

УДК 547.655+547.51

1-Adamantanol Alkylation of 1,8- and 1,3- Dihydroxynaphthalenes

Ivan V. Peterson^{a*}, Nadezhda M. Svirskaya^a,
Alexander A. Kondrasenko^a and Anatoliy I. Rubaylo^{a,b,c}

^a Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia

^b Krasnoyarsk Scientific Centre SB RAS
50 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia

^c Siberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia

Received 04.09.2015, received in revised form 27.02.2016, accepted 11.03.2016

The interaction of 1,8- and 1,3-dihydroxynaphthalenes with 1-adamantanol in acetic and phosphoric acids medium leads to formation monoadamantylated derivatives. Heating of 1,8-dihydroxynaphthalene at 200 °C with 1-adamantanol in presence of catalytic amounts of 1-bromoadamantane triadamantyl substituted product was obtained.

Keywords: alkylation; dihydroxynaphthalenes; adamantane.

DOI: 10.17516/1998-2836-2016-9-1-134-139.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: Ivan.Peterson.Krsk@gmail.com

Алкилирование 1-адамантанолом 1,8- и 1,3-дигидроксиафталинов

**И.В. Петерсон,^{а*} Н.М. Свирская,^а
А.А. Кондрасенко^а, А.И. Рубайло^{а,б,в}**

^а *Институт химии и химической технологии СО РАН
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24*

^б *Красноярский научный центр СО РАН
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50*

^в *Сибирский федеральный университет
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

При взаимодействии 1,8- и 1,3-дигидроксиафталинов с 1-адамантанолом в среде уксусной и фосфорной кислот образуются моноадамантильные производные. 1,8-Дигидроксиафталин при нагревании до 200 °С с 1-адамантанолом с присутствием каталитических количеств 1-бромадамантана образует триадамантилзамещенный продукт.

Ключевые слова: алкилирование, адамантан, дигидроксиафталины.

Адамантирование дигидроксиафталинов 1-адамантанолом впервые было проведено в 2007 г. [1] на примере взаимодействия 2,3-дигидроксиафталина с 1-адамантанолом (1-AdOH) в трифторуксусной кислоте. К настоящему времени имеется ряд работ, посвященных алкилированию дигидроксиафталинов 1-AdOH в CF₃COOH: так, 1,2-дигидроксиафталин [2] и 2,3-дигидроксиафталин [1] алкилируются аналогично 2-нафтолу [1, 3] с образованием продукта монозамещения в положение 6 нафталинового кольца. 1,5-Дигидроксиафталин с 1-AdOH в CF₃COOH образует дизамещенные 3,7- и 2,6-ди(1-адамантил)-дигидроксиафталины [4]. 1,6- и 1,7-дигидроксиафталины в подобных условиях образуют моно- и дизамещенные производные [5, 6].

Целью нашей работы является завершение исследования реакций алкилирования дигидроксиафталинов 1-адамантанолом.

В трифторуксусной кислоте 1,8- и 1,3-дигидроксиафталины с 1-адамантанолом не взаимодействуют, так как быстро окисляются в такой среде. В продолжение исследований по синтезу адамантилированных дигидроксиафталинов мы изучили взаимодействие 1,8- и 1,3-дигидроксиафталинов с 1-адамантанолом в смеси уксусной и фосфорной кислот. Известно, что при алкилировании в присутствии фосфорной кислоты окисление происходит в меньшей степени [7]. При нагревании 1,8- и 1,3-дигидроксиафталинов с 1-AdOH в CH₃COOH и 85 % H₃PO₄ при 60 °С в течение 15 и 6 ч, соответственно, получены 2-(1-адамантил)-1,8-дигидроксиафталин (I) и 4-(1-адамантил)-2,4-дигидроксиафталин-1,3-дион (II). Общая схема синтезов представлена на рис. 1.

Впервые резорцин был адамантилирован 1-бромадамантаном (1-AdBr) при кипячении в бензоле с добавлением небольшого количества воды для ускорения гидролиза 1-AdBr [8]. Нами

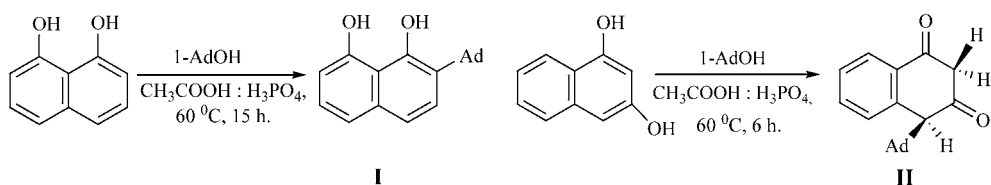


Рис. 1. Схема синтеза соединений I и II

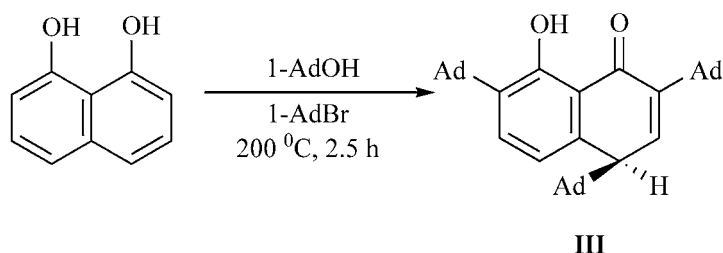


Рис. 2. Схема синтеза соединения III

обнаружено, что 1,3-дигидрокси-нафталин (нафторезорцин) в таких условиях образует лишь следовые количества 4-(1-адамантил)-2,4-дигидронафталин-1,3-диона. В свою очередь, 1,8-дигидрокси-нафталин в этих условиях образует соединение I, но с меньшим выходом, чем в реакции с 1-AdOH в смеси CH_3COOH и 85 % H_3PO_4 .

Ранее было установлено [2], что 2,6- и 2,7-дигидрокси-нафталины образуют диадамантильные производные при взаимодействии их с 1-AdOH при нагревании ($200\text{ }^\circ\text{C}$) в присутствии каталитического количества 1-AdBr. Было известно [9], что реакция аминирования 1,8-дигидрокси-нафталина при $180\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ осложняется образованием продуктов его конденсации и осмолом. Однако нами обнаружено, что при нагревании 1,8-дигидрокси-нафталина ($200\text{ }^\circ\text{C}$) с 1-адамantanолом и каталитическим количеством 1-бромадамнтана образуется 2,4,7-три(1-адамантил)-8-гидрокси-1,4-дигидронафталин-1-он (III) (рис. 2). В аналогичных условиях 1,3-дигидрокси-нафталин осмоляется.

Необходимо отметить, что полученные нами результаты необычны тем, что адамантильный заместитель в соединениях II и III находится в α -положении нафталинового кольца, что до настоящего момента было отмечено лишь при алкилировании 1-бромадамнтаном 1-аминонафталина [10].

Таким образом, впервые получены моноадамантильные производные 1,8- и 1,3-дигидрокси-нафталинов. Реакцией 1,8-дигидрокси-нафталина с 1-адамantanолом в присутствии 1-бромадамнтана при $200\text{ }^\circ\text{C}$ и без растворителя получен триадамантилированный продукт.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance III 600 (частота ^1H – 600.13 МГц , частота ^{13}C – 150.90 МГц) Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН. Химические сдвиги ЯМР приведены в миллионных долях, константы

спин-спинового взаимодействия – в герцах. Для обозначения мультиплетности использованы сокращения: д. – дублет, т. – триплет, д.д. – дублет дублетов, т. д. – триплет дублетов, м. – мультиплет.

Элементный анализ выполнен на приборе Flash EA 1112TM.

2-(1-Адамантил)-1,8-дигидроксиафталин (I)

Способ А. Смесь 0.160 г (1 ммоль) 1,8-дигидроксиафталина и 0.152 г (1 ммоль) 1-адамантанола нагревали в ампуле при 60 °С в смеси 0.6 мл CH_3COOH и 1.5 мл 85 % H_3PO_4 в течение 15 ч. После охлаждения реакционную массу промывали ледяной водой, отфильтровывали осадок, промывали его водой несколько раз до нейтральной реакции и высушили. Выход 0.25 г (71 %). Т. пл.: 146-147 °С. Найдено, % С 81.73; Н 7.60. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 81.59, Н 7.53.

Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м.д.: 1.80-1.84 (6H, м.), 2.08 (3H, м.), 2.27 (6H, м.), 6.82 (1H, д., J 7.6), 7.18 (1H, т., J 7.6, 8.2), 7.26 (1H, д., J 8.7), 7.31 (1H, д., J 8.2), 7.39 (1H, д., J 8.7), 10.48 (1H, с.), 10.52 (1H, с.).

^{13}C ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 29.2 (CH-Ad), 36.1 (C-Ad), 37.0 (CH_2 -Ad), 40.1 (CH_2 -Ad), 108.7 (C7), 115.3 (C1a), 117.8 (C4), 120.2 (C5), 125.2 (C6), 125.7 (C3), 129.0 (C2), 135.6 (C4a), 152.8 (C8), 153.3 (C1).

Способ Б. Смесь 0.160 г (1 ммоль) 1,8-дигидроксиафталина и 0.215 г (1 ммоль) 1-бромадамантана кипятили в 2 мл бензола (с одной каплей воды) в течение часа. Бензол упаривали, осадок промывали горячей водой для удаления непрореагировавшего 1,8-дигидроксиафталина, сушили. Выход 0.082 г (28 %).

4-(1-Адамантил)-2,4-дигидроафталин-1,3-дион (II)

Смесь 0.160 г (1 ммоль) 1,3-дигидроксиафталина и 0.152 г (1 ммоль) 1-адамантанола нагревали в ампуле при 60 °С в смеси 0.6 мл CH_3COOH и 1.5 мл 85 % H_3PO_4 в течение 6 ч. Выделяли аналогично соединению I. Выход 0.22 г (73 %). Т. пл.: 120-121 °С. Найдено, % С 81.67; Н 7.62. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 81.59, Н 7.53.

Спектр ЯМР ^1H (хлороформ- d), δ , м.д.: 1.44 (3H, м.), 1.53 (3H, м.), 1.63 (3H, м.), 1.98 (6H, м.), 3.40 (1H, м.), 3.51 (1H, д.д., J 21.5, 1.2), 3.56 (1H, д.д., J 21.4, 0.5), 7.24 (1H, д., J 7.6), 7.48 (1H, т.д., J 7.7, 1.1), 7.61 (1H, т.д., J 7.5, 1.3), 8.05 (1H, д.д., J 7.8, 1.5).

^{13}C ЯМР (хлороформ- d), δ , м.д.: 28.5 (CH-Ad), 36.2 (CH_2 -Ad), 36.5 (C-Ad), 40.5 (CH_2 -Ad), 52.9 (C2), 67.8 (C4), 127.0 (C7), 127.9 (C8), 130.8 (C5), 133.4 (C1a), 133.6 (C6), 138.5 (C4a), 195.4 (C1), 204.2 (C3).

2,4,7-Три(1-адамантил)-8-гидрокси-1,4-дигидроафталин-1-он (III)

Смесь 0.160 г (1 ммоль) 1,8-дигидроксиафталина, 0.304 г (2 ммоль) 1-адамантанола и 0.022 г (0.1 ммоль) 1-бромадамантана нагревали в ампуле при 200 °С в течение 2.5 ч. Реакционную массу растворяли в ацетоне и выливали в воду, выпавший осадок промывали, сушили. Выход 0.35 г (67 %). Продукт очищали колоночной хроматографией (силикагель 100/250 μ , длина колонки 7 см.), элюент гексан : ацетон (85:15). Т. пл. 274-275 °С (с разложением).

Спектр ЯМР ^1H (хлороформ-d), δ , м.д.: 1.39 (3H, м.), 1.51 (3H, м.), 1.61 (6H, м.), 1.77 (12H, м.), 1.94 (6H, м.), 2.07 (9H, м.), 2.17 (6H, м.), 3.23 (1H, д., J 5.4), 6.63 (1H, д., J 8.0), 6.97 (1H, д., J 5.6), 7.24 (1H, д., J 8.0), 13.45 (1H, с.).

^{13}C ЯМР (хлороформ-d), δ , м.д.: 28.5 (CH-Ad), 29.0 (CH-Ad), 29.1 (CH-Ad), 36.7 (CH₂-Ad), 37.0 (C-Ad), 37.2 (CH₂-Ad), 37.6 (C-Ad), 40.2 (C-Ad), 40.7 (CH₂-Ad), 51.6 (C4), 119.1 (C1a), 119.3 (C5), 129.6 (C6), 135.6 (C7), 139.6 (C4a), 143.6 (C3), 147.4 (C2), 161.4 (C8), 192.3 (C1).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00094 мол_а.

Список литературы

1. Степаков А. В., Молчанов А. П., Костиков Р. Р. Об алкилировании ароматических соединений 1-адамантанолом. *ЖОрХ*. 2007. Т. 43. № 4. С.540-544. [Stepakov A. V., Molchanov A. P., Kostikov R. R. Alkylation of aromatic compounds with adamantan-1-ol. *Russ. J. Org. Chem.* 2007. Vol. 43. N 4. P. 538-543].
2. Петерсон И. В., Свирская Н. М., Кондрасенко А. А., Рубайло А. И. Алкилирование 1-адамантанолом 1,2-; 2,6- и 2,7-дигидрокси-нафталинов. *Журнал СФУ. Серия: Химия* 2015. Т. 8(2) С. 301-305. [Peterson I. V., Svirskaya N. M., Kondrasenko A. A., Rubaylo A. I. 1-Adamantanol alkylation of 1,2-; 2,6- and 2,7- dihydroxynaphthalenes. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2015. Vol. 8(2) P. 301-305. (In Russ.)].
3. Соколенко В. А., Свирская Н. М., Павленко Н. И. Адамантилирование 1- и 2-нафтолов 1-адамантанолом в трифторуксусной кислоте. *ЖОрХ*. 2007. Т. 43. №5. С. 783-784. [Sokolenko W. A., Svirskaya N. M., Pavlenko N. I. Adamantylation of 1- and 2-naphthols with 1-adamantanol in trifluoroacetic acid. *Russ. J. Org. Chem.* 2007. Vol. 43. N 5. P. 782-783].
4. Peterson I. V., Svirskaya N. M., Kondrasenko A. A., Rubaylo A. I. Spectral assignment of new adamantane derivatives of 1,3-; 1,5-dihydroxy- and 1,5-dimethylnaphtalenes. *Magn. Reson. Chem.* 2015. Vol. 53. P. 323-326.
5. Петерсон И. В., Соколенко В. А., Свирская Н. М., Рубайло А. И. Синтез адамантильных производных 1,6- и 1,7-дигидрокси-нафталинов. *Журнал СФУ. Серия: Химия* 2010. Т. 3(4) С. 362-368. [Peterson I. V., Sokolenko V. A., Svirskaya N. M., Rubaylo A. I. Synthesis of adamantane derivatives of 1,6- and 1,7-dihydroxynaphtalene. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2010. Vol. 3(4) P. 362-368. (In Russ.)].
6. Peterson I. V., Svirskaya N. M., Kondrasenko A. A., Rubaylo A. I. Preparation of adamantyl derivatives of 1,4-; 1,6- and 1,7-dihydroxynaphtalenes and assignment of their NMR data. *Magn. Reson. Chem.* 2013. Vol. 51. P. 762-766.
7. Ларионова И. А., Голоунин А. В., Соколенко В. А. Алкилирование гуанидина. *ЖорХ* 2006, Т. 42, № 5, С. 781-782. [Larionova I. A., Golounin A. V., Sokolenko V. A. Guanidine alkylation. *Russ. J. Org. Chem.* 2006, Vol. 42., N. 5, P. 766-767.]
8. Шведов В. И., Сафонова, О. А., Корсакова И. Я, Богданова Н. С., Николаева И. С., Петерс В. В., Першин Г. Н. Синтез и антивирусная активность галогидрированных адамантилфенолов. *Хим. Фарм. Журн.* 1980, Т. 14, № 2, С. 54-57. [Shvedov V. I., Safonova O. A., Korsakova I. Ya., Bogdanova N. S., Nikolaeva I. S., Peters V. V., Pershin G. N. Sythesis and anti-

viral activity of halogenated adamantylphenols. *Pharm. Chem. J.* 1980, Vol. 14, N 2. P. 54-57 (In Russ.).

9. Козлов В. В., Веселовская И. К. Исследование в нафталиновом ряду. XXII. Об аминировании дигидроксинафталинов. *ЖОХ.* 1961, Т. 31. № 9. С. 3030-3033. [Kozlov V. B., Veselovskaya I. K. Naphthalenes investigation. XXII Dihydroxynaphthalenes investigation. *Russian Journal of General Chemistry* 1961. Vol. 31. N 9. P. 3030-3033 (In Russ.).]

10. Жуков А. Г., Топчий В. А., Сунгурова В. П., Басс С. И., Юрченко А. Г. Взаимодействие 1-бромадаммантана с нафталином. *ЖОрХ.* 1990. Т. 26. № 2, С. 350-355 и ссылки в статье [Zhukov A. G., Topchii V. A., Sungurova V. P., Bass S. I., Urchenko A. G. 1-bromoadamantane interaction with naphthalene. *Russ. J. Org. Chem.* 1990. Vol. 26. N 2. P. 350-355 (In Russ.) and references cited therein].