

УДК 547.785.59:66.095.252.4

Установление структуры N²-[1-(1-адамантил)алкил]нафтилен-1,2-диаминов и продуктов их бензоилирования

Т.А. Фроленко^а, Е.С. Семиченко^{а*},

А.А. Кондрасенко^б, Н.А. Гаврилова^а, Г.А. Субоч^а

^а Сибирский государственный технологический университет,
Россия 660049, Красноярск, пр. Мира, 82

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

Received 04.03.2013, received in revised form 11.03.2013, accepted 18.03.2013

N²-[1-(1-адамантил)этил]нафтилен-1,2-диамин синтезирован восстановлением N-[1-(1-адамантил)этил]-1-нитрозофталин-2-амина гидразингидратом на Pd/C (0,5 %). При бензоилировании N²-[1-(1-адамантил)этил]нафтилен-1,2-диамина хлорангидридами ароматических кислот получены (4-хлор-N-(2-[1-(1-адамантил)этиламино]нафт-1-ил)бензамид и N-(2-[1-(1-адамантил)этил]амино)нафт-1-ил)бензамид. Строение нафтилендиамина и бензамидов установлено методами ЯМР 1H (CDCl₃) и ЯМР 13C (CDCl₃). Отнесение сигналов ЯМР ¹³C к конкретным атомам углерода проводили с использованием методики APT, а также путем анализа двумерных ЯМР-спектров 1H-13C HSQC (CDCl₃) и 1H-1H COSY (CDCl₃) корреляционной спектроскопии.

Ключевые слова: N²-[1-(1-адамантил)этил]нафтилен-1,2-диамин, 4-хлор-N-(2-[1-(1-адамантил)этиламино]нафт-1-ил)бензамид, N-(2-[1-(1-адамантил)этиламино]нафт-1-ил)бензамид, восстановление, бензоилирование, ЯМР, 1H-13C HSQC, 1H-1H COSY, APT.

Введение

Ранее нами синтезированы N²-[1-(1-адамантил)алкил]нафтилен-1,2-диамины восстановлением N-[1-(1-адамантил)алкил]-1-нитрозофталин-2-аминов гидразингидратом на Pd/C (0,5 %) [1, 2]. N²-[1-(1-Адамантил)этил]нафтилен-1,2-диамин (1) перспективен в синтезе N-(2-[1-(1-адамантил)этил]амино)нафт-1-ил)бензамидов (3) и (4), которые, в свою очередь, могут быть использованы для получения нафтимидазолов, близких по строению к нафтимидазолам, обладающим противовоспалительной активностью [3]. Наличие адамантильного фрагмента

в молекуле, как известно, может способствовать лучшему проникновению соединения через биологические мембраны [4].

Нафтилендиамин (1) ранее был выделен только в виде гидрохлорида [2], тогда как для синтеза нафтбензамидов (3) и (4) удобнее использовать свободное основание. Целью нашей работы стал синтез N²-[1-(1-адамантил)этил]нафтилен-1,2-диамина (1), установление его структуры, а также исследование продуктов бензоилирования нафтилендиамина (1) галогенангидридами ароматических карбоновых кислот.

Обсуждение полученных результатов

Для синтеза нафтилен-1,2-диамина (1) нами применена видоизменённая методика [1]. В качестве растворителя использовали дихлорметан (рис. 1).

Преимущество дихлорметана по сравнению с этанолом в этом синтезе заключается в лучшей растворимости исходного N-[1-(1-адамантил)этил]-1-нитроэтилнафтил-2-амина (2) и низкой температуре кипения растворителя. Это позволяет быстро удалять растворитель, что принципиально важно, так как нафтилен-1,2-диамин (1) в растворе неустойчив.

Установление структуры впервые синтезированного нафтилен-1,2-диамина (1) проведено методами ЯМР ¹H (CDCl₃) и ЯМР ¹³C (CDCl₃). Отнесение сигналов ЯМР ¹³C к конкретным атомам углерода проводили с использованием методики АРТ, а также путем анализа двумерных ЯМР-спектров ¹H-¹³C HSQC корреляционной спектроскопии. Корреляции между протонами определены на основе спектров ЯМР ¹H-¹H COSY. В спектрах ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C (CDCl₃, 25 °C) соединения (1) некоторые сигналы уширены, что мешает анализу спектров, поэтому спектры были также зарегистрированы при минус 60 °C (табл. 1). В низкотемпературном спектре сигналы заметно разделились.

В структуре молекулы нафтилен-1,2-диамина (1) имеются три не взаимодействующие между собой группы протонов (I, II, III) (рис. 2).

Строение фрагмента I подтверждает наличие в ЯМР ¹H-спектре соединения (1) (табл. 1) дублета протонов группы CH₃ (1,12 м. д. J 6,49 Гц) и мультиплетного сигнала протона метиновой группы (3,15 м. д.). Сигналы соответствующих атомов углерода в ЯМР ¹³C-спектре отнесены следующим образом: CH₃ – 15,1 м. д., CH – 57,7 м. д.

В ЯМР ¹H- и ¹³C-спектрах соединения (1) наблюдаются резонансные сигналы, свидетельствующие о наличии в нем адамантильного заместителя (фрагмент II). Мультиплетный сигнал метиленовых групп адамантана находится в области 1,67-1,83 м. д., метиновые протоны адамантильного фрагмента дают сигнал при 2,07 м. д. Сигналы при δ 37,3; 38,9 и 36,7 м. д. принад-

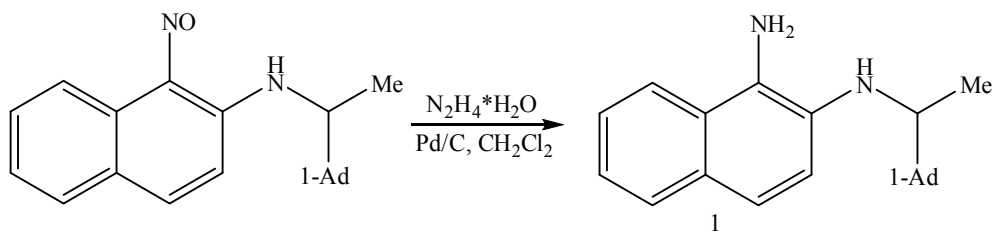


Рис. 1. Синтез N²-[1-(1-адамантил)этил]нафтилен-1,2-диамина (1)

Таблица 1. Данные спектроскопии ЯМР ^{13}C , ЯМР ^1H и корреляционные пики в ^1H - ^{13}C HSQC и ^1H - ^1H COSY спектрах N²-[1-(1-адамантилэтил)]нафтилен-1,2-диамина (1) в CDCl_3

№ атома	ЯМР ^1H		ЯМР ^{13}C		^1H - ^{13}C HSQC	^1H - ^1H COSY
	δ_{H} , м. д.	δ_{H} , м. д. (- 60 $^{\circ}\text{C}$)	δ_{C} , м. д.	δ_{C} , м. д. (- 60 $^{\circ}\text{C}$)		
4, 5	-	-	128.4	128.3	-	-
6	7.75 уш. м	7.78 м	118.0	118.8	H ⁶	H ⁶ / H ⁷
7	7.44 м	7.43 м	125.3	125.5	H ⁸	H ⁸ / H ⁹
8	7.28 уш. м	7.34 м	122.3	122.7	H ⁷	H ⁷ / H ⁶
9	7.75 м	7.82 м	128.6	128.3	H ⁹	H ⁹ / H ⁸
13	-	-	133.6	132.5	-	-
10	-	-	128.4	128.4	-	-
11	7.40 уш. м	7.44 м	120.4	120.0	H ¹¹	H ¹¹ / H ¹²
12	7.15 м	7.18 м	119.5	119.7	H ¹²	H ¹² / H ¹¹
1''	-	-	36.7	36.4	-	-
2'', 3'', 4''	1.67-1.83 м	1.64-1.80 м	38.9	38.6
8'', 9'', 10''	1.67-1.83 м	1.64-1.80 м	37.3	37.2
5'', 6'', 7''	2.07 м	2.06 м	28.6	28.3
1'''	3.15 м	3.09 или 3.20 м	58.5	58.4
2'''	1.12 д J 6.49 Гц	1.08 д	14.8	14.7
NH	3.69 уш.	3.20 или 3.09	-	-	-	-
NH ₂	3.69 уш.	4.02	-	-	-	-

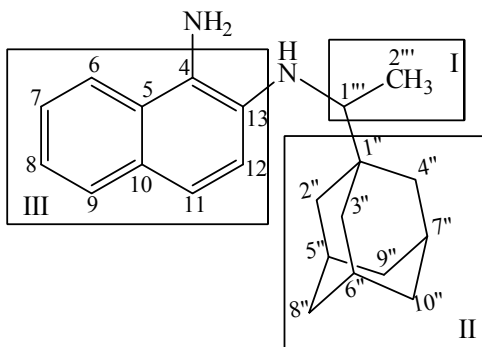


Рис. 2. Структурные фрагменты нафтилен-1,2-диамина (1)

лежат атомам углеродов метиленовых групп C^{8''}, C^{9''}, C^{10''} и C^{2''}, C^{3''}, C^{4''}, а также четвертичному атому углерода C^{1''} соответственно. Сигнал с химическим сдвигом 28,6 м. д. отнесен к резонансу атомов углеродов метиновых групп C^{5''}, C^{6''}, C^{7''}.

Сигналы протонов нафтиленового фрагмента III в ЯМР ^1H спектре соединения (1) представляют собой несимметричную группу четырех мультиплетных сигналов в области 7,1 -7,8 м. д. протонной 6-спиновой системы. Асимметрия расположения сигналов обусловлена

искажением симметричной спиновой протонной системы AA'BB' нафталина [5] под влиянием аминогрупп в 1-м и 2-м положении нафталина.

В ЯМР ^1H спектре соединения (1) мультиплетный сигнал в сильном поле на 7,15 м. д. отнесен к протону H^{12} . В соединении (1) происходит экранирование протона H^{12} из-за увеличения электронной плотности на C^{12} вследствие +M-эффекта аминогруппы и сигнал этого протона сдвигается в сильное поле по сравнению с незамещённым нафталином [6, с. 107-106, 190-191]. По кросс-пикам в спектре ^1H - ^{13}C HSQC соединения (1) (рис. 3) установлено, что протону H^{12} соответствует сигнал атома углерода C^{12} (119,5 м. д.). На основании корреляции протона H^{12} в спектре ^1H - ^1H COSY соединения (1) (рис. 4) сигнал с химическим сдвигом 7,40 м. д. отнесен к протону H^{11} . В спектре ^1H - ^{13}C HSQC соединения (1) (рис. 3) по корреляции протона H^{11} определен химический сдвиг атома углерода C^{11} (120,4 м. д.)

В ЯМР ^1H -спектре соединения (1) имеется уширенный сигнал в слабом поле 7,75-7,76 м. д., который в низкотемпературном спектре ЯМР ^1H (минус 60 °C) соединения (1) (рис. 5) разделился на два сигнала с химическими сдвигами 7,82 и 7,78 м. д.

Эти сигналы отнесены к α -протонам H^9 и H^6 . Сигнал в более сильном поле отнесен протону H^6 из-за более близкого расположением этого атома к аминогруппам, проявляющим (+M) эффект. Атомы углерода, связанные с H^9 и H^6 , по данным спектра ^1H - ^{13}C HSQC соединения (1) (рис. 3), дают резонанс на 128,6 м. д. (C^9) и 118,0 м. д. (C^6).

По кросс-пикам протонов H^9 и H^6 в спектре ^1H - ^1H COSY соединения (1) (рис. 4) сделано отнесение сигнала протона H^7 (7,44 м. д.) и уширенного сигнала H^8 (7,28 м. д.), который сливается с сигналом остаточных протонов CDCl_3 . В низкотемпературном спектре ЯМР ^1H (минус 60 °C) уширение сигнала H^8 исчезает и он сдвигается на 7,34 м. д. (рис. 5). Отнесение сигналов протонов H^8 и H^7 сделано с учетом близости к аминогруппам и влияния анизотропного эффекта на химический сдвиг протонов, находящихся в той же плоскости второго ароматического ядра, из-за чего α -протоны дают сигналы в более слабом поле, чем β -протоны. Между протонами H^8 и H^7 в спектре ^1H - ^1H COSY соединения (1) (табл. 1, рис. 4) имеется корреляция. Сигналам прото-

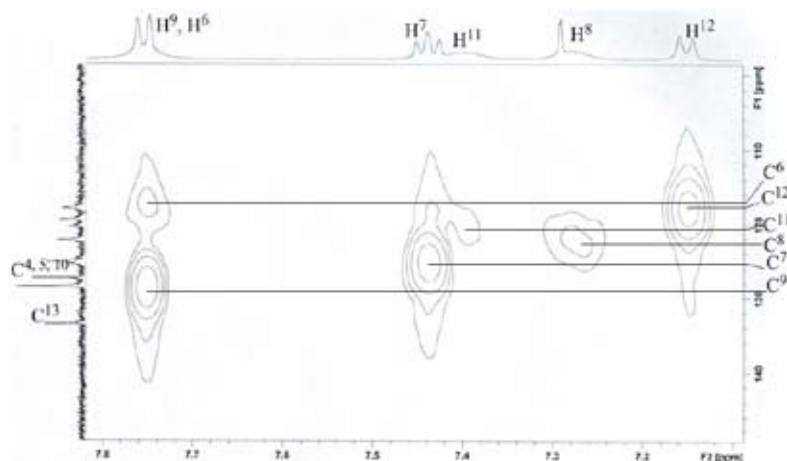


Рис. 3. Спектр ^1H - ^{13}C HSQC (CDCl_3) N^2 -[1-(1-адамантил)этил]нафтилен-1,2-диамина (1) (указаны корреляции между атомами углерода и протонами)

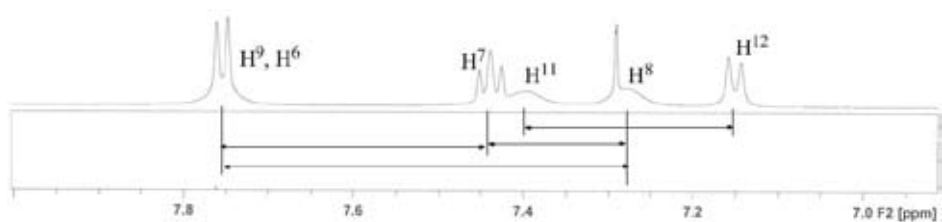


Рис. 4. Сечение по оси F2 двумерного спектра ^1H - ^1H COSY (CDCl_3) N^2 -[1-(1-адамантил)этил]нафтилен-1,2-диамина (1) (указаны корреляции между протонами)

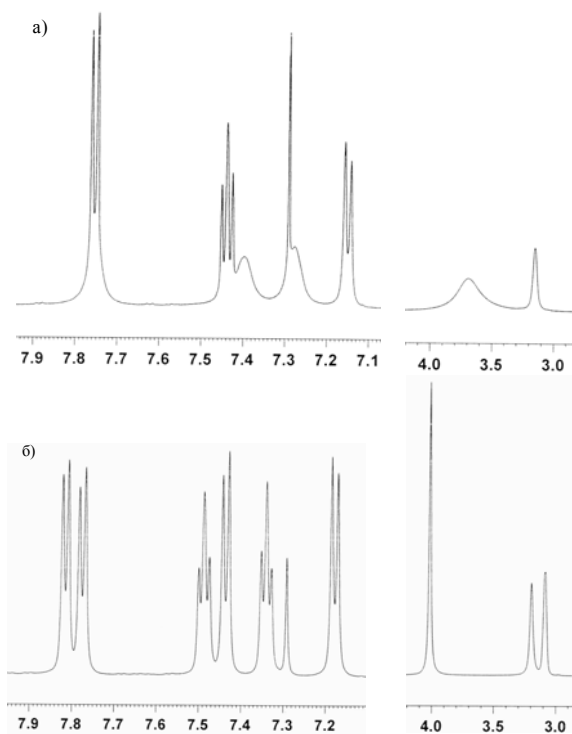


Рис. 5. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) нафтилендиамина (1) при 24 °C (а) и при минус 60 °C (б)

нов H^8 и H^7 соответствуют химические сдвиги связанных с ними атомов углерода (по данным спектра ^1H - ^{13}C HSQC, рис. 3) – 122,3 и 125,3 м. д. соответственно.

В спектре ЯМР ^{13}C соединения (1) четвертичные атомы углерода, не имеющие корреляционных пиков в спектре ^1H - ^{13}C HSQC, отнесены, согласно химическим сдвигам, следующим образом: C^{13} – 133,6 м. д.; C^{10} – 128,4 м. д.; C^5 , C^4 – 128,4 м. д.

Протоны, связанные с атомами азота аминогрупп, дают уширенный сигнал в ^1H ЯМР-спектре соединения (1) на 3,69 м. д. В низкотемпературном спектре ЯМР ^1H (минус 60 °C) (рис. 5) этот уширенный сигнал распадется и на основании химического сдвига и интегралов отнесение сигналов следующее: протоны группы NH_2 дают сигнал на 4,02 м. д., NH – на 3,09 м. д. (рис. 5).

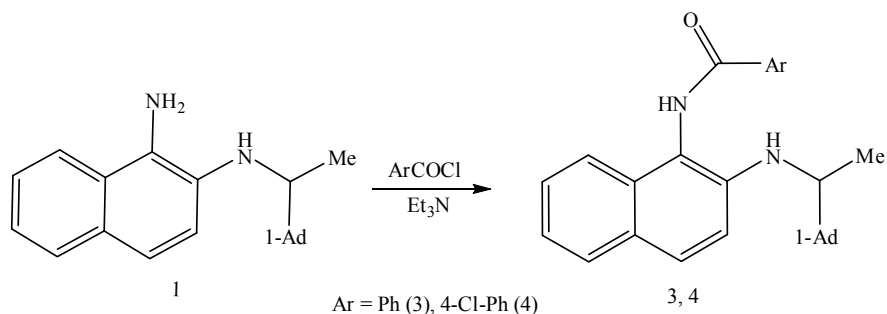


Рис. 6. Синтез нафтбензамидов (3) и (4)

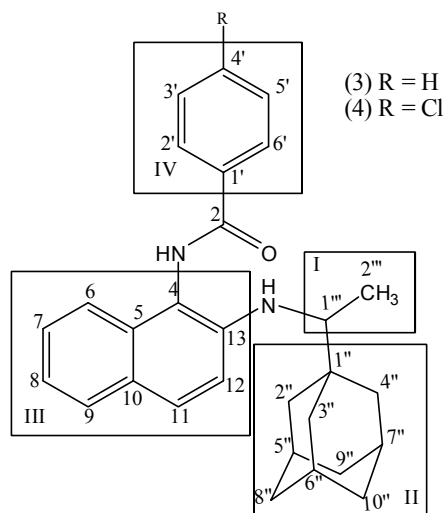


Рис. 7. Структурные фрагменты нафтбензамидов (3) и (4)

Для синтеза N-(2-[1-(1-адамантил)этиламино]нафт-1-ил)бензамидов исследовано взаимодействие хлорангидридов ароматических кислот с нафтилен-1,2-диамином (1) (рис. 6). Проведение реакции в хлороформе, при кипячении и в присутствии каталитических количеств триэтиламина приводит к образованию продуктов бензоилирования – N-(2-[1-(1-адамантил)этил]амино)нафт-1-ил)бензамидов (3), (4).

Состав соединений (3) и (4) подтверждают данные элементного анализа.

Установление структуры продуктов бензоилирования (3) и (4) осуществлено методами ЯМР ^1H (CDCl_3) и ЯМР ^{13}C (CDCl_3). Отнесение сигналов ЯМР ^{13}C к конкретным атомам углерода проводили с использованием методики АРТ, а также путем анализа двумерных ЯМР-спектров ^1H - ^{13}C HSQC (CDCl_3) и ^1H - ^1H COSY (CDCl_3) корреляционной спектроскопии.

Для упрощения анализа спектров ЯМР в структуре молекул бензамидов (3) и (4) выделены фрагменты (I, II, III, IV), внутри каждого из которых находятся протоны, взаимодействующие только между собой (рис. 7).

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C нафтбензамидов (3) и (4) (табл. 2) имеют сходство. Сигналы протонов и углеродных атомов фрагментов I, II и III имеют почти одинаковые химические сдвиги.

Таблица 2. Данные ЯМР ^{13}C , ЯМР ^1H и корреляционные пики в ^1H - ^{13}C HSQC и ^1H - ^1H COSY спектрах нафтбензамидов (3) и (4) в CDCl_3

№ атома	δ_{H} , м. д.	δ_{C} , м. д.	^1H - ^{13}C HSQC	δ_{H} , м. д.	δ_{C} , м. д.	^1H - ^1H COSY
	4-хлор-N-(2-[1-(1-адамантил)этиламино]нафт-1-ил)бензамид (4)			N-(2-[1-(1-адамантил)этил-амино]нафт-1-ил)бензамид (3)		
2	-	165.6	-	-	166.6	-
4	-	112.1	-	-	112.1	-
5	-	127.0	-	-	127.3	-
10	-	131.7	-	-	131.8	-
6	7.61-7.64 ¹ м	119.8	H ⁶	7.61 м	120.0	H ⁶ /H ⁷
7	7.41-7.44 м	127.2	H ⁷	7.42 м	127.3	H ⁷ /H ⁶ , H ⁷ /H ⁸
9	7.74-7.76 ¹ м	128.7	H ⁹	7.74-7.76 ¹ м	128.0	H ⁹ /H ⁸
11	7.74-7.76 ¹ м	128.4	H ¹¹	7.74-7.76 ¹ м	128.0	H ¹¹ /H ¹²
8	7.21-7.24 ¹ м	121.9	H ⁸	7.21-7.24 ¹ м	121.8	H ⁸ /H ⁹ , H ⁸ /H ⁷
12	7.21-7.24 ¹ м	115.1	H ¹²	7.21-7.24 ¹ м	115.1	H ¹² /H ¹¹
13	-	143.0	-	-	143.6	-
1'	-	132.6	-	-	134.5	-
2', 6'	8.00 дд <i>J</i> 7.37 Гц	128.7	H ^{2'} , H ^{6'}	8.07 м	127.3	H ^{2'} , H ^{6'} / H ^{3'} , H ^{5'} ; H ^{2'} , H ^{6'} / H ^{4'} (слабо)'
3', 5'	7.55 дд <i>J</i> 7.06 Гц	129.3	H ^{3'} , H ^{5'}	7.56-7.61 ¹ м	129.0	H ^{3'} , H ^{5'} / H ^{2'} , H ^{6'} ; H ^{3'} , H ^{5'} /H ^{4'}
4'	-	138.4	-	7.64-7.66 м	132.0	H ^{4'} /H ^{3'} , H ^{5'} ; H ^{4'} /H ^{2'} , H ^{6'} (слабо)'
1''	-	36.8	-	-	36.8	-
2'', 3'', 4''	1.51-1.73 м	38.8	...	1.51-1.73 м	38.8	...
8'', 9'', 10''		37.2	...		37.2	...
5'', 6'', 7''	2.00 м	28.4	...	2.02 м	28.5	...
1'''	3.31 м	57.7	...	3.31 м	57.8	...
2'''	1.16 д <i>J</i> 6.35 Гц	15.1	...	1.16 д <i>J</i> 6.77 Гц	15.2	

¹Сигнал указанного протона является частью мультиплетного сигнала.

Отличия в спектрах ЯМР ^1H соединений (3) и (4) связаны только с присутствием во фрагменте IV бензамида (3) протона в 4-м положении бензольного ядра, и изменения касаются только сигналов протонов и атомов углерода этого фрагмента.

В ЯМР ^1H -спектрах соединений (3) и (4) присутствуют сигналы протонов, входящих во фрагмент I: дублет протонов группы CH_3 (1,16 м. д.) и мультиплетный сигнал протона метиновой группы (3,31 м. д.). Сигналы соответствующих атомов углерода в ЯМР ^{13}C АРТ-спектре соединения (4) находятся в одной фазе и отнесены следующим образом: CH_3 – 15,1 м. д.; CH – 57,7 м. д. Аналогичные сигналы есть в спектре ЯМР ^{13}C АРТ соединения (3).

В ^{13}C АРТ-спектрах соединений (3) и (4) сигналы адамантимального заместителя (фрагмент II) дают резонанс следующим образом: однофазные сигналы при δ 37,2; 38,8 и 36,8 м. д. принадлежат атомам углерода метиленовых групп $\text{C}^{8''}$, $\text{C}^{9''}$, $\text{C}^{10''}$ и $\text{C}^{2''}$, $\text{C}^{3''}$, $\text{C}^{4''}$, а также четвертичному атому углерода $\text{C}^{1''}$ соответственно. Сигнал с химическим сдвигом 28,4 м. д., находящийся в противофазе, отнесен к резонансу атомов углеродов метиновых групп $\text{C}^{5''}$, $\text{C}^{6''}$, $\text{C}^{7''}$. В ЯМР ^1H -спектре соединений (3) и (4) мультиплетный сигнал протонов метиленовых групп адамантана находится в области 1,51-1,73 м. д., метиновые протоны адамантимального фрагмента дают сигнал при 2,0 м. д.

Сигналы протонов нафтиленового фрагмента III в ЯМР ^1H -спектрах соединений (3) и (4) выходят в виде несимметричной группы четырех мультиплетных сигналов в области 7,2-7,8 м. д. Химические сдвиги и мультиплетность сигналов протонов фрагмента III соединений (3) и (4) почти совпадают (табл. 2), поэтому для отнесения сигналов использованы спектры ЯМР ^1H - ^{13}C HSQC ^1H соединения (4) и ^1H - ^1H COSY соединения (3).

Первичная аминогруппа, по сравнению с бензамидной группой, обладает большим +M-эффектом и на атоме углерода C^{12} , находящемся в *орто*-положении, повышена электронная плотность. Следствием этого является экранирование атома углерода C^{12} , что приводит к сдвигу сигналов атома углерода и протона в сильное поле относительно других сигналов атомов фрагмента III. На этом основании часть мультиплетного сигнала в сильном поле 7,21-7,24 м. д. в спектре ЯМР ^1H соединений (3) и (4) отнесена к протону H^{12} . По кросс-пику в спектре ^1H - ^{13}C HSQC соединения (4) (рис. 8) и данным спектра ЯМР ^{13}C АРТ соединений (3) и (4) (табл. 2) атому углерода C^{12} соответствует сигнал 115,1 м. д.

Из спектра ^1H - ^1H COSY соединения (3) (рис. 9) выявлено взаимодействие протона H^{12} и протона, сигнал которого является частью мультиплета с химическим сдвигом 7,74-7,76 м. д.,

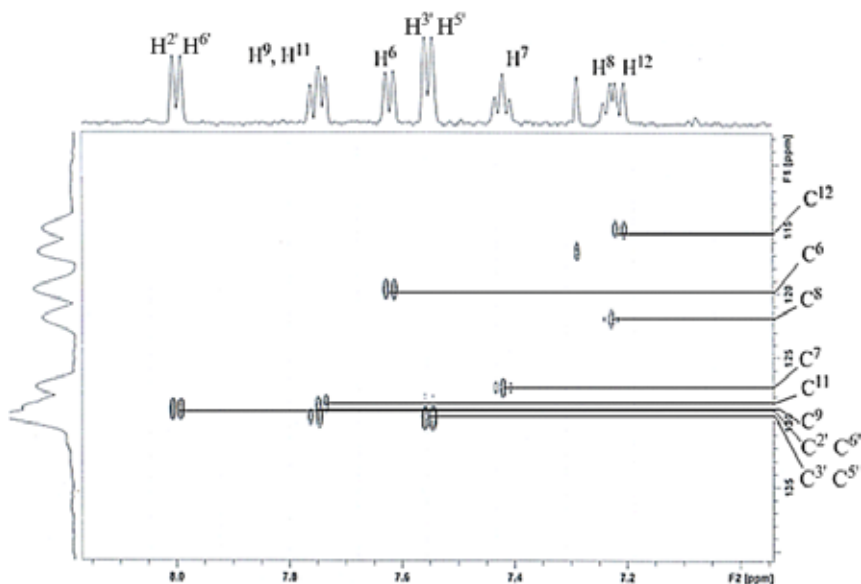


Рис. 8. Спектр ^1H - ^{13}C HSQC (CDCl_3) 4-хлор-N-(2-[1-(1-адамантил)этил]амино)нафт-1-ил)бензамида (4) (указаны корреляции между атомами углерода и протонами)

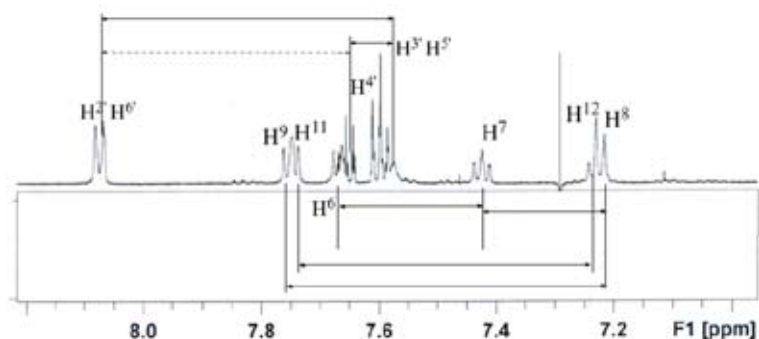


Рис. 9. Сечение по оси F1 двумерного спектра ^1H - ^1H COSY (CDCl_3) (N-(2-[1-(1-адамантил)этил]амино)нафт-1-ил)бензамида (3) (указаны корреляции между протонами)

из-за чего этот сигнал отнесен протону H^{11} . Из корреляции в спектре ^1H - ^{13}C HSQC (рис. 8) и данным спектра ЯМР ^{13}C АРТ соединений (3) и (4) атому углерода C^{11} соответствует сигнал 128,4 м. д. (соединение (4)) и 128,0 м.д. (соединение (3)).

При отнесении сигналов протонов H^6 , H^7 , H^8 и H^9 в качестве отправной точки использовано отнесение протону H^9 сигнала в самом слабом поле (часть мультиплетного сигнала на 7,75 м. д.). β -Протоны H^8 и H^7 удалены дальше, чем α -протон H^9 , от второго нафталинового ядра, оказывающего анизотропный эффект на химический сдвиг протона. В связи с этим протоны H^8 и H^7 будут находиться в более сильном поле относительно протона H^9 . На положение сигнала α -протона H^6 может оказывать влияние +M-эффект аминогрупп, а также экранирующее действие арильного заместителя в бензамидной группе, плоскость которого может находиться над протоном H^6 , из-за чего резонанс протона происходит в сильном поле по сравнению с протоном H^9 .

Из спектра ^1H - ^1H COSY соединения (3) (рис. 9) выявлена корреляция протона H^9 с сигналом на 7,21 м. д. (протон H^8), который, в свою очередь, взаимодействует с протоном на 7,42 м. д. (протон H^7). Это отнесение подтверждает также и корреляция протона H^7 с частью мультиплетного сигнала на 7,61-7,64 м. д. в более слабом поле, отнесённом к протону H^6 . По данным спектра ^1H - ^{13}C HSQC соединения (4) (рис. 8), протонам H^6 , H^7 , H^8 и H^9 соответствуют химические сдвиги связанных с ними атомов углерода – 119,8; 127,2 м. д.; 121,9 и 128,7 м. д. соответственно.

В спектре ЯМР ^1H бензамида (4) (табл. 2) обнаружен дублет дублетов 4-спиновой протонной системы AA'BB' арильного заместителя (фрагмент IV) при 8,00 м. д. (J 7,37 Гц) (H^2 , H^6) и 7,55 м. д. (J 7,06 Гц) (H^3 , H^5). По кросс-пикам прямых констант J в спектре ^1H - ^{13}C HSQC соединения (4) (рис. 8) соотнесены сигналы арильных атомов C^2 , C^6 (δ 128,7) и C^3 , C^5 (δ 129,3).

В спектре ЯМР ^{13}C АРТ бензамида (4) четвертичные атомы C^1 , C^4 , не имеющие корреляционных пиков в спектре ^1H - ^{13}C HSQC, дают сигналы 132,6 и 138,4 м. д. соответственно.

В соединении (3) наличие протона в 4-м положении бензольного ядра во фрагменте IV приводит к изменению в спектре ЯМР ^1H расщепления сигналов протонов H^2 , H^3 , H^5 , H^6 и появлению сигнала протона H^4 (часть мультиплета на 7,64-7,66 м. д.), которому соответствует атом углерода C^4 (132,0 м. д.). По кросс-пикам прямых констант J в спектре ^1H - ^1H COSY (рис. 9) соединения (3) установлены сигналы арильных атомов H^2 , H^6 (δ 8,07) и H^3 , H^5 (часть мульти-

плета с δ 7,56-7,61 м. д.). Такое отнесение подтверждает в спектре ^1H - ^1H COSY соединения (3) более сильное по сравнению с протоном H' взаимодействие протонов H^2 , H^6 с протонами H^3 , H^5 . Сигнал четвертичного атома углерода C' в спектре ЯМР ^{13}C АРТ бензамида (3) находится на 134,5 м. д.

В спектре ЯМР ^{13}C АРТ соединения (4) четвертичные атомы углерода, не имеющие корреляционных пиков в спектре ^1H - ^{13}C HSQC (рис. 8), отнесены согласно химическим сдвигам в соответствии с данными о влиянии заместителей на химсдвиги ядер ^{13}C [6, с. 106, 191] в нафталине следующим образом: C^{13} - 143,0 м. д.; C^4 - 112,1 м. д.; C^5 - 127,0 м. д.; C^{10} - 131,7 м. д. Четвертичный сигнал атома углерода карбонильной группы C^2 дает сигнал с типичным для карбонильного углерода амидной группы химическим сдвигом - 165,6 м. д. [6, с. 146-147]. В спектре ЯМР ^{13}C АРТ соединения (3) имеются аналогичные сигналы с почти такими же химическими сдвигами (табл. 2).

Таким образом, нами впервые синтезированы нафтилендиамин (1) и бензамиды (3), (4). Установлено их строение методами ЯМР ^1H и ^{13}C с использованием для отнесения сигналов ЯМР ^{13}C к конкретным атомам углерода методики АРТ, а также анализа двумерных ЯМР-спектров ^1H - ^{13}C HSQC и ^1H - ^1H COSY корреляционной спектроскопии.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на приборе Bruker Avance III (600 МГц) в КР ЦКП СО РАН (г. Красноярск), рабочие частоты 600.13 (^1H) и 125.86 МГц (^{13}C). Использовали инверсный датчик 5 мм с z-градиентом. Спектры регистрировались при 223 К со дейтериевой стабилизацией поля по сигналу растворителя (CDCl_3), в качестве внутреннего стандарта использовали пик остаточных протонов растворителя (δ_{H} 7.26, δ_{C} 70). Отнесение сигналов в спектрах ЯМР сделано на основании спектров ^1H , ^{13}C , ^{13}C -АРТ и двумерных спектров гетероядерной ^1H - ^{13}C корреляции на прямых и дальних константах спин-спинового взаимодействия ^1H - ^{13}C HSQC и ^1H - ^1H COSY экспериментов. Для проведения двумерных экспериментов использовали стандартные импульсные последовательности из библиотеки спектрометра.

N-[1-(1-адамантил)этил]-1-нитрозоафталин-2-амин (2) синтезирован по методике [1].

N²-[1-(1-Адамантил)этил]нафтилен-1,2-диамин (1). К 0,5 г (1,5 ммоль) N-[1-(1-адамантил)этил]-1-нитрозоафталин-2-амина и 0,25 г 0,5 %-го Pd/C в 30 мл дихлорметана добавляли 0,3 мл (6 ммоль) 95 % гидразин-гидрата. Через 1 ч отфильтровывали катализатор, желтоватый раствор упаривали в вакууме водоструйного насоса на роторном испарителе, полученный твердый остаток перекристаллизовали из смеси гексан-дихлорметан (5:1). Выход 0,43 г (84 %). Светло-желтые кристаллы растворимы в эфире, хлороформе, дихлорметане. Т пл. 105 °С. Данные ЯМР ^1H -спектра приведены в табл. 1.

N-(2-[1-(1-Адамантил)этил]амино)нафталин-1-ил)бензамиды (3), (4). Общая методика. К смеси 1,6 ммоль N-[1-(1-адамантил)этил]-1-нитрозоафталин-2-амина, 0,5 г катализатора (0,5 %-ного палладия на угле) в 30 мл хлороформа при интенсивном перемешивании прилили 0,3 мл (7,2 ммоль) 95 %-ного гидразин-гидрата, перемешивали в течение 1 ч, отфильтровали катализатор. К фильтрату прибавили 3 ммоль соответствующего хлорангидрида арилкарбонной кислоты, затем добавили 0,22 мл (1,5 ммоль) триэтиламина, кипятили 2 ч. Хлороформ отогнали в вакууме роторного испарителя. Для получения аналитически чистого образца со-

единение очистили на хроматографической колонке (2×50 см) с 50 г силикагеля. Элюент: гексан – этилацетат (9:1).

N-(2-[1-(1-Адамантил)этил]амино)нафталин-1-ил)бензамид (3). Выход 0,37 г (57 %). Светло-желтые кристаллы, растворимы в ацетоне, этаноле, хлороформе. Т. пл. 168 °С. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C отражены в табл. 2. Найдено, %: С 82,27, Н 7,14, N 6,33. C₂₉H₃₂N₂ Вычислено, %: С 82,04, Н 7,60, N 6,60. М. 424,58

4-Хлор-N-(2-[1-(1-адамантил)этил]амино)нафталин-1-ил)бензамид (4). Выход 0,46 г (66 %). Светло-желтые кристаллы, растворимы в ацетоне, этаноле, хлороформе. Т. пл. 170 °С. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C отражены в табл. 2. Найдено, %: С 75,48, Н 6,16, N 6,84. C₂₉H₃₁ClN₂O Вычислено, %: С 75,88; Н 6,81; Cl 7,72; N 6,10. М. 459,02

Список литературы

1. Семиченко Е.С., Гомонова А.Л., Гаврилова Н.А., Субоч Г.А. Синтез нитрозо- и аминопроизводных N-ариламиноалкиладамантанов // ЖОрХ. 2008. Т. 44. Вып. 5. С. 659-662.
2. Гомонова А.Л. Синтез и свойства функционализированных N-ариламиноадамтанов: автореф. дис. ... канд. хим. наук / СибГТУ. Красноярск.: СибГТУ, 2007 20 с.
3. Toja E., Selva J. D., Schiatti P. 3-Alkyl-2-aryl-3H-naph[1,2-d]imidazoles, a Novel Class of Nonacidic Antiinflammatory Agents // Journal of Medicinal Chemistry. 1984. Vol. 27. N 5. P. 610-616.
4. Макарова Н.В., Бореко Е.И., Моисеев И.К., Павлова Н.И., Николаева С.Н., Земцова М.Н., Владыко Г.В. Противовирусная активность адамантилсодержащих гетероциклов // Химико-фармацевтический журнал. 2002. Т. 36. № 1. С. 5-7.
5. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. М.: Мир, 1968. Т. 1. С. 381.
6. Э. Преч, Ф. Бюльман, К. Аффольтер. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир; БИНОМ. 2006. 438 с.

Establishing the Structure of N²-[1-(1-Adamantyl)-Alkyl]-Naphthyl-1 ,2-Diamine and Aroylation Products of their Benzoylation

**Timofey A. Frolenko^a,
Elena S. Semichenko^a, Alexander A. Kondrasenko
Natalia A. Gavrilova^a and George A. Suboch^a**

*^a Siberian State Technological University,
82 Mira, Krasnoyarsk, 660049 Russia*

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

N²-[1-(1-adamantyl)ethyl]naphthalene-1,2-diamine was prepared by reduction of N-(1-(1-adamantyl)ethyl)-1-nitrosophthalene-2-amine with hydrazinehydrate and Pd on charcoal (0.5 %) in dichloromethane. 4-Chloro-N-(2-[1-(1-adamantyl)ethyl]amino)naphthalene-1-yl)benzamide and N-(2-[1-(1-adamantyl)ethyl]amino)naphthalene-1-yl)benzamide was obtained by reaction of an acid chloride with N²-[1-(1-adamantyl)ethyl]-naphthalene-1,2-diamine. All products were characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR, APT, COSY, HSQC measurements.

Keywords: N²-[1-(1-adamantyl)ethyl]naphthalene-1,2-diamine; 4-chloro-N-(2-[1-(1-adamantyl)ethyl]amino)naphthalen-1-yl)benzamide; ¹H NMR; ¹³C NMR; APT; ¹H-¹H COSY; ¹H-¹³C HSQC.
