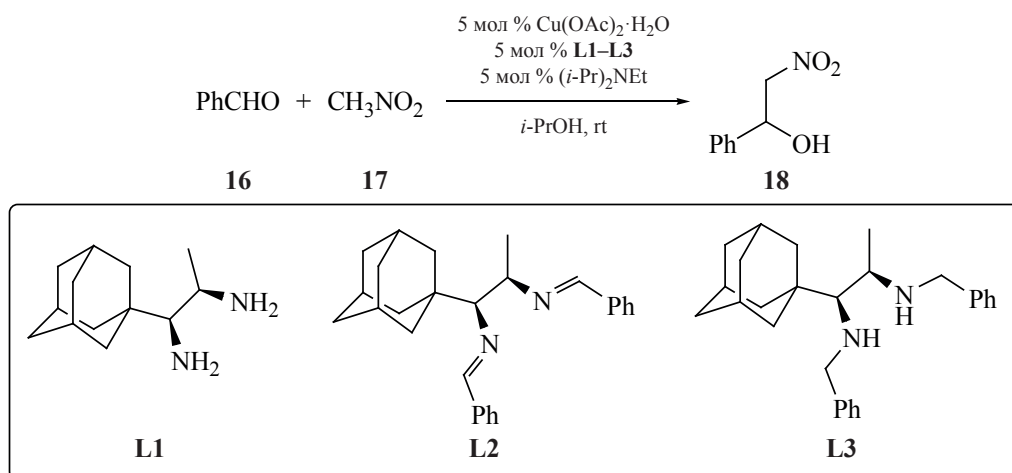


Схема 4. Модельная реакция Анри



(2 мол %), выделенного после реакции лиганда (**1S,2R**)-**13** с тетрагидратом ацетата марганца(II) и хлоридом лития (схема 3), в отличие от полученных в [22] результатов, не приводит к ожидаемому эпоксиду.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировались на ИК спектрометре Shimadzu IR Affinity-1. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре JEOL NMR-ECX 400 (400 и 100 МГц соответственно). Температуры плавления определены на приборе OptiMelt MPA100. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе EuroVector EA-3000. Угол вращения измеряли на приборе Rudolph Research Analytical (Autopol V Plus Automatic Polarimeter) на длине волны 589 нм в кювете длиной 10 см при температуре 25°C. Энантиомерный состав определен методом нормально-фазовой ВЭЖХ на приборе Shimadzu Prominence с использованием колонки ChiralPAK AD-3 в условиях гексан–изопропанол (3%); скорость потока 1.2 мл/мин, температура колонки 30°C. Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре Bruker D8 QUEST в ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН.

трет-Бутил 2-(адамантан-1-ил)-3-метилазиридин-1-карбоксилат (2). К раствору 1 г (5 ммоль) *транс*-2-(адамантан-1-ил)-3-метилазиридина (**1**) в 30 мл хлористого метилена прибавляли при перемешивании 0.73 мл (0.53 г, 5 ммоль) триэтиламина, 1.2 мл (1.14 г, 5 ммоль) ди-*трет*-бутилдикарбоната. Раствор перемешивали при комнатной температуре 1 ч. Реакционную смесь промывали водой (2×30 мл), насыщ. раствором соли (2×30 мл), сушили Na_2SO_4 , растворитель отгоняли в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (петролейный эфир–этилацетат, 10:1). Выход 1.32 г (94%), бесцветная маслянистая жидкость. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2900, 2846, 1707, 1452, 1363, 1311, 1145, 993. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.21 д (3H, CH_3 , 3J 5.6 Гц), 1.44 с (9H, 3 CH_3), 1.48–1.50 м (6H, 6 CH_{Ad}), 1.59–1.69 м (6H, 6 CH_{Ad}), 1.77 д (1H, CH, 3J 3.6 Гц), 1.94 с (3H, 3 CH_{Ad}), 2.40–2.46 м (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 16.0 (CH_3), 28.1 (3 CH_{Ad}), 28.2 (3 CH_3), 32.0 (C_{Ad}), 35.0 (CH), 37.0 (3 $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 39.4 (3 $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 53.9 (CH), 80.6 (C–O), 161.5 (C=O). Найдено, %: C 74.18; H 10.03; N 4.81. $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 74.11; H 10.09; N 4.77.

трет-Бутил [1-(адамантан-1-ил)-2-азидопронил]карбамат (3). К раствору 11.75 г (44 ммоль)

Асимметрическое присоединение нитрометана **17** к бензальдегиду **16** в присутствии лигандов **L1–L3**

Лиганд	Выход 18 , %	Конфигурация	<i>ee</i> , %
L1	61	(<i>S</i>)	28
L2	37	(<i>R</i>)	52
L3	45	–	0

трет-бутил 2-(адамантан-1-ил)-3-метилазиридин-1-карбоксилата (**2**) в 180 мл ДМФА прибавляли при перемешивании 11.44 г (0.176 моль) азида натрия и 9.42 г (0.176 моль) хлорида аммония. Реакционную смесь перемешивали 24 ч при 80°C в атмосфере аргона, выливали в 650 мл воды, экстрагировали этилацетатом (5×40 мл), сушили Na₂SO₄, растворитель отгоняли в вакууме. Остаток перекристаллизовывали из петролейного эфира. Выход 9.69 (71%), бесцветные кристаллы, т.пл. 122–124°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3377, 2897, 2845, 2081, 1685, 1517, 1448, 1321, 1236, 1149. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.25 д (3H, CH₃, ³J 6.8 Гц), 1.44 с (9H, 3CH₃), 1.47–1.67 м (12H, 12CH_{Ad}), 1.97 с (3H, 3CH_{Ad}), 3.48 д.д (1H, CH, ³J 4.0, 10.8 Гц), 3.55–3.58 м (1H, CH), 4.49 д (1H, NH, ³J 10.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 15.9 (CH₃), 28.3 (3CH_{Ad}), 28.5 (3CH₃), 36.5 (C_{Ad}), 36.8 (3CH_{2Ad}), 39.1 (3CH_{2Ad}), 56.0 (CH), 62.2 (CH), 79.5 (C–O), 156.0 (C=O). Найдено, %: C 64.64; H 9.04; N 16.75. C₁₈H₃₀N₄O₂. Вычислено, %: C 64.58; H 9.10; N 16.77.

трет-Бутил (1-(адамантан-1-ил)-2-аминопропил)карбамат (**4**). К раствору 12.36 г (40 ммоль) *трет*-бутил (1-(адамантан-1-ил)-2-азидопропил)карбамата (**3**) в смеси 90 мл этанола, 30 мл воды и 30 мл ТГФ при 10°C прибавляли при перемешивании 4.9 г (91.6 ммоль) хлорида аммония и 3.37 г (51.8 ммоль) цинка. Реакционную смесь перемешивали 6 ч при комнатной температуре, упаривали этанол и ТГФ, к остатку добавляли 40 мл этилацетата и прикапывали насыщ. раствор аммиака до полного растворения осадка. Органический слой отделяли, водный слой экстрагировали этилацетатом (3×7 мл), суммарные органические вытяжки сушили Na₂SO₄, растворитель отгоняли в вакууме. Остаток перекристаллизовывали из смеси хлороформ–петролейный эфир. Выход 6.8 г (61%), бесцветные кристаллы, т.пл. 151–152°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3192, 2902, 2846, 1685, 1548, 1448, 1363, 1246, 1170. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м.д.: 0.90 д (3H, CH₃, ³J 6.4 Гц), 1.34 с (9H, 3CH₃), 1.39–1.60 м (12H, 12CH_{Ad}), 1.86 с (3H, 3CH_{Ad}), 3.06–3.12 м (2H, 2CH), 3.94 уш.с (2H, NH₂), 6.45 д (1H, NH, ³J 10.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ , м.д.: 20.2 (CH₃), 28.3 (3CH_{Ad}), 28.8 (3CH₃), 36.6 (C_{Ad}), 37.0 (3CH_{2Ad}), 39.2 (3CH_{2Ad}), 46.2 (CH), 64.8 (CH), 77.9 (C–O), 157.3 (C=O).

Найдено, %: C 70.09; H 10.46; N 9.08. C₁₈H₃₂N₂O₂. Вычислено, %: C 70.15; H 10.41; N 9.11.

1-(Адамантан-1-ил)пропан-1,2-диамин дигидрохлорид (5). К раствору 8.86 г (31.2 ммоль) *трет*-бутил [1-(адамантан-1-ил)-2-аминопропил]карбамата (**4**) в 70 мл метанола при 10°C добавляли 30 мл 36%-ной соляной кислоты. Реакционную смесь перемешивали 12 ч при комнатной температуре, упаривали досуха, твердый остаток растворяли в минимальном количестве теплого этанола, при комнатной температуре добавляли метил-*трет*-бутиловый эфир, выпавший осадок отфильтровывали. Выход 7.16 г (90%), бесцветные кристаллы, т.пл. 225–245°C с разл. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3435, 2904, 2850, 2684, 1598, 1543, 1510, 1448, 1159, 1051. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м.д.: 1.30 д (3H, CH₃, ³J 6.8 Гц), 1.45–1.67 м (12H, 12CH_{Ad}), 1.92 с (3H, 3CH_{Ad}), 3.06 уш.с (1H, CH), 3.69 уш.с (1H, CH), 8.57 с (3H, NH₂·HCl), 8.70 с (3H, NH₂·HCl). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ , м.д.: 15.1 (CH₃), 27.9 (3CH_{Ad}), 35.5 (C_{Ad}), 36.3 (3CH_{2Ad}), 38.1 (3CH_{2Ad}), 44.9 (CH), 61.6 (CH). Найдено, %: C 55.51; H 9.32; N 9.96. C₁₃H₂₆Cl₂N₂. Вычислено, %: C 55.59; H 9.25; N 9.93.

1-(Адамантан-1-ил)пропан-1,2-диамин (6). К раствору 1.2 г (4.3 ммоль) 1-(адамантан-1-ил)пропан-1,2-диамина дигидрохлорида (**5**) в 40 мл воды и 15 мл хлористого метилена прибавляли при перемешивании 0.68 г (17.1 ммоль) гидроксида натрия. Реакционную смесь перемешивали 15 мин, отделяли органический слой, водный слой экстрагировали хлористым метиленом (4×5 мл), суммарные органические вытяжки сушили Na₂SO₄, растворитель отгоняли в вакууме. Выход 0.77 г (86%), бесцветная маслянистая жидкость. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3350, 2897, 2845, 1591, 1446, 1363, 1344, 1099, 813.

(1S,2R)-1-(Адамантан-1-ил)пропан-1,2-диамин [(1S,2R)-6]. Смесь 2.1 г (10 ммоль) 1-(адамантан-1-ил)пропан-1,2-диамина (**6**) и 3.09 г (20 ммоль) L-яблочной кислоты кипятили в 15 мл воды 15 мин, охлаждали до комнатной температуры, добавляли 15 мл этанола, оставляли при 5°C на 24 ч. Выпавший осадок отфильтровывали. Выход малатной соли 1.81 г, бесцветные кристаллы, $[\alpha]_D^{25}$ –1.9° (с 1.0, H₂O). К раствору 1.81 г соли диамина и L-яблочной кислоты в 50 мл воды и 15 мл хлористого метилена прибавляли при перемешивании

0.4 г гидроксида натрия. Реакционную смесь перемешивали 15 мин, отделяли органический слой, водный слой экстрагировали хлористым метилом (4×5 мл), суммарные органические вытяжки сушили Na₂SO₄, растворитель отгоняли в вакууме. Выход 0.78 г (37%), бесцветная маслянистая жидкость, $[\alpha]_D^{25} +13.2^\circ$ (*c* 1.0, CHCl₃).

2-(Адамантан-1-ил)-3-метил-5,6-дифенил-2,3-дигидропиразин (7). Раствор 70 мг (0.34 ммоль) 1-(адамантан-1-ил)пропан-1,2-диамина (6) и 70 мг (0.33 ммоль) 1,2-дифенилэтан-1,2-диона в 5 мл этанола нагревали при кипении 6 ч. Растворитель отгоняли в вакууме, остаток перекристаллизовывали из метанола. Выход 80 мг (63%), светло-желтые кристаллы, т.пл. 122–125°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3066, 3022, 2904, 2845, 1550, 1442, 1024, 1002, 765, 686, 584, 569. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 0.99 с (3H, CH₃), 1.74–2.03 м (12H, 12CH_{Ad}), 2.13 с (3H, 3CH_{Ad}), 2.83–2.86 м (1H, CH), 4.40–4.44 м (1H, CH), 7.21–7.29 м (6H_{аром}), 7.37–7.39 м (2H_{аром}), 7.41–7.45 м (2H_{аром}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 11.4 (CH₃), 28.7 (3CH_{Ad}), 35.9 (C_{Ad}), 37.3 (3CH_{2Ad}), 39.9 (3CH_{2Ad}), 51.3 (CH), 68.0 (CH), 127.9 (2CH_{аром}), 128.0 (2CH_{аром}), 128.1 (4CH_{аром}), 129.2 (CH_{аром}), 129.5 (CH_{аром}), 137.9 (C_{аром}), 138.0 (C_{аром}), 158.1 (C=N), 158.9 (C=N). Найдено, %: C 84.77; H 7.90; N 7.33. C₂₇H₃₀N₂. Вычислено, %: C 84.83; H 7.87; N 7.30.

(2S,3R)-2-(Адамантан-1-ил)-3-метил-5,6-дифенил-2,3-дигидропиразин [(2S,3R)-7] получен по аналогичной методике из 0.05 г (0.24 ммоль) (1S,2R)-1-(адамантан-1-ил)пропан-1,2-диамина [(1S,2R)-6], выход 0.05 г (56%), светло-желтые кристаллы, т.пл. 145–147°C, $[\alpha]_D^{25} +63.4^\circ$ (*c* 0.25, CHCl₃).

4-(Адамантан-1-ил)-5-метилимидазолидин-2-тион (8). Раствор 0.2 г (0.96 ммоль) 1-(адамантан-1-ил)пропан-1,2-диамина (6) и 0.064 мл (0.08 г, 1 ммоль) сероуглерода в смеси 8 мл этанола и 2 мл воды нагревали при кипении 3 ч. К реакционной смеси добавляли 3 капли 36%-ной соляной кислоты и кипятили еще 6 ч. Растворитель отгоняли в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией (хлороформ–ацетон, 5:1). Выход 0.15 г (64%), бесцветные кристаллы, т.пл. > 290°C с разл. Анализ ВЭЖХ: t_r 3.550 мин [(4S,5R)-8, 50%], t_r 3.819 мин [(4R,5S)-8, 50%]. ИК спектр, ν , см⁻¹:

3197, 2902, 2848, 1519, 1448, 1203, 630, 532. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м.д.: 1.09 д (3H, CH₃, ³J 6.4 Гц), 1.48–1.73 м (12H, 12CH_{Ad}), 1.87 с (3H, 3CH_{Ad}), 3.20–3.26 м (1H, CH), 3.72–3.75 м (1H, CH), 7.86 с (1H, NH), 8.10 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ , м.д.: 17.3 (CH₃), 28.1 (3CH_{Ad}), 34.7 (C_{Ad}), 36.9 (3CH_{2Ad}), 38.7 (3CH_{2Ad}), 56.2 (CH), 69.6 (CH), 183.5 (C=S). Найдено, %: C 67.15; H 8.86; N 11.19; S 12.80. C₁₄H₂₂N₂S. Вычислено, %: C 67.20; H 8.80; N 11.27; S 12.73.

(4S,5R)-4-(Адамантан-1-ил)-5-метилимидазолидин-2-тион [(4S,5R)-8] получен по аналогичной методике из 0.06 г (1S,2R)-1-(адамантан-1-ил)пропан-1,2-диамина (1S,2R)-6, перекристаллизовывали из *n*-бутанола, выход 0.06 г (83%), бесцветные кристаллы, т.пл. > 280°C с разл., $[\alpha]_D^{25} -9.6^\circ$ (*c* 0.25, CHCl₃). Анализ ВЭЖХ: t_r 3.485 мин [(4S,5R)-8, 97%], t_r 3.758 мин [(4R,5S)-8, 3%].

РСА (4S,5R)-4-(адамантан-1-ил)-5-метилимидазолидин-2-тиона [(4S,5R)-8]. Кристаллы выращены из *n*-бутанола при комнатной температуре. C₁₄H₂₂N₂S, *M* 250.40, кристаллы призматические, пространственная группа *P* $\bar{1}$, *a* 6.482(2), *b* 8.554(3), *c* 12.684(4)°; α 104.878(12)°, β 100.698(13)°, γ 93.746(13)°; *V* 663.2(4) Å³, $d_{расч}$ 1.254 мг/см³, *Z* 2, *F*(000) 272, *l* 0.71073 Å, *m* 0.225 мм⁻¹, всего отражений/независимых отражений 2830/1756, *T* 105(2) К, θ 2.481–26.941, *R*₁ 0.0733, ωR_2 0.1729 для [*I* > 2σ(*I*)], *R*₁ 0.1317, ωR_2 0.2024 для всех данных.

5-(Адамантан-1-ил)-2-(бензилтио)-4-метил-4,5-дигидро-1H-имидазол гидрохлорид (9). Раствор 65 мг (0.26 ммоль) 4-(адамантан-1-ил)-5-метилимидазолидин-2-тиона (8) и 0.045 мл (0.05 г, 0.39 ммоль) бензилхлорида в 5 мл метанола нагревали при кипении 4 ч. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли диэтиловый эфир, выпавший осадок отфильтровывали. Выход 70 мг (71%), бесцветные кристаллы, т.пл. 235–237°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2908, 2848, 2663, 1583, 1456, 1446, 759, 748, 696, 480. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м.д.: 1.23 д (3H, CH₃, ³J 6.4 Гц), 1.46–1.71 м (12H, 12CH_{Ad}), 1.87 с (3H, 3CH_{Ad}), 3.60 д (1H, ³J 9.2 Гц, CH), 4.23–4.30 м (1H, CH), 4.67 с (2H, CH₂), 7.31–7.34 м (3H_{аром}), 7.44–7.46 м (2H_{аром}), 10.70 уш.с (2H, NH·HCl). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ , м.д.: 16.6 (CH₃),

27.9 (3CH_{Ad}), 35.0 (CH₂), 35.3 (C_{Ad}), 36.6 (3CH_{2Ad}), 38.3 (3CH_{2Ad}), 58.0 (CH), 70.5 (CH), 128.5 (CH_{аром}), 129.2 (2CH_{аром}), 129.5 (2CH_{аром}), 136.1 (C_{аром}), 167.8 (C–S). Найдено, %: С 66.91; Н 7.75; N 7.43, S 8.50. C₂₁H₂₉ClN₂S. Вычислено, %: С 66.94; Н 7.70; N 7.49, S 8.52.

1-(Адамантан-1-ил)-N,N'-добензилиденпропан-1,2-диамин (10). К раствору 0.15 г (0.72 ммоль) 1-(адамантан-1-ил)пропан-1,2-диамина (**6**) в 10 мл метанола добавляли при перемешивании 0.173 г (1.44 ммоль) сульфата магния и 0.14 мл (0.15 г, 1.44 ммоль) бензальдегида, нагревали при кипении и перемешивании 6 ч в атмосфере аргона. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, растворитель отгоняли в вакууме, к остатку добавляли 20 мл воды, экстрагировали хлороформом (3×5 мл), органические вытяжки сушили Na₂SO₄, растворитель отгоняли в вакууме. Остаток перекристаллизовывали из водного этанола. Выход 0.15 г (54%), бесцветные кристаллы, т.пл. 103–105°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2897, 2846, 1643, 1579, 1448, 756, 694. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.09 д (3H, CH₃, ³J 6.4 Гц), 1.58–1.74 м (12H, 12CH_{Ad}), 1.92 с (3H, 3CH_{Ad}), 2.87 д (1H, ³J 5.2 Гц, CH), 4.00 пентет (1H, CH, ³J 6.4 Гц), 7.39–7.42 м (6H_{аром}), 7.71–7.73 м (2H_{аром}), 7.78–7.80 м (2H_{аром}), 8.18 с (1H, N=CH), 8.32 с (1H, N=CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 21.0 (CH₃), 28.8 (3CH_{Ad}), 37.1 (C_{Ad}), 37.3 (3CH_{2Ad}), 40.2 (3CH_{2Ad}), 65.5 (CH), 84.7 (CH), 128.1 (2CH_{аром}), 128.3 (2CH_{аром}), 128.5 (2CH_{аром}), 128.6 (2CH_{аром}), 130.2 (CH_{аром}), 130.4 (CH_{аром}), 136.8 (2C_{аром}), 158.8 (N=CH), 160.0 (N=CH). Найдено, %: С 84.33; Н 8.39; N 7.28. C₂₇H₃₂N. Вычислено, %: С 84.29; Н 8.35; N 7.36.

(1S,2R)-1-(Адамантан-1-ил)-N,N'-добензилиденпропан-1,2-диамин [(1S,2R)-10] получен по аналогичной методике из 0.04 г (0.2 ммоль) (1S,2R)-1-(адамантан-1-ил)пропан-1,2-диамина [(1S,2R)-6] с выходом 0.05 г (74%), бесцветные кристаллы, т.пл. 116–118°C, [α]_D²⁵ –32.0° (с 0.1, CHCl₃).

1-(Адамантан-1-ил)-N,N'-добензилпропан-1,2-диамин дигидрохлорид (11). К раствору 0.06 г (0.16 ммоль) 1-(адамантан-1-ил)-N,N'-добензилиденпропан-1,2-диамина (**10**) в 10 мл метанола при перемешивании порционно добавляли 0.06 г (1.60 ммоль) боргидрида натрия. Реакционную

смесь перемешивали при комнатной температуре 4 ч, растворитель отгоняли в вакууме, к остатку добавляли 15 мл воды, экстрагировали хлороформом (3×4 мл), сушили Na₂SO₄, растворитель отгоняли в вакууме. Остаток растворяли в минимальном количестве изопропанола, добавляли 0.2 мл 36%-ной HCl, выпавшие кристаллы отфильтровывали, растворяли в минимальном количестве этанола, добавляли диэтиловый эфир, выпавший осадок отфильтровывали. Выход 0.04 г (56%), бесцветные кристаллы, т.пл. 233–238°C с разл. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2908, 2848, 2663, 1583, 1446, 759, 748, 696, 480. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м.д.: 1.55–1.60 м (12H, CH₃+9CH_{Ad}), 1.90–1.97 м (6H, 6CH_{Ad}), 3.73–3.85 м (2H, CH₂), 4.23 с (2H, CH₂), 4.33–4.35 м (1H, CH), 4.53–4.55 м (1H, CH), 7.39–7.42 м (6H_{аром}), 7.62–7.64 м (2H_{аром}), 7.74–7.76 м (2H_{аром}), 9.14–9.26 м (2H, NH·HCl), 10.16 уш.с (2H, NH·HCl). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆), δ, м.д.: 13.3 (CH₃), 28.1 (3CH_{Ad}), 36.1 (3CH_{2Ad}), 37.5 (C_{Ad}), 38.5 (3CH_{2Ad}), 48.6 (CH₂), 52.2 (CH), 53.6 (CH₂), 68.1 (CH), 129.0 (2CH_{аром}), 129.1 (3CH_{аром}), 129.4 (CH_{аром}), 130.7 (3CH_{аром}), 131.4 (CH_{аром}), 132.3 (2C_{аром}). Найдено, %: С 70.27; Н 8.30; N 6.07. C₂₇H₃₈Cl₂N₂. Вычислено, %: С 70.25; Н 8.27; N 6.14.

(1S,2R)-1-(Адамантан-1-ил)-N,N'-добензилпропан-1,2-диамин дигидрохлорид [(1S,2R)-11] получен по аналогичной методике из 0.33 г (0.86 ммоль) (1S,2R)-1-(адамантан-1-ил)-N,N'-добензилиденпропан-1,2-диамина [(1S,2R)-10] с выходом 0.22 г (55%), бесцветные кристаллы, т.пл. 228–235°C с разл.

1-(Адамантан-1-ил)-N,N'-добензилпропан-1,2-диамин (12). К раствору 55 мг (0.12 ммоль) 1-(адамантан-1-ил)-N,N'-добензилпропан-1,2-диамина дигидрохлорида (**11**) в 10 мл воды и 5 мл хлористого метилена прибавляли при перемешивании 20 мг (0.5 ммоль) гидроксида натрия. Реакционную смесь перемешивали 15 мин, отделяли органический слой, водный слой экстрагировали хлористым метиленом (4×5 мл), суммарные органические вытяжки сушили Na₂SO₄, растворитель отгоняли в вакууме. Выход 35 мг (76%), бесцветная маслянистая жидкость. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3028, 2897, 2846, 1604, 1492, 1450, 1342, 1111, 1026, 729, 694.

(1S,2R)-1-(Адамантан-1-ил)-N,N'-добензилпропан-1,2-диамин [(1S,2R)-12] получен по аналогичной методике из 50 мг (0.11 ммоль) (1S,2R)-1-(адамантан-1-ил)-N,N'-добензилпропан-1,2-диамина дигидрохлорида [(1S,2R)-11] с выходом 35 мг (83%), бесцветная маслянистая жидкость, $[\alpha]_D^{25} -17.4^\circ$ (c 0.1, CHCl_3).

[(1S,2R)-1-(Адамантан-1-ил)пропан-1,2-диил]бис(азанилиден)бис(метанилиден)бис(2,4-ди-*трет*-бутилфенол) [(1S,2R)-13]. Смесь 0.04 г (0.19 ммоль) (1S,2R)-1-(адамантан-1-ил)пропан-1,2-диамина [(1S,2R)-6] и 0.09 г (0.38 ммоль) 3,5-ди(*трет*-бутил)салицилового альдегида в 5 мл изопропанола нагревали при кипении 4 ч. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, растворитель отгоняли в вакууме, остаток перекристаллизовывали из водного этанола. Выход 0.09 г (73%), желтые кристаллы, т.пл. 125–127°C, $[\alpha]_D^{25} +74.0^\circ$ (c 0.2, CHCl_3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2951, 2902, 2848, 1625, 1438, 1361, 1230, 1217, 1203, 1170, 877, 771. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.17 д (3H, CH_3), 1.22 с (9H, 3CH_3), 1.25 с (9H, 3CH_3), 1.34 с (9H, 3CH_3), 1.37 с (9H, 3CH_3), 1.55–1.65 м (12H, 12CH_{Ad}), 1.93 с (3H, 3CH_{Ad}), 3.92–3.94 м (1H, CH), 3.98–4.00 м (1H, CH), 7.19 д ($1\text{H}_{\text{аром}}$, 4J 2.0 Гц), 7.30 д ($1\text{H}_{\text{аром}}$, 4J 2.0 Гц), 7.52 д ($1\text{H}_{\text{аром}}$, 4J 2.4 Гц), 7.60 д ($1\text{H}_{\text{аром}}$, 4J 2.0 Гц), 8.34 с (1H, N=CH), 8.59 с (1H, N=CH), 13.99 с (1H, OH), 14.25 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 19.9 (CH_3), 28.4 (3CH_{Ad}), 29.6 (3CH_3), 29.7 (3CH_3), 31.6 (3CH_3), 31.7 (3CH_3), 34.3 (2C), 35.4 (2C), 35.8 (C_{Ad}), 37.0 ($3\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 39.9 ($3\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 62.7 (CH), 83.7 (CH), 118.0 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 126.6 ($2\text{CH}_{\text{аром}}$), 126.9 ($2\text{CH}_{\text{аром}}$), 131.5 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 136.1 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 158.0 ($\text{C}_{\text{аром-OH}}$), 158.4 ($\text{C}_{\text{аром-OH}}$), 165.9 (N=CH), 167.6 (N=CH). Найдено, %: C 80.57; H 10.06; N 4.37. $\text{C}_{43}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 80.54; H 10.02; N 4.44.

[(1S,2R)-1-(Адамантан-1-ил)пропан-1,2-диил]бис(азанилиден)бис(метанилиден)бис(2,4-ди-*трет*-бутилфенят)(хлор)марганца [(1S,2R)-14]. К раствору 0.06 г (0.09 ммоль) [(1S,2R)-1-(адамантан-1-ил)пропан-1,2-диил]бис(азанилиден)бис(метанилиден)бис(2,4-ди-*трет*-бутилфенола) [(1S,2R)-13] в 5 мл этанола добавляли 0.12 г (0.47 ммоль) $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, смесь перемешивали и нагревали при кипении 6 ч, до-

бавляли 0.02 г (0.47 ммоль) LiCl, перемешивали и нагревали при кипении еще 2 ч. Реакционную смесь охлаждали, добавляли 20 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали. Выход 0.04 г (58%), коричневые кристаллы, т.пл. > 220°C с разл., $[\alpha]_D^{25} -1170^\circ$ (c 0.01, CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2951, 2904, 2854, 1604, 1531, 1462, 1249, 1172, 837, 540. Найдено, %: C 70.81; H 8.57; N 3.84. $\text{C}_{43}\text{H}_{62}\text{ClMnN}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 70.86; H 8.52; N 3.89.

[1-(Адамантан-1-ил)-N,N'-добензилпропан-1,2-диамин](дибромоникель (15)). К раствору 25 мг (0.064 ммоль) 1-(адамантан-1-ил)-N,N'-добензилпропан-1,2-диамина (12) добавляли 5 мл ацетонитрила, 7 мг (0.032 ммоль) безводного бромида никеля и кипятили 6 ч. Выпавший при охлаждении осадок отфильтровывали. Выход 0.02 г (35%), светло-розовые кристаллы, т.пл. > 295°C с разл. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2900, 2846, 1573, 1450, 1026, 748, 694, 634. Найдено, %: C 65.14; H 7.29; N 5.63. $\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{BrN}_4\text{Ni}$. Вычислено, %: C 65.10; H 7.31; N 5.68.

Методика модельной реакция Анри. Раствор 9.8 мг (4.92×10^{-5} моль) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 4.92×10^{-5} моль соответствующего лиганда в 3 мл изопропанола выдерживали 15 мин на ультразвуковой бане, добавляли 0.26 мл (0.29 г, 4.85 ммоль) нитрометана (17), 6.3 мг (4.92×10^{-5} моль) этилдиизопропиламина, 0.1 мл (0.1 г, 0.98 ммоль) бензальдегида (16). Реакционную смесь выдерживали 18 ч, растворитель отгоняли в вакууме. Остаток пропускали через слой силикагеля (петролейный эфир–этилацетат, 10:1). Лиганд (1S,2R)-6 использовали в количестве 10.2 мг, выход (S)-2-нитро-1-фенилэтанола (18) 0.1 г (61%), бесцветная маслянистая жидкость, $[\alpha]_D^{25} -6.7^\circ$ (c 1, CHCl_3), ee 28%. Анализ ВЭЖХ: t_r 30.181 мин [(R)-18, 36%], t_r 31.558 мин [(S)-18, 64%]. Лиганд (1S,2R)-10 использовали в количестве 18.9 мг, выход (R)-2-нитро-1-фенилэтанола-1 (18) 0.06 г (37%), бесцветная маслянистая жидкость, $[\alpha]_D^{25} +11.6^\circ$ (c 1.0, CHCl_3), ee 52%. Анализ ВЭЖХ: t_r 30.154 мин [(R)-18, 76%], t_r 31.528 мин [(S)-18, 24%]. Лиганд (1S,2R)-12 использовали в количестве 19 мг, выход рацемического 2-нитро-1-фенилэтанола-1 (18) 0.07 г (45%), бесцветная маслянистая жидкость. Анализ ВЭЖХ: t_r 30.206 мин [(R)-18, 50%], t_r

31.570 мин [(*S*)-**18**, 50%]. ИК спектр **2-нитро-1-фенилэтанола-1 (18)**, ν , cm^{-1} : 3032, 2970, 2908, 1697, 1550, 1492, 1454, 1377, 698 [40].

Методика модельной реакция Михаэля. К раствору 0.11 г (0.73 ммоль) β -нитростирола и 0.11 г (0.1 мл, 0.66 ммоль) диэтилмалоната в 3 мл хлороформа добавляли 13.1 мг (1.32×10^{-5} моль) комплекса **15**. Реакционную смесь перемешивали 24 ч при комнатной температуре, растворитель отгоняли в вакууме. Остаток пропускали через слой силикагеля (хлороформ). Выделены исходные вещества.

Методика модельной реакция эпоксицирования. К раствору 0.36 г (0.4 мл, 3.46 ммоль) стирола и 23.5 мг (3.46×10^{-5} моль) комплекса (**1S,2R**)-**14** в 10 мл ацетонитрила добавляли 2.8 мл (2.9 г, 48.4 ммоль) уксусной кислоты и 0.9 мл (1.03 г, 9.67 ммоль) 33%-ной перекиси водорода. Через 24 ч к реакционной смеси добавляли насыщ. раствор NaHCO_3 до pH 7, экстрагировали хлористым метиленом (5×3 мл), сушили Na_2SO_4 , растворитель отгоняли в вакууме. Остаток пропускали через слой силикагеля (петролейный эфир–этилацетат, 5:1). Выделено исходное вещество.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен подход к синтезу *эритро*- и (*1S,2R*)-1-(адамantan-1-ил)пропан-1,2-диаминов [**6** и (**1S,2R**)-**6**]. Описан новый способ дериватизации вицинальных диаминов реакцией с бенилом для анализа на ВЭЖХ. Синтезированные лиганды диаминового и селенового типа исследованы в модельных реакциях Анри, Михаэля и эпоксицирования. В реакции Анри лиганды (**1S,2R**)-**6** и (**1S,2R**)-**10** способствуют энантиомерному обогащению продукта **18**, для лиганда (**1S,2R**)-**12** наблюдалось образование рацемического **18**. В реакции Анри отмечена стереодивергенция при использовании лигандов (**1S,2R**)-**6** и (**1S,2R**)-**10**. В присутствии комплексов **15** и (**1S,2R**)-**14** реакции присоединения по Михаэлю, а также эпоксицирования стирола не наблюдалось. Вероятно, это связано с *эритро*-формой исследуемого диамина. В связи с этим необходимы исследования *трео*-формы 1-(адамantan-1-ил)пропан-1,2-диамина, а также других адамантилсодержащих вицинальных диаминов с целью поиска более эффективных лиган-

дов для асимметрического металлокомплексного катализа.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проектов № 20-33-90272 и № 20-53-04035. Спектральные исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Манькова Полина Анатольевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7835-1332>

Резников Александр Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6056-6415>

Ширяев Вадим Андреевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6710-0722>

Ткаченко Илья Михайлович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0386-4184>

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Michalson E.T., Szmuszkovicz J. *Progress in Drug Research*. Ed. E. Jucker. Basel: Birkhäuser. **1989**, 33, 135–149. doi 10.1007/978-3-0348-9146-2_6
2. 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 Yu.A., Ivleva E.A., Leonova M.V., Lukashenko A.V., Osipov D.V., Osyanin V.A., Reznikov A.N., Shadriskova 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
3. Putala M., Kastner-Pustet N., Mannschreck A. *Tetrahedron Asymmetry*. **2002**, 12, 3333–3342. doi 10.1016/S0957-4166(02)00014-9
4. Wojaczyńska E., Bakowicz J., Dorsz M., Skarżewska J. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 2808–2811. doi 10.1021/jo302820m
5. Alexakis A., Mangeney P., Lensen N., Tranchier J.P., Gosmini R., Raussou S. *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 531–534. doi 10.1351/pac199668030531

6. Kawashima M., Hirata R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 2002–2005. doi 10.1246/bcsj.66.2002
7. Злотин С.Г., Кочетков С.В. *Усп. хим.* **2015**, *84*, 1077–1099. [Zlotin S.G., Kochetkov S.V. *Russ. Chem. Rev.* **2015**, *84*, 1077–1099.] doi 10.1070/RCR4562
8. Kizirian J.C. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 140–205. doi 10.1021/cr040107v
9. González-Sabín J., Rebolledo F., Gotor V. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1916–1925. doi 10.1039/B818679K
10. Shaw S., White J.D. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 9381–9426. doi 10.1021/acs.chemrev.9b00074
11. Bennani Y.L., Hanessian S. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3161–3196. doi 10.1021/cr9407577
12. Fache F., Schulz E., Tommasino M.L., Lemaire M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2159–2232. doi 10.1021/cr9902897
13. 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., Сияшин 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., Климошкин 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., Burilov 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., Nyuchev 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., Osyannin 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
14. Zhu Y., Zhang W., Mei H., Han J., Soloshonok V.A., Pan Y. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 11221–11225. doi 10.1002/chem.201702091
15. Junge K., Wendt B., Zhou S., Beller M. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 2061–2065. doi 10.1002/ejoc.201300039
16. Shen C., Chen L., Tang J., Xu M. *Chin. J. Chem.* **2009**, *27*, 413–418. doi 10.1002/cjoc.200990068
17. Kogami Y., Nakajima T., Ikeno T., Yamada T. *Synthesis.* **2004**, *2004*, 1947–1950. doi 10.1055/s-2004-829157
18. Резников А.Н., Сибирякова А.Э., Климошкин Ю.Н. *ЖОХ.* **2014**, *84*, 1922–1924. [Reznikov A.N., Sibiryakova A.E., Klimochkin Y.N. *Russ. J. Gen. Chem.* **2014**, *84*, 2280–2282.] doi 10.1134/S1070363214110437
19. Papanastasiou I., Tsotinis A., Foscolos G.B., Prathalingam S.R., Kelly J.M. *J. Heterocycl. Chem.* **2008**, *45*, 1401–1406. doi 10.1002/jhet.5570450524
20. Tataridis D., Fytas G., Kolocouris A., Fytas C., Kolocouris N., Foscolos G.B., Padalko E., Neyts J., De Clercq E. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, *17*, 692–696. doi 10.1016/j.bmcl.2006.10.092
21. Koperniku A., Papanastasiou I., Foscolos G.B., Tsotinis A., Taylor M.C., Kelly J.M. *MedChemComm.* **2013**, *4*, 856–859. doi 10.1039/C3MD00081H
22. Манькова П.А., Резников А.Н., Ширяев В.А., Баймуратов М.Р., Рыбаков В.Б., Климошкин Ю.Н. *ЖОрХ.* **2021**, *57*, 268–279. [Man'kova P.A., Reznikov A.N., Shiryaev V.A., Baimuratov M.R., Rybakov V.B., Klimochkin Y.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, *57*, 226–236.] doi 10.1134/S0514749218110043
23. 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 Y.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 1643–1651.] doi 10.1134/S0514749218110043

24. Lee G.E., Shin M.R., Kang H.Y. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2014**, *35*, 695–696. doi 10.5012/bkcs.2014.35.3.695
25. Liu J., Wang C. *ACS Catal.* **2019**, *10*, 556–561. doi 10.1021/acscatal.9b04823
26. Reznikov A.N., Mankova P.A., Klimochkin Y.N. CCDC 2164846: Experimental Crystal Structure Determination, 2022. doi 10.5517/ccdc.csd.cc2bnprg
27. Li L., Xu L.W., Ju Y.D., Lai G.Q. *Synth. Commun.* **2009**, *39*, 764–774. doi 10.1080/00397910802431131
28. Wang W., Wang J., Zhou S., Sun Q., Ge Z., Wang X., Li R. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1333–1335. doi 10.1039/C2CC35488H
29. Сибирякова А.Э., Резников А.Н., Рыбаков В.Б., Климошкин Ю.Н. *ЖОрХ.* **2017**, *53*, 268–279. [Sibiryakova A.E., Reznikov A.N., Rybakov V.B., Klimochkin Y.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 167–170.] doi 10.1134/S1070428017020014
30. Резников А.Н., Сибирякова А.Э., Климошкин Ю.Н. *ЖОрХ.* **2014**, *50*, 1706–1707. [Reznikov A.N., Sibiryakova A.E., Klimochkin Y.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, *50*, 1695–1696.] doi 10.1134/S107042801411027X
31. Li Z., Conser K.R., Jacobsen E.N. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5326–5327. doi 10.1021/ja00065a067
32. Tararov V.I., Hibbs D.E., Hursthouse M.B., Ikonnikov N.S., Malik K.M.A., North M., Orizu C., Belokon Y.N. *Chem. Commun.* **1998**, *3*, 387–388. doi 10.1039/A706121H
33. Joshi-Pangu A., Cohen R.D., Tudge M.T., Chen Y. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 3070–3075. doi 10.1021/acs.joc.6b00322
34. Kawatsura M., Hayashi S., Komatsu Y., Hayase S., Itoh T. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 466–467. doi 10.1246/cl.2010.466
35. Wang Q., Neudörfl J.M., Berkessel A. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 247–254. doi 10.1002/chem.201404639
36. Berkessel A., Ong M.C., Nachi M., Neudörfl J.M. *ChemCatChem.* **2010**, *2*, 1215–1218. doi 10.1002/cctc.201000104
37. Moteki S.A., Han J., Arimitsu S., Akakura M., Nakayama K., Maruoka K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1187–1190. doi 10.1002/anie.201107239
38. Matsunaga H., Nakanishi K., Nakajima M. *Heterocycles.* **2009**, *78*, 617–622. doi 10.3987/COM-08-11563
39. Beletskaya I.P., Najera C., Yus M. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 5080–5200. doi 10.1021/acs.chemrev.7b00561
40. MacDonald F.K., Carneiro K.M.M., Pottie I.R. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 891–893. doi 10.1016/j.tetlet.2010.12.056

Synthesis of 1-(Adamantan-1-yl)propan-1,2-diamine and Chiral Ligands Based Thereon

P. A. Mankova*, A. N. Reznikov, V. A. Shiryaev, I. M. Tkachenko, and Y. N. Klimochkin

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

**e-mail: orgchem@samgtu.ru*

Received June 2, 2022; revised June 12, 2022; accepted June 14, 2022

Racemic 1-(adamantan-1-yl)propan-1,2-diamine which was resolved with L-malic acid was obtained from trans-2-(adamantan-1-yl)-3-methylaziridine. The isolated (1*S*,2*R*)-isomer was derivatized with benzyl. Enantiomeric excess of (2*S*,3*R*)-2-(adamantan-1-yl)-3-methyl-5,6-diphenyl-2,3-dihydropyrazine was determined by HPLC. (4*S*,5*R*)-4-(Adamantan-1-yl)-5-methylimidazolidine-2-thione was synthesized by the reaction of (1*S*,2*R*)-diamine with carbon disulfide; absolute configuration was determined by X-ray diffraction analysis. Ligands were synthesized on the basis of racemic and chiral (1*S*,2*R*)-1-(adamantan-1-yl)propan-1,2-diamines. The catalytic activity complexes were studied using Michael, Henri and epoxidation model reactions. For the model reaction of Henri stereodivergence was noted when using ligands of a similar structure.

Keywords: vicinal diamines, adamantane, racemate resolution, chirality, ligands