

Взаимодействие 1,3-дегидроадамантана с эфирами α -галогенкарбоновых кислот

Дьяконов С. В., Бутов Г. М., Мохов В. М.

аспирант

Волжский политехнический институт (филиал) Волгоградского государственного
технического университета

E-mail: sergvvd@mail.ru

В данной работе изучено взаимодействие 1,3-дегидроадамантана (I) с этиловыми эфирами некоторых α -галогенкарбоновых кислот. Интерес к исследованию данной реакции основан на вероятности протекания двух параллельных процессов: присоединение к (I) с разрывом связи C-H исходных эфиров и образованием сложных эфиров α -галогенкарбоновых кислот, содержащих адамантильную группу у α -углеродного атома, и с разрывом связи C-H α с образованием 3-галоген-1-(этоксикарбонил)алкиладамантанов.

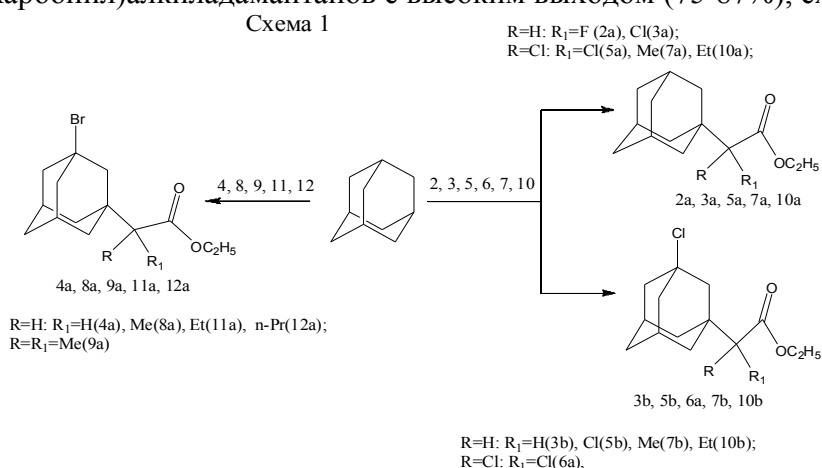
В качестве исходных реагентов были использованы этиловые эфиры следующих α -галогенкарбоновых кислот: фторуксусной (2), хлоруксусной (3), бромуксусной (4), дихлоруксусной (5), трихлоруксусной (6) кислот; 2-хлорпропионовой (7), 2-бромпропионовой (8) и 2-бром-изомасляной кислот (9); 2-хлормасляной (10), 2-броммасляной (11) кислот и 2-бромвалериановой кислоты (12).

Обнаружено, что взаимодействие (I) с этил-2-фторацетатом (2) протекает исключительно с разрывом связи C-H в исходном эфире и приводит к образованию этилового эфира 2-(адамант-1-ил)-2-фторуксусной кислоты (2a) с выходом 65%, схема 1.

Однако, при взаимодействии (I) с этиловым эфиром хлоруксусной кислоты (3), методом хромато-масс-спектрологии установлено образование смеси продуктов реакции как по C-H, так и по C-Cl связям, с преобладанием этилового эфира 2-(адамант-1-ил)-2-хлоруксусной кислоты (3a). Аналогичное наблюдалось и при взаимодействии (I) с этиловыми эфирами других 2-хлоркарбоновых кислот (7, 10), схема 1.

С увеличением числа атомов хлора в молекуле исходного эфира (3, 5, 6) соотношение продуктов реакции по C-H и C-Cl связям изменяется в пользу последних. Так взаимодействие (I) с 6 приводит селективно к эфиру 2'-(3-хлор-адамант-1-ил)-2',2'-дихлоруксусной кислоты (6a), схема 1.

Замена атома хлора на атом брома в этиловом эфире 2-хлоруксусной кислоты (4), а также использование других эфиров α -бромкарбоновых кислот (8, 9, 11, 12) приводит к преимущественному образованию продукта реакции (I) по связи C-Br, с образованием 3-бром-1-(этоксикарбонил)алкиладамантанов с высоким выходом (75-87%), схема 1:



Установлено, что с увеличением порядкового номера галогена в исходном эфире, а также количества атомов галогена возрастает доля 1,3-дизамещенных производных адамантана.

Состав и строение синтезированных галогенсодержащих производных адамантана подтверждены методами ЯМР¹ H-, и хромато-масс – спектрологии.