

Реакции адамантана в электрофильных средах

И.К.Моисеев, Н.В.Макарова, М.Н.Земцова

Самарский государственный технический университет

443010 Самара, ул. Галактионовская, 141, факс (846)232–2122

Систематизированы и обобщены данные по синтезу производных адамантана, содержащих различные функциональные заместители (галогено-, гидрокси-, нитрато-, amino-, карбокси- и другие группы).

Библиография — 236 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1102
II. Реакции замещения в ряду адамантана в электрофильных средах	1102
III. Галогенадамантаны	1105
IV. Синтез гидроксиадамантанов и их нитратов	1112
V. Синтез адамантанкарбоновых кислот	1114
VI. Аминоадамантаны	1116
VII. Ариладамантаны	1117

I. Введение

Синтез, химические свойства и применение производных адамантана рассмотрены в многочисленных монографиях и обзорах.^{1–4} Производные адамантана используют как в синтезе лекарственных препаратов,^{5,6} так и для получения новых полимерных материалов.^{7,8} Обнаружено, что введение адамантильного фрагмента в лекарственные препараты усиливает их действие за счет увеличения растворимости в жирах.^{6,9} Среди производных адамантана найдены соединения, проявляющие противовирусную активность, например хлоргидрат 1-аминоадамантана и 1-этиламиноадамантана, которые применяют в качестве противовирусных препаратов (под фирменными названиями мидантан и ремантадин их выпускает химфармзавод в г.Олайне, Латвия).

Для получения производных адамантана наиболее широко используют реакции нуклеофильного замещения водорода. Однако даже в наиболее известных монографиях^{10,11} реакции адамантана и его замещенных в электрофильных средах специально не рассматриваются.

В настоящем обзоре обобщены и систематизированы данные по методам синтеза функциональных производных адамантана с использованием реакций в электрофильных средах.

И.К.Моисеев. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии СГТУ. Телефон: (846)232–2122.

Н.В.Макарова. Кандидат химических наук, докторант той же кафедры.

М.Н.Земцова. Кандидат химических наук, доцент той же кафедры. Телефон: (846)299–6775.

Область научных интересов авторов: синтез, свойства, применение и технология получения нитросоединений, полициклических соединений каркасного строения, гетероциклов.

Дата поступления 31 марта 1999 г.

II. Реакции замещения в ряду адамантана в электрофильных средах

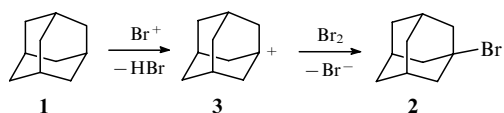
Реакции гидридного перемещения в органической химии наиболее полно отражены в монографиях^{12,13}. В этих реакциях в качестве акцептора гидрид-иона используют галогениды алюминия, BF_3 , серную кислоту, ионы карбения, протонированные хиноны и азобензолы и др.

Реакции адамантана в электрофильных средах следует рассматривать как нуклеофильное замещение при насыщенном атоме углерода.^{10,11} Для адамантана и его производных реакция может проходить лишь по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$, т.е. через стадию образования адамантильного катиона, который затем взаимодействует с нуклеофильным реагентом.^{14–22} Основными факторами, влияющими на скорость реакции, являются электронные: электронодонорный эффект заместителя, выполняющего функцию «внутреннего» нуклеофила и делокализирующего положительный заряд центрального углеродного атома; электроноакцепторный эффект заместителей в уходящей группе, понижающий ее основность; электрофильные свойства среды.

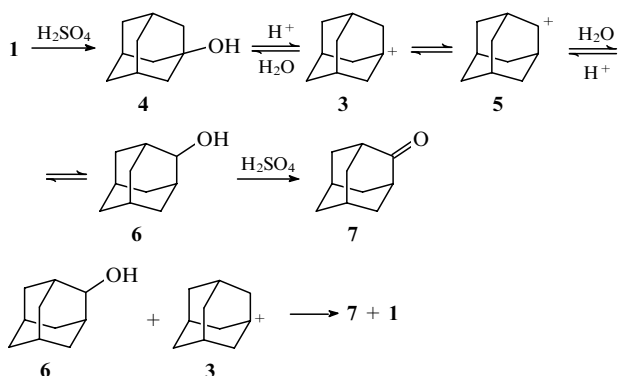
Примеров нуклеофильного замещения водорода немного. Имеющиеся в литературе данные относятся в основном к замещению гидрид-иона в полиэдранах (адамантан, прото- и гомоадамантан, диамантан, бицикло[3.3.1]нонан др.). Нуклеофильное замещение водорода в адамантане (**1**) удалось осуществить в электрофильных средах (серная, азотная кислоты, бром), которые, с одной стороны, способствуют отрыву гидрид-иона, с другой — служат источниками нуклеофильных частиц HSO_4^- , ONO_2^- , Br^- .

Так, бромирование адамантана (**1**)^{14–16} жидким бромом идет избирательно только по узловому атому углерода с образованием монобромаадамантана **2**.

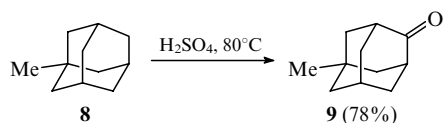
Механизм реакции предполагает образование промежуточного адамантильного катиона **3**.¹⁶



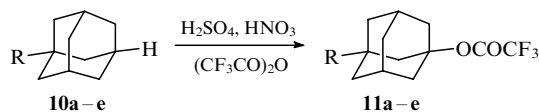
Взаимодействие адамантана (1) с серной кислотой приводит к адамантанону (7).^{17–19} Схема реакции включает: окисление адамантана (1) 96%-ной серной кислотой до 1-гидроксиадамантана (4); образование 1-адамантильного катиона 3 и 1,2-гидридное перемещение, в результате которого устанавливается равновесие между 1-гидрокси- (4) и 2-гидроксиадамантаном (6); окисление 2-гидроксиадамантана (6) в адамантанон (7); межмолекулярное перемещение гидрид-иона от 2-гидроксиадамантана к катиону 3 с образованием адамантанона (7) и адамантана (1).



Взаимодействие 1-метиладамантана (8) с 96%-ной серной кислотой при 80°C приводит к сложной смеси продуктов; основным среди них является 5-метил-2-адамантанон (9).¹⁹

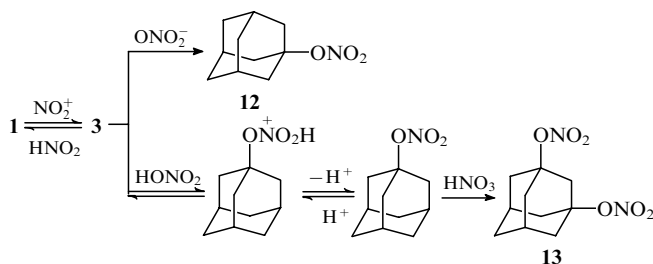
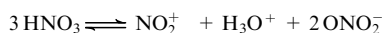


В системе сильная минеральная кислота (H_2SO_4 , HNO_3) – трифторуксусный ангидрид частицами, отрываются гидрид-ион, вероятно, являются катионы HSO_3^+ или NO_2^+ , генерируемые *in situ* из соответствующих кислот и низконуклеофильного трифторуксусного ангидрида.²⁰ Так, реакция адамантана (1) и ариладмантанов 10a–e приводит к трифторацетатам соответствующих спиртов 11a–e.²⁰



R = 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (a), 4- $\text{MeSO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (b), 3- NO_2 -4- MeC_6H_3 (c), 4- BrC_6H_4 (d), 4- $\text{MeO}_2\text{CC}_6\text{H}_4$ (e).

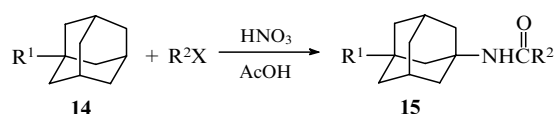
Взаимодействие адамантана (1) с концентрированной азотной кислотой приводит к 1-адамантилнитрату (12) и 1,3-адамантилдинитрату (13).²¹



Изучено поведение адамантана (1) в азотной кислоте и ее смесях с уксусной кислотой^{22,23} и предложен механизм образования нитрата 12, включающий стадию генерирования адамантильного катиона 3.

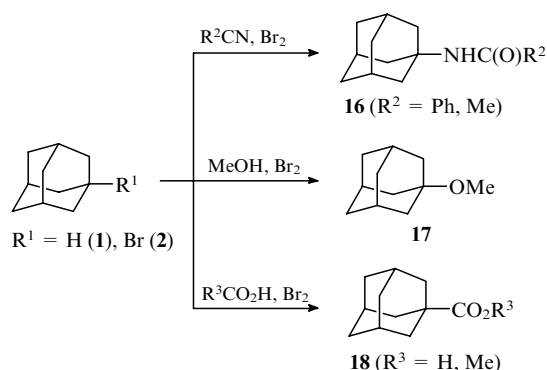
Исследование поведения адамантана (1) в электрофильных средах позволило разработать методы синтеза 1-бром- (2), 1-гидроксиадамантана (4) и нитрата 12, которые являются удобными исходными веществами для получения функциональных производных адамантана. Следует отметить, что наиболее доступным из них является 1-адамантилнитрат (12). Для введения функциональных групп в молекулу адамантана в качестве электрофильной среды использовали как серную, так и азотную кислоты,²⁴ или бром.

Взаимодействие адамантана (1) и его производных 14 с нуклеофильными реагентами, такими как мочевины, уретаны или нитрилы, в концентрированной азотной кислоте или смеси HNO_3 – AcOH приводит к функционально замещенным адамантанам 15.²⁴

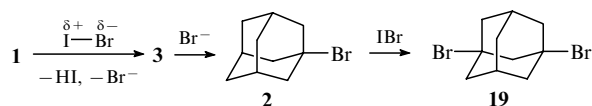


R¹ = H, Me, Et; X = NH_2CO ; R² = NH_2 , OEt; X = CN, R² = $(\text{CH}_2)_2\text{OMe}$.

В работах^{18,19} было показано, что в адамантан и его производные можно вводить функциональные группы в среде жидкого брома, который проявляет свойства кислоты Льюиса. Таким способом получают, например, соединения 16–18. Реакция с бромадамантаном (2) проходит быстрее, чем с адамантаном (1).^{25,26}

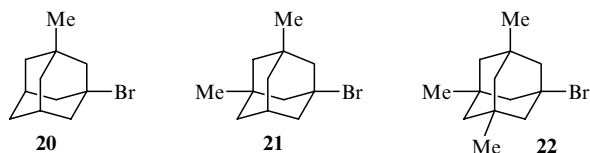


Юрченко с соавт.^{27,28} установили, что при взаимодействии адамантана (1) с иодистым бромом в CCl_4 образуется смесь 1-бром- (2) и 1,3-дибромадамантана (19).



Авторы полагают, что отрыв гидрид-иона от адамантана осуществляется под действием диполя $\text{I}^{\delta+}-\text{Br}^{\delta-}$, в котором дробный положительный заряд находится на атоме иода. Образовавшийся адамантильный катион 3 далее реагирует с бромид-анионом. Дибромид 19 получен из бромид 2 по аналогичному механизму.

На основании электронных спектров поглощения авторы работы²⁹ установили, что 1-бром- (2), 1-бром-3-метил- (20), 1-бром-3,5-диметил- (21) и 1-бром-3,5,7-триметиладамантан (22) образуют с бромом комплексы линейной структуры. По-видимому, в этом случае реализуются комплексы π, σ -типа с переносом заряда с неподеленной пары атома Br в бромадамантане на молекулу Br_2 . При этом увеличивается поляризация связи C–Br.



Предполагают,³⁰ что увеличение полярности связи С—Вr в бромадамантанах связано с размещением положительного заряда не на атоме углерода связи С—Вr, а в центре адамантанового ядра и обусловлено перекрыванием обращенных внутрь цикла гибридных орбиталей углеродных атомов, расположенных в узловых положениях молекулы адамантана. Образование комплекса облегчает нуклеофильные реакции по углеродному атому 1-бромадамантана (2). По данным работы²² реакции, которые проходят в среде жидкого брома, идут и в нейтральном растворителе, если в растворе присутствует бром в концентрации, достаточной для образования комплекса.

Изучена кинетика взаимодействия адамантана (1) и его производных или гомологов с азотной кислотой в хлористом метиле.³¹ Последовательное введение метильных групп в узловых положениях каркаса адамантана монотонно снижает реакционную способность, что характерно для реакций, проходящих через стадию образования карбокатиона (табл. 1). Логарифмы констант скорости (k_{eff}) этой реакции,

Таблица 1. Константы скорости реакции производных адамантана с азотной кислотой в хлористом метиле^a (см.³¹).

Соединение	Температура, °С	Концентрация, моль · л ⁻¹	$k_{\text{eff}} \cdot 10^3$, с ⁻¹
(1)	0	0.025	15.0±0.8
(8)	0	0.025	8.7±0.4
(23)	0	0.025	4.6±0.2
(24)	0	0.025	1.78±0.09
	0	0.05	1.98±0.09
	10	0.05	4.2±0.1
	20	0.05	8.0±0.4
	30	0.05	1.21±0.05
(25)	20	0.05	1.81±0.1
(26)	20	0.05	41±2
(27)	20	0.025	3.9±0.4
(12)	20	0.025	0.24±0.01
(28)	20	0.025	0.041±0.002

^a Начальная концентрация HNO₃ 4 моль · л⁻¹.

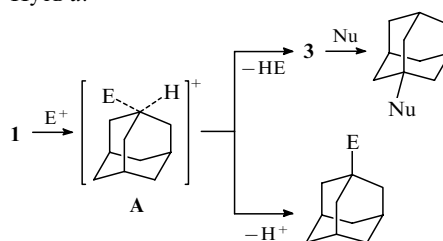
вычисленные с учетом статистического фактора, хорошо коррелируют ($r = 0.993$) с логарифмами констант скорости сольволиза соответствующих бромидов (80%-ный водный этанол, 75°C (см.³²)), что свидетельствует о сходстве механизмов этих реакций. Введение в каркас адамантана (1) электроотрицательных заместителей приводит к резкому снижению реакционной способности (см. табл. 1). Для замещенных адамантанов, содержащих такие группы, как CH₂CO₂Me, CO₂Me, ONO₂, C(NO₂)₃, существует корреляция логарифмов констант скорости с константами заместителей Тафта σ^* ($r = 0.99$, $\rho^* = -0.77$). Знак коэффициента реакционной серии отражает дестабилизирующее влияние этих заместителей в положительно заряженной промежуточной частице. Значительная абсолютная величина ρ^* в реакции производных адамантана с азотной кислотой свидетельствует о высокой степени полярности переходного состояния в этом процессе.

При переходе от 1,3,5-триметиладамантана (24) к 7-дейтеро-1,3,5-триметиладамантану (25) кинетический изотопный эффект при 20°C равен 4.4 ± 0.3 .³¹ Это свидетельствует о том, что разрыв связи С—Н у третичного атома углерода происходит на лимитирующей стадии реакции. Следует отметить, что кинетический изотопный эффект реакции адамантана (1) с солями нитрония равен 1.86,³³ а окисления изобутана смесью H₂SO₄ и HNO₃ — 2.³⁴

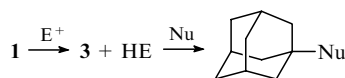
Энергия активации и энтропия для 1,3,5-триметиладамантана (24) 43 ± 7 кДж · моль⁻¹ и -147 ± 24 Дж · моль⁻¹ · К⁻¹ соответственно.

Анализ этих данных позволяет утверждать, что взаимодействие адамантана (1) с азотной кислотой проходит через стадию образования адамантового катиона 3. Лимитирующая стадия процесса, по-видимому, заключается в отрыве гидрид-иона от С—Н-связи у третичного атома углерода электрофильным агентом, которым, вероятнее всего, является катион нитрония. Образующийся адамантовый катион 3 далее стабилизируется взаимодействием с нуклеофильной частицей.³¹ Реакции насыщенных углеводородов с серной или азотной кислотой или с их смесью, а также с карбокатионами в серной кислоте, хорошо известны. Механизм активации связи С—Н в адамантане, т.е. механизм переноса гидрид-иона обсуждается в работах^{35–37}. Активация связи С—Н адамантана и его гомологов может происходить тремя путями.

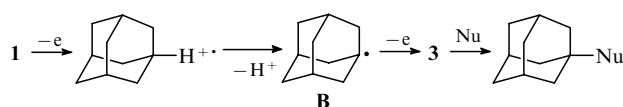
Путь а.



Путь б.



Путь в.



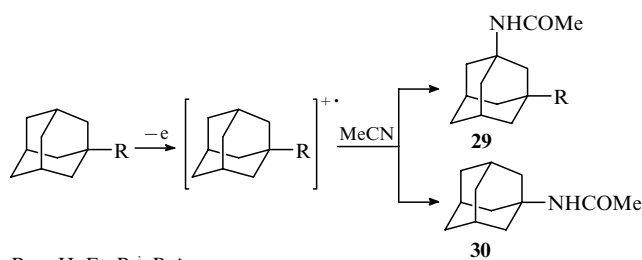
Каждый из этих путей имеет право на существование, так как в конечном итоге каждый из них приводит к адамантовому катиону 3. Путь а включает образование переходного состояния А с пятикоординированным атомом углерода. Такое переходное состояние используют³⁵ для описания

гидридного переноса при взаимодействии алканов с карбокатионами в серной кислоте или с солями нитрония. Нитрование алканов по Ола³⁸ солями нитрония в смеси хлористого метилена и сульфолана при 25°C в темноте в отсутствие влаги также проходит через образование пятикоординированного атома углерода; при этом образуется смесь нитроалканов и продуктов нуклеофильного замещения. Однако остается открытым вопрос, как происходит последующее превращение интермедиата **A** в продукт реакции: путем отщепления HNO₂ и взаимодействия катиона **3** с нуклеофилом, или путем отрыва протона?

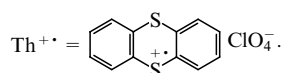
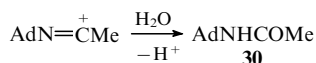
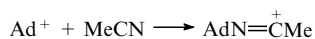
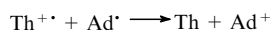
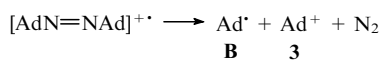
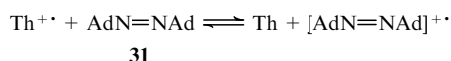
Путь *b* подробно рассмотрен выше для реакций адамантана (**1**) в таких электрофильных средах, как бром, серная или азотная кислота. В этих случаях вначале образуется адамантильный катион **3**, который взаимодействует с HSO₄⁻, ONO₂⁻, Br⁻ или другой нуклеофильной частицей. Реакционная способность адамантана в этих электрофильных средах уменьшается в ряду H₂SO₄ > HNO₃ > Br₂.

Возможно превращение адамантана (**1**) с участием одноэлектронного переноса (путь *c*). Работы, авторы которых предполагают такой механизм, немногочисленны (см., например,³⁶).

Анодное окисление алкилаадамантанов в сухом ацетонитриле происходит с образованием 3-алкил-1-адамантилацетамидов **29**, а анодная фрагментация приводит к 1-адамантилацетамиду (**30**). Соотношение продуктов реакции зависит от природы алкильного заместителя.³⁶



Позднее³⁷ был описан распад 1,1'-азоадамантана (**31**), приводящий через стадию образования [AdN=NAd]⁺⁺ (Ad — 1-адамантил) к адамантильному радикалу **B** (путь *c*). Так, взаимодействие 1,1'-азоадамантана (**31**) с перхлоратом катион-радикала тиантрена в ацетонитриле приводит к *N*-адамантилацетамиду (**30**) с выходом 90%.



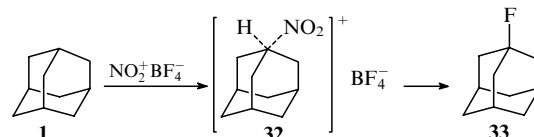
III. Галогенадамантаны

Галогенадамантаны могут быть получены как из самого адамантана, так и из его производных, таких как галоген-, гидрокси-, нитроксиадамантаны, а также из адамантанов с азотсодержащими функциональными группами.

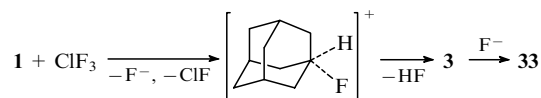
После первых работ,^{14,15} посвященных описанию методов получения галогенадамантанов из адамантана (**1**), появилось большое число сообщений, в которых описаны способы

введения в его молекулу фтора, хлора, брома и иода с образованием в качестве интермедиата адамантильного катиона **3**. При этом в узловые положения молекулы адамантана можно ввести до четырех атомов галогена.

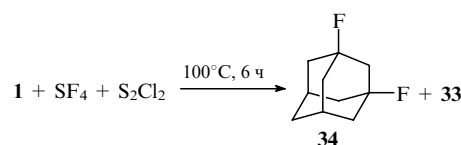
Так, 1-фторадамантан (**33**) получен³⁹ действием смеси поли(фтороводорода) и пиридина (30% Py, 70% HF) на адамантан (**1**). Фторирование проводят в присутствии тетрафторбората нитрония. Авторы предполагают, что нитроний-катион, атакуя адамантан (**1**), образует комплекс **32** с пятикоординированным углеродом, который далее дает 1-фторадамантан (**33**).



1-Фторадамантан (**33**) может быть получен также взаимодействием адамантана (**1**) с ксенонфторидом⁴⁰ либо с ClF₃ (см.⁴¹). В последнем случае наряду с 1-фторадамантаном (**33**) в реакционной среде обнаружены 1,3-дифтор- и 1,3,5-трифторадамантаны. Полагают,⁴¹ что реакция идет через комплекс с пятикоординированным углеродом и адамантильный катион.



Четырехфтористая сера взаимодействует с адамантаном в присутствии однохлористой серы с образованием смеси 1-фтор- (**33**) и 1,3-дифторадамантана (**34**).⁴²

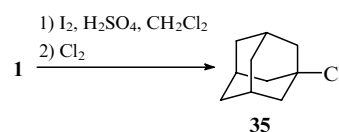


Фторирование 1,3-диметиладамантана (**23**) над CoF₃ дает смесь перфтортриметилбисцикло[3.3.1]нонана и перфтор-1,3-диметиладамантана (выход 5–10%).⁴³ Фторирование над CoF₃ 1,3-дифтор-5,7-диметиладамантана, полученного из 1,3-дигидрокси-5,7-диметиладамантана действием SF₄ (125°C, 4 ч), также приводит к смеси перфторпроизводных.⁴³

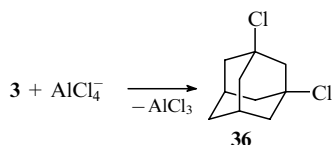
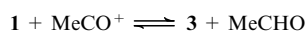
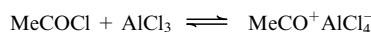
1-Фтор- (**33**), 1,3-дифтор- (**34**), 1,3,5-трифтор- и 1,3,5,7-тетрафторадамантаны получены при действии на адамантан (**1**) четырехфтористой серы.⁴⁴

Значительно большее внимание уделяют введению в молекулу адамантана (**1**) хлора. В качестве хлорирующих агентов используют хлор, хлорангидриды органических и неорганических кислот, AlCl₃, FeCl₃ и др.

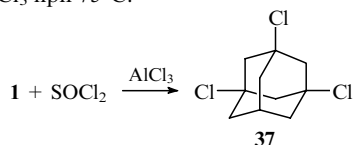
1-Хлорадамантан (**35**) может быть получен последовательной обработкой адамантана (**1**) смесью иода и серной кислоты в растворе хлористого метилена с последующим пропусканием хлора,⁴⁵ а также действием на адамантан (**1**) хлора, адсорбированного на SiO₂.⁴⁶



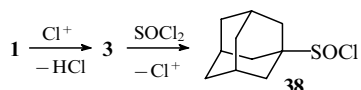
Хлорангидриды карбоновых кислот RCOCl (R = Me, Prⁿ, Pri, Ph, cyclo-C₆H₁₁) в присутствии AlCl₃ также являются достаточно активными хлорирующими агентами. Так, при взаимодействии адамантана (**1**) с ацетилхлоридом получен 1,3-дихлорадамантан (**36**).⁴⁷



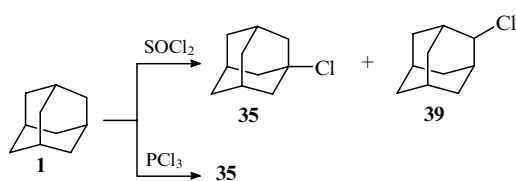
1,3,5-Трихлорадамантан (**37**) образуется при взаимодействии адамантана (**1**) и хлористого тионила в присутствии AlCl_3 при 75°C .⁴⁸



В качестве примеси получается хлорангидрид адамантилсульфиновой кислоты (**38**), вероятно, при атаке карбениевого иона **3** свободной электронной парой атома серы хлористого тионила.



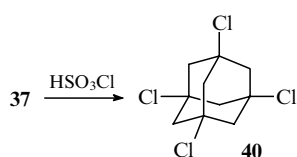
При действии на адамантан (**1**) хлористого сульфурита в сульфолане при 60°C образуется 1-хлор- (**35**) и 2-хлорадамантан (**39**) с выходом 97.5% и 2.5% соответственно.⁴⁹ 1-Хлор-адамантан (**35**) получен также при действии на адамантан трихлорида фосфора в трифторуксусной кислоте.⁵⁰



В отличие от чистой фторсульфоновой кислоты, которая реагирует с адамантаном (**1**) с образованием 1-гидроксиадамантана (**4**),⁵¹ хлорсульфоновая кислота при -5°C (соотношение реагентов 1:(8–10)) дает 1-хлорадамантан (**35**) с выходом 60%.⁵²

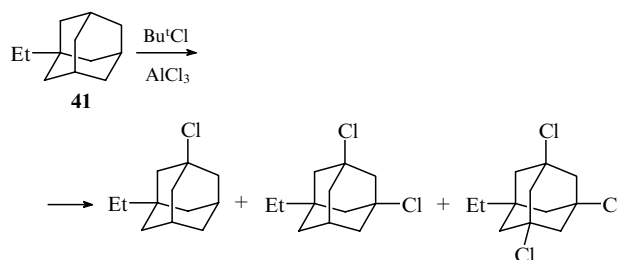
Описан синтез 1-хлор-, 1,3-дихлор- и 1,3,5-трихлор-адамантанов действием хлорсульфоновой кислоты на адамантан (**1**).⁵³ 1-Хлорадамантан (**35**) образуется с выходом 18.7% при выдерживании реакционной смеси не более 1 ч при температуре не выше 5°C . 1,3-Дихлорадамантан (**36**) получают с выходом 80.7% (50–60 ч), а 1,3,5-трихлорадамантан (**37**) — с выходом 70% (140–240 ч). При хлорировании 1,3-диметиладамантана (**23**) в зависимости от условий образуются 1,3-диметил-5-хлор- или 1,3-диметил-5,7-дихлорадамантан. 1,3,5-Триметиладамантан (**24**) дает 1,3,5-триметил-7-хлорадамантан.

1,3,5,7-Тетрахлорадамантан (**40**) получен из 1,3,5-трихлорадамантана (**37**) при нагревании в хлорсульфоновой кислоте в течение 150 ч при 70°C .⁵⁴

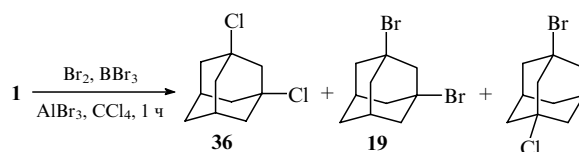


Для хлорирования адамантана (**1**) и его гомологов могут быть использованы алкилгалогениды в присутствии кислот Льюиса. Так, обработка 1-этиладамантана (**41**) смесью трет-бутилбромида или -хлорида и AlCl_3 дает 1-этил-3-

хлор-, 1-этил-3,5-дихлор- и 1-этил-3,5,7-трихлорадамантаны.⁵⁵



Смесь 1,3-дихлор- (**36**), 1,3-дибром- (**19**) и 1-хлор-3-бром-адамантанов получена кипячением адамантана (**1**) в CCl_4 в присутствии трехбромистого бора и бромистого алюминия.⁵⁶



Смесь 1-хлор- (**35**) и 1,3-дихлорадамантана (**36**) образуется при взаимодействии адамантана (**1**) с CCl_4 в присутствии AlCl_3 при 20°C .⁵⁷

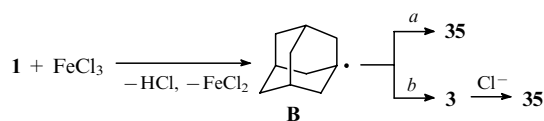
1,3,5,7-Тетрахлорадамантан (**40**) получен из адамантана (**1**) с выходом 55% при кипячении с AlCl_3 в CCl_4 .⁵⁸

Реакция адамантана (**1**) с AlCl_3 в CCl_4 в течение 4 ч при 20°C дает 1,3-дихлорадамантан (**41**) с выходом 49%.⁵⁹

Влияние природы растворителя и кислоты Льюиса на хлорирование адамантана (**1**) подробно изучено в работах^{59,60}. Выходы и соотношение 1-хлор- (**35**) и 2-хлорадамантана (**39**) в присутствии FeCl_3 и SbCl_5 приведены в табл. 2. При использовании в качестве катализатора SbCl_5 1-хлорадамантан (**35**) образуется с более высоким выходом. На соотношение изомеров влияет природа растворителя и кислоты Льюиса.

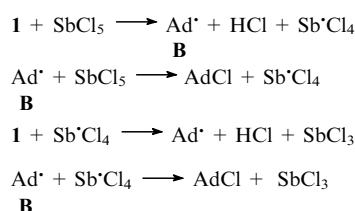
Механизм рассмотренных выше реакций галогенирования адамантана (**1**), вероятно, не является чисто ионным, так как при этом образуется 2-хлорадамантан (**39**), который может получиться лишь по радикальному механизму.

В присутствии FeCl_3 возможны два варианта протекания реакции: путь *a*, когда радикал **B** реагирует непосредственно с FeCl_3 , давая 1-хлорадамантан **35**; путь *b*, когда реакция идет через катион **3**.



a) FeCl_3 ($-\text{FeCl}_2$); *b)* FeCl_3 ($-\text{FeCl}_2, -\text{Cl}^-$).

Реакция адамантана (**1**) с SbCl_5 также может быть описана схемой, включающей образование адамантильного радикала **B**.



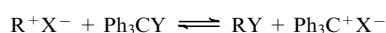
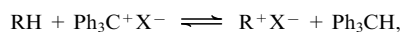
Ола с соавт.⁶¹ изучали хлорирование адамантана (**1**) в присутствии AlCl_3 и AgSbF_6 . При соотношении $\text{Cl}_2:\text{AlCl}_3:\text{AdH} = 1:0.1:1$ (21 ч, 25°C) образуется смесь 1-хлор- (**35**) и 2-хлорадамантанов (**39**) (выход 63.2 и 2.9%

Таблица 2. Хлорирование адамантана (1) в присутствии FeCl₃ и SbCl₃.^{59,60}

Растворитель	Температура, °C	FeCl ₃			SbCl ₃		
		Время, ч	Суммарный выход 35 и 39, %	Соотношение 35:39	Время, ч	Суммарный выход 35 и 39, %	Соотношение 35:39
CCl ₄	78	6.5	4	11:1	3	7–9	(11–15):1
		54	64–72	(12–15):1	4	14–20	(13–15):1
		—	—	—	36	66–79	(11–16):1
CH ₂ Cl ₂	40	7	2	20:1	0.5	24	31:1
		10	4	28:1	1	40–42	(35–39):1
		—	—	—	3	68–79	(36–42):1
CH ₂ Cl ₂ , CCl ₄	48	2.5	3	42:1	2	52	22:1
		4.5	3–6	(27–42):1	5	75	21:1
		7	8–9	(23–30):1	6.5	76	22:1

соответственно). При соотношении Cl₂:AgSbF₆:AdH = 5:1:10 (21 ч, –15.5°C) выход 1-хлор- (35) и 2-хлорадамантана (39) составляет 62.4 и 1.2% соответственно; при этом образуется и 1-гидроксиадамантан (4) (выход 36.3%). В то же время при фотохимическом хлорировании соотношение 1-хлорадамантан (35):2-хлорадамантан (39) равно 1:(0.6–2.1).⁶²

Известно, что активным акцептором гидрид-иона, т.е. мягкой органической кислотой (в терминах принципа ЖМКО) является трифенилметил-катион. С его помощью можно генерировать карбениевые ионы из углеводородов, а последующая реакция с подходящими нуклеофилами приводит к функциональным производным. Возможно использование такой реакции в каталитическом варианте. Источником нуклеофила, который взаимодействует с образующимся карбениевым центром и одновременно является реагентом, регенерирующим трифенилметил-катион, служит соответствующее производное трифенилметана



X[–] — малонуклеофильный анион.

Подобная функционализация была изучена в работе⁶³, в том числе на примере адамантана.



Y = OH, Cl, OMe, O(CH₂)₂OAc.

Реакцию проводили в смеси CH₂Cl₂ и MeNO₂ при 70°C. В качестве источника трифенилметил-катиона использовали 0.05 моля Ph₃COSO₂CF₃ на 1 моль AdH. Результаты представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, обмен в случае Y = Cl или OH протекает эффективно и может быть использован в препаративных целях. Однако для эфиров выходы занижены,

Таблица 3. Функционализация адамантана (1) производными трифенилметана.⁶³

Y	Соотношение Ph ₃ CY: AdH	Время, ч	Выход продуктов реакции, % ^a			
			AdY	Ph ₃ CH	AdOH (4)	AdH (1)
OH	1:1	14	59(57)	80		40
Cl	1:1	9	78(40)		0	10
OMe	1.25:1	2.5	31(20)	87	12	20
AcO(CH ₂) ₂ O	1.25:1	3.5	50(40) ^b	71	15	10

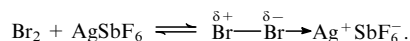
^a Выход определен методом ГЖХ, в скобках указан выход препаративно-выделенного продукта; ^b после дезацилирования.

вероятно, из-за побочной реакции диспропорционирования тритиловых эфиров.

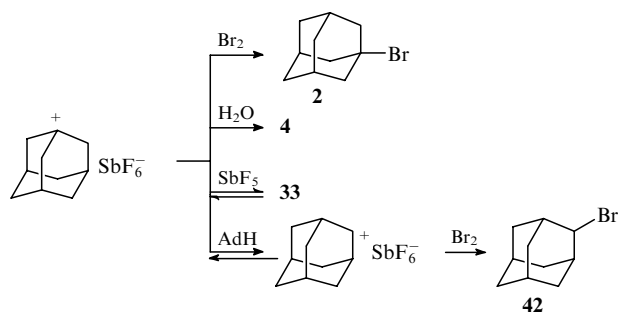
Синтезу бромзамещенных адамантанов посвящено большое число работ. Выше был описан синтез 1-бромадамантана (2) при взаимодействии адамантана (1) с бромом в присутствии AlCl₃ (выход 78%).¹⁵

Предложен способ получения бромида 2 окислительным бромированием адамантана (1) под действием стехиометрических количеств брома или бромида щелочного металла в трифторуксусной кислоте в присутствии азотсодержащих окислителей — нитратов или нитритов щелочных металлов или NO₂. Выходы 1-бромадамантана (2) количественные.⁶⁴

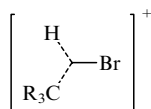
Безводный AgSbF₆ в растворе CH₂Cl₂ катализирует бромирование адамантана. При –45.5°C 1-бромадамантан (2) получается с выходом 54.1%.⁶⁵ Авторы работы⁶⁵ предполагают, что в качестве бромирующего агента выступает поляризованный комплекс



Наряду с 1-бромадамантаном (2) образуются 1-гидрокси- (4), 2-бром- (42) и 1-фторадамантаны (33).



Полагают,⁶⁵ что реакция проходит через двухэлектронное трехцентровое переходное состояние карбениевого типа.



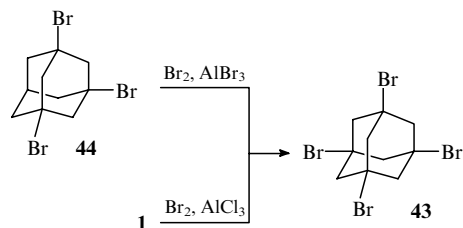
В работах^{15,66–70} описан синтез 1,3-дибромадамантана (19) взаимодействием адамантана (1) с бромом в присутствии AlBr₃ (выход 78%)¹⁵ или без катализатора в автоклаве при 150°C в течение 22 ч (выход 12.4 %).¹⁵

В работе⁶⁶ подробно изучено взаимодействие адамантана (1) с бромом в присутствии смеси AlBr₃ и VBr₃. Установлено, что соотношение компонентов катализатора влияет на состав продуктов реакции. Впоследствии 1,3-дибромадамантан (19) был получен с выходом 97% бромированием адамантана (1) в присутствии железа и небольших количеств воды.⁶⁸

Взаимодействие адамантана (**1**) с бромом в присутствии железа во фреоне-113 (1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтан) или гексафторбензоле дает дибромид **19** с выходом 97.3% и содержанием основного вещества 99%.⁶⁹ В присутствии AlCl_3 получена сложная смесь продуктов, состоящая из 1,3,5-трихлор- (**37**, 27.3%), 1,3-дихлор-5-бром- (16.6%), 1-хлор-3,5-дибром- (27.4%), 1,3,5-трибром- (12.0%), 1,3,5-трихлор-7-бром- (10.8%), 1,3-дихлор-5,7-дибромадамантанов (5%).⁶⁹

Обработка адамантана (**1**) бромом при 100°C и 27.2 атм также дает 1,3-дибромадамантан.⁷⁰

1,3,5,7-Тетрабромадамантан (**43**) получен из 1,3,5-трибромадамантана (**44**) при нагревании с бромом и AlBr_3 в автоклаве при 150°C в течение 2 ч (выход 75%).¹⁶



Авторам работы⁷¹ удалось получить 1,3,5,7-тетрабром-адамантан (**43**) из адамантана (**1**) действием брома в относительно мягких условиях (эквивалентное количество AlCl_3 , 30 мин при 20°C и затем 3 ч при 60°C).

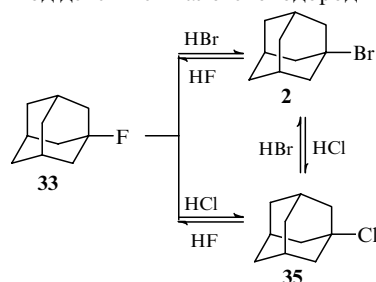
Описан синтез 1,3,5-трибромадамантана (**44**)⁷² из адамантана (**1**) в условиях, предложенных в работе¹⁵ для получения 1,3-дибромадамантана (**19**).

1,3-Дибром- (**19**) и 1,3,5,7-тетрабром-адамантан (**43**) синтезированы также из солей соответствующих кислот по реакции Хундликера.^{73, 74}

Интересно, что 1,3,5,7-тетрабром-адамантан (**43**) получен при бромировании 2-хлорадамантана (**39**) бромом в присутствии эквивалентных количеств AlBr_3 .⁷⁵ Продукты реакции, содержащие одновременно бром и хлор, при этом не обнаружены.

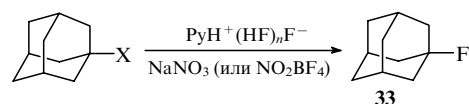
Прямое иодирование адамантана (**1**) неизвестно. Иод-адамантаны могут быть получены заместительным иодированием хлорадамантана или гидроксиадамантана. Эти методы будут рассмотрены ниже.

Для синтеза галогенадамантанов можно использовать функциональные производные адамантана. Показана возможность взаимного обмена галогенов в галогенадамантанах под действием галогеноводородных кислот.^{76, 77}



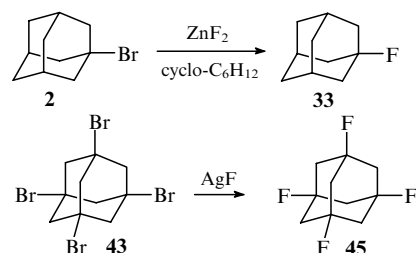
Так, в работе⁷⁸ 1-фторадамантан (**33**) получен действием смеси поли(фтороводорода) и пиридина на 1-хлор-, 1-бром

или 1-иодадамантан в присутствии тетрафторбората нитрония или нитрата натрия.

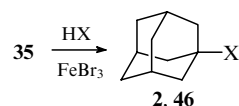


X = Cl, Br, I.

Описано также получение 1-фтор- (**33**), 1,3-дифтор- (**34**) и 1,3,5,7-тетрафторадамантанов (**45**) из соответствующих бромидов **2** или **43** при обработке ZnF_2 или AgF .⁷⁹



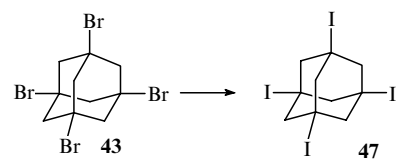
1-Бром- (**2**) и 1-иодадамантаны (**46**) получены из 1-хлор-адамантана (**35**) действием газообразных HBr или HI в присутствии FeBr_3 , получаемого *in situ* из $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и Br_2 . В качестве растворителя используют CCl_4 или CH_2Cl_2 .⁸⁰



X = Br (**2**), I (**46**).

Аналогичная методика предложена в работе⁸¹ для обмена мостиковых атомов галогена в бромадамантанах. Метод заключается в генерировании *in situ* катализатора — галогенида алюминия — при взаимодействии избытка алюминия с бромом в галогенированном растворителе. Результаты представлены в табл. 4. При использовании CH_2I_2 обмен брома на иод в 1-бромадамантане происходит при комнатной температуре в течение нескольких минут. При этом образуется 30% адамантана. 1,3,5,7-Тетраиодадамантан получен этим методом с выходом 83%.

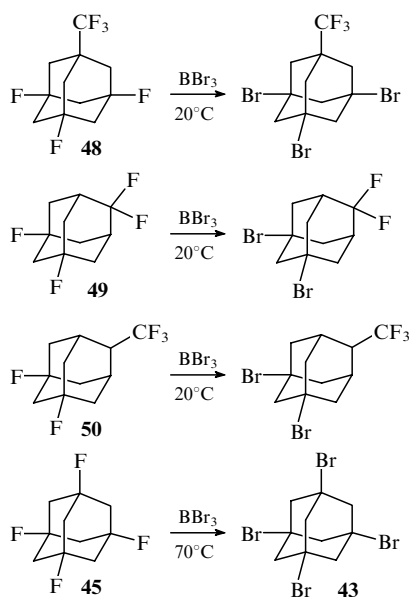
1,3,5,7-Тетраиодадамантан (**47**) образуется из 1,3,5,7-тетрабромадамантана (**43**) с выходом 75%.⁸²



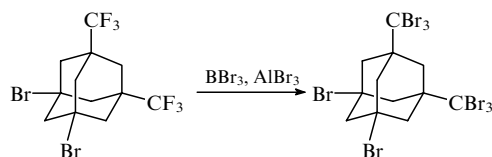
Для 1-(трифторметил)-3,5,7-трифтор- (**48**), 2,2,5,7-тетрафтор- (**49**), 2-(трифторметил)-5,7-дифтор- (**50**) и 1,3,5,7-тетрафторадамантанов **45** изучен обмен атомов фтора на бром под действием BBr_3 .⁸³ Экзотермическая реакция соединений **48**, **49** и **50** с BBr_3 начинается при комнатной температуре. Для замещения атомов фтора на бром в 1,3,5,7-тетрафторадамантане (**45**) необходимо нагревание.

Таблица 4. Условия реакции и выходы мостиковых галогенадамантанов.⁸¹

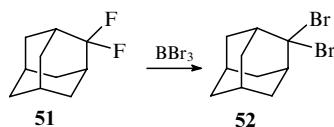
Исходный галогенид	Растворитель	Температура, °C	Время, мин	Продукт реакции	Выход, %
1-Бромадамантан (2)	CH_2I_2	20	0.5	1-Иодадамантан (46)	47
	CHCl_3	65	1.5	1-Хлорадамантан (35)	89
1,3,5,7-Тетрабромадамантан (43)	CH_2I_2	80	15	1,3,5,7-Тетраиодадамантан (47)	83
	CHCl_3	20	1200	1,3,5,7-Тетрахлорадамантан (40)	88



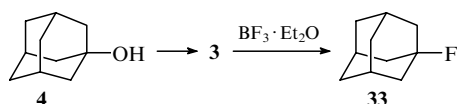
Установлено, что обмен атомов фтора происходит только у мостиковых атомов углерода. Трифторметильные группы совершенно инертны к действию чистого BBr_3 . Добавление каталитических количеств $AlBr_3$ позволяет провести обмен атомов фтора на бром в трифторметильных группах. Реакцию проводят в большом избытке BBr_3 , который служит одновременно и реагентом, и растворителем.⁸⁴



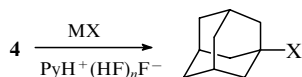
По данным работы⁸⁵ 2,2-дибромадамантан изомеризуется под действием $AlBr_3$. Однако при взаимодействии 2,2-дифторадамантана (**51**) с BBr_3 получен 2,2-дибромадамантан (**52**). Не наблюдалось изомеризации продукта реакции и при действии BBr_3 на 2,2,5,7-тетрафторадамантан.⁸⁶



Очень часто для получения галогенадамантанов в качестве исходных соединений используют 1-гидроксиадамантан (**4**) или его нитрат **12**. Так, реакцией 1-гидроксиадамантана (**4**) с эфиром трехфтористого бора получен 1-фторадамантан (**33**).^{87–89}

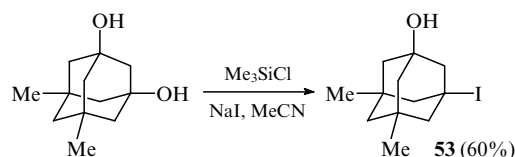


В работах^{90,91} для замещения гидроксигруппы на фтор, так же как и для замещения галогена, использована соль пиридина и поли(фтороводорода). 1-Фтор- и 2-фторадамантаны образуются из соответствующих спиртов с выходами, близкими к количественным. Для получения других галогенпроизводных этот реагент применяют в сочетании с солями галогеноводородных кислот.



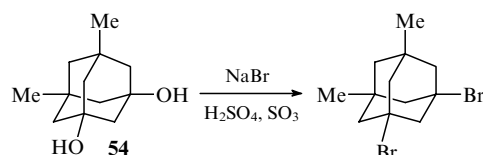
$M = Na, K, NH_4$; $X = Cl, Br, I$.

Для замещения гидроксигруппы на иод удобно использовать смесь Me_3SiCl и NaI в сухом ацетонитриле.⁹² Таким способом получены, например, 1-иод- (**46**, выход 80%) и 1-гидрокси-3,5-диметил-7-иодадамантан (**53**). В последнем случае даже при использовании избытка реагента замещается только одна гидроксигруппа.

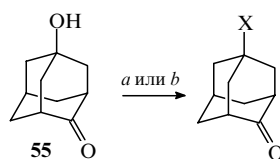


Замещение гидроксильной группы на галоген в соединении **4** возможно при взаимодействии с галогенами, с галогенидами щелочных металлов или с галогеноводородными кислотами в растворе серной кислоты. Так, при действии брома в серной кислоте на 1-гидроксиадамантан (**4**) и его производные получены производные 1-бромадамантана.^{93,94}

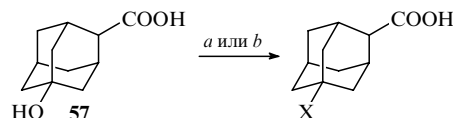
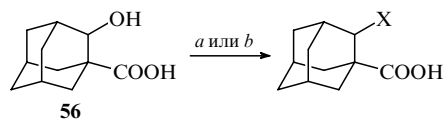
1,3-Дибром-5,7-диметиладамантан получен при взаимодействии 1,3-дигидрокси-5,7-диметиладамантана (**54**) с бромистым натрием в олеуме.^{95–97}



В работах^{98–101} осуществлена замена гидроксильной группы на галоген в гидроксикетоне **55** и гидроксикарбоновых кислотах **56**, **57**.



a) HBr , $X = Br$, 83%; b) $SOCl_2$, $X = Cl$, 90%.



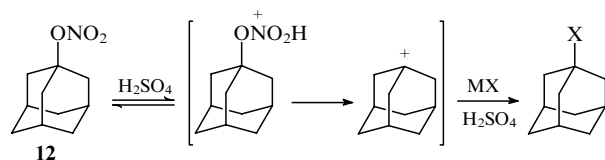
a) PBr_5 , $X = Br$; b) KI , H_3PO_4 ; $X = I$.

Можно предположить, что в случае 2-гидрокси-1-адамантанкарбоновой кислоты (**56**) замещение гидроксигруппы на галоген проходит по механизму S_N2 .

1,3-Дииодадамантан получен при обработке 1,3-дигидроксиадамантана иодистоводородной кислотой.¹⁰²

Еще одним методом, позволяющим вводить атом галогена в адамантан и его производные, является взаимодействие нитратов адамантанолов с галогеноводородными кислотами или их солями в серной кислоте.

Так, замещение нитратной группы в нитрате адамантан-1-ола (**12**) и динитрате адамантан-1,3-диола (**13**) на хлор и бром осуществлено действием бромидов или хлоридов калия (натрия) в 98%-ной серной кислоте.¹⁰³



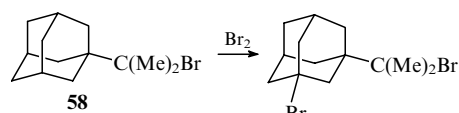
M = Na, K; X = Cl, Br.

Этим же способом получены 1-бром- (**2**),¹⁰⁴ 1,3-дихлор- (**36**) и 1,3-дибромадамантаны (**19**).¹⁰⁵

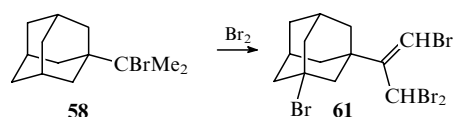
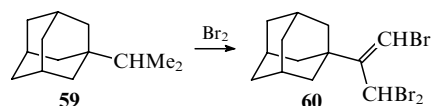
При взаимодействии производных адамантана, содержащих группы Alk, Ph, CO₂H, CF₃, C(NO₂)₃, NO₂, NH₂ и др., с различными галогенирующими реагентами в зависимости от характера заместителя может происходить замещение либо атома водорода в положении 3, либо этой группы.

Бромирование Br₂ 1-бром-3-метил-,¹⁰⁶ 1-метил- (**8**),^{107, 108} 1-этил-,¹⁰⁹ 1-мет-бутил-,¹¹⁰ 1,3-диметил- (**23**),¹⁰⁸ 1,3,5-триметил- (**24**)¹¹¹ и 1-метил-3-этиладамантанов¹⁰⁶ особых трудностей не вызывает. Выходы соответствующих бромпроизводных близки к количественным.

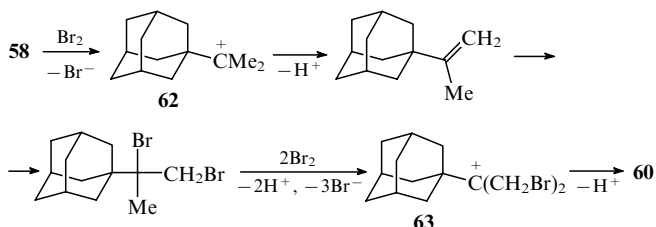
Бромирование 2-(1-адамантил)-2-бромпропана (**58**) следует рассмотреть подробнее, поскольку структура продукта реакции была установлена не сразу. Авторы работы¹¹² полагали, что при взаимодействии бромида **58** с бромом при 70–80°C (2 ч) образуется 2-(3-бром-1-адамантил)-2-бромпропан.



Однако в работах^{113, 114} было показано, что бромирование 1-изопропиладамантана (**59**) протекает в боковую цепь с образованием 2-(1-адамантил)-1,3,3-трибромпроп-1-ена (**60**), а бромид **58** бромируется, давая тетрабромпроизводное **61**.



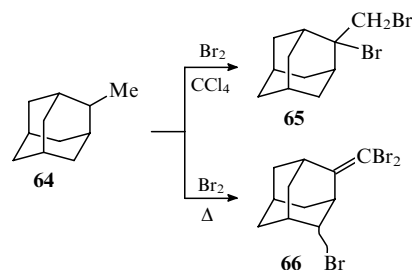
Аналогичные продукты реакции получают при бромировании 1-изопропил-3,5,7-триметиладамантана и 2-(3,5,7-триметил-1-адамантил)-2-бромпропана.¹¹³ Предложен механизм реакции 2-(1-адамантил)-2-бромпропана (**58**) с бромом, включающий образование катионных интермедиатов **62**, **63** и трибромида **60**.¹¹³



Исходя из соотношения скоростей сольволиза 2-(1-адамантил)-2-бромпропана (**58**) и 1-бром-3-изопропиладамантана (10⁴:1), было сделано предположение,¹¹² что скорости бромирования 1-изопропиладамантана (**59**) в боковую цепь и ядро также должны различаться на четыре порядка. Однако поскольку 1-изопропиладамантан бромируется исключительно в ядро, для объяснения этого противоречия авторы работы¹¹² предложили сложную схему реакции, включающую несколько перегруппировок карбениевых ионов.

На самом деле сольволиз бромпроизводных и бромирование у насыщенного атома углерода, вероятно, протекают по разным механизмам.¹¹³ В реакции сольволиза стадией, определяющей скорость, является образование карбениевого иона, а при бромировании скорость определяет стадия, предшествующая ионизации, например образование комплекса R⁺—H—Br⁺—Br[−]. Если в образовании комплекса участвует не боковая цепь, а адамантановое ядро, то он имеет более низкую энергию.

Реакция 2-метиладамантана (**64**) с 10%-ным раствором брома в CCl₄ приводит к 2-бром-2-бромметиладамантану (**65**), а кипячение с бромом (4–5 ч) — к смеси изомеров 4-бром-2-(дибромметилден)адамантана (*экзо*- и *эндо*-**66**). Предложена схема образования соединения **66**.¹¹⁵



В работе¹¹⁶ сообщается, что при обработке 2-метиладамантана (**64**) бромом образуется смесь 1-бром-2-метил-, 1-бром-4-метил- и 1-бром-3-метиладамантанов.

О влиянии характера и числа алкильных групп на стабильность адамантильных катионов, образующихся при бромировании, можно судить по константам скоростей сольволиза бромпроизводных и гомологов адамантана (табл. 5).¹¹⁷

Как и следовало ожидать, при введении в молекулу 1-бромадамантана (**2**) метильных групп наблюдается уменьшение скорости сольволиза соответствующих производных. Однако она растет в ряду 3-метил-, 3-этил-, 3-изопропил-1-бромадамантанов (6.05·10^{−5}, 8.42·10^{−5}, 11.9·10^{−5} соответственно).

При галогенировании ариладамантанов можно ожидать бромирования как ароматического, так и адамантанового ядра.

При кипячении 1-фениладамантана (**67**) с бромом образуется смесь, из которой не удалось выделить индивидуальные вещества;¹¹⁸ однако при 0°C получен 1-(4-бромфенил)адамантан (**68**), а при 25°C происходит замещение

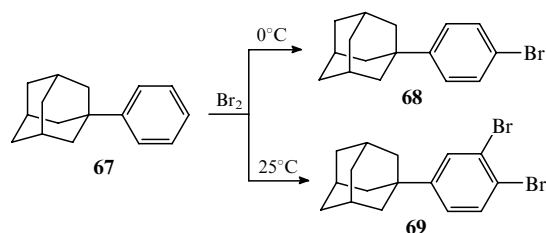
Таблица 5. Константы скорости сольволиза алкилзамещенных бром-адамантанов в 80%-ном этаноле.

Соединение	$k \cdot 10^5$, с ^{−1}	$k_{\text{отн}}$	$\Delta H^\ddagger$, ккал · моль ^{−1}	$\Delta S^\ddagger$, кал · моль ^{−1} · град ^{−1}
1-Бромадамантан (2)	8.76 (22.5)	1.00 (1.0)	23.1 (23.63)	−10.1 (−9.6) ^a
1-Бром-3-метил-адамантан (20)	6.05 (15.9)	0.69 (0.7)	23.6 (24.36)	−9.6 (−8.1) ^a
1-Бром-3-этил-адамантан	8.42 (22.5)	0.96 (1.0)	23.3 (24.5)	−9.4 (−7.0) ^a
1-Бром-3-изо-пропиладамантан	11.9 (32.1)	1.36 (1.4)	24.5 (24.0)	−5.4 (−7.8) ^a
1-Бром-3,5-диметил-адамантан (21)	4.12	0.47	24.5	−7.4
1-Бром-3,5,7-триметиладамантан (22)	(6.93)	0.31 (0.31)	—	—

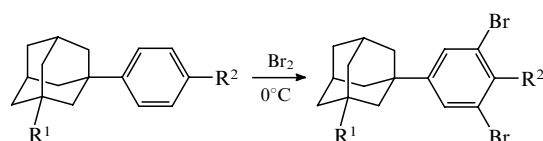
Примечание. Приведены данные работы¹¹⁷ (70°C). В скобках приведены данные работы¹⁰⁹ (Et₃N, 75°C).

^a Значения $\Delta S^\ddagger$ при 60°C.

двух атомов водорода в бензольном кольце с образованием 1-(3,4-дибромфенил)адамантана (**69**).¹¹⁹

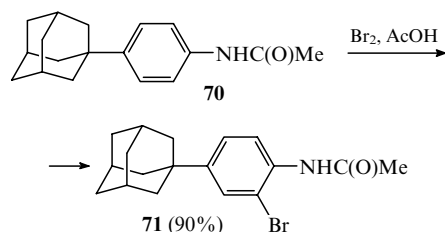


Введение карбоксильной группы в положение 3 адамантанового ядра 1-фениладамантана не влияет на характер замещения в бензольном кольце. В то же время при наличии электронодонорных заместителей в бензольном кольце дибромиды образуются уже при 0°C.¹¹⁹

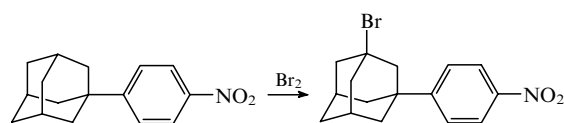


$R^1 = \text{H}, \text{CO}_2\text{H}; R^2 = \text{OMe}, \text{OH}, \text{Me}.$

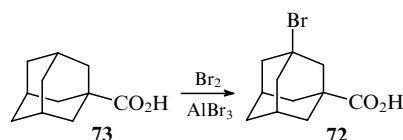
Бромирование *n*-адамантилацетанилида (**70**) бромом в уксусной кислоте приводит к 2-бром-4-адамантилацетанилиду (**71**).¹²⁰



Уменьшение нуклеофильности ароматического заместителя за счет введения электроноакцепторных групп приводит к тому, что бромируется только адамантановое ядро. Так, 1-(4-нитрофенил)адамантан реагирует с бромом с образованием 3-бром-1-(4-нитрофенил)адамантана.^{121, 110}



Бромирование замещенных адамантанов, содержащих электроноакцепторные группы, такие как CO_2H , COMe , $\text{C}(\text{NO}_2)_3$, CF_3 и др., проходит лишь в присутствии катализатора. Так 3-бромадамантан-1-карбоновая кислота (**72**) получена при действии на адамантанкарбоновую кислоту (**73**) брома в присутствии AlBr_3 .¹²²

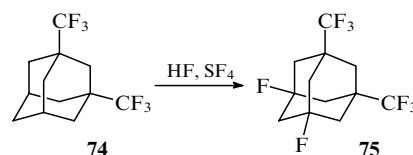


Бромирование кислоты **73** можно также осуществить в жидком бrome в присутствии воды или уксусной кислоты.¹²³ 3-Хлор-1-адамантилуксусная кислота получена действием смеси хлорида щелочного металла и концентрированной серной кислоты на 1-адамантилуксусную кислоту.^{124, 125}

3-Бром-1-адамантилуксусная кислота образуется с выходом 95% при обработке 1-адамантилуксусной кислоты бромом в течение 18 ч при 20°C с последующим кипячением реакционной смеси (6 ч). В тех же условиях получены 5-бром-3-метил-1-адамантилуксусная и 7-бром-3,5-диметил-1-адамантилуксусная кислоты.¹²⁶

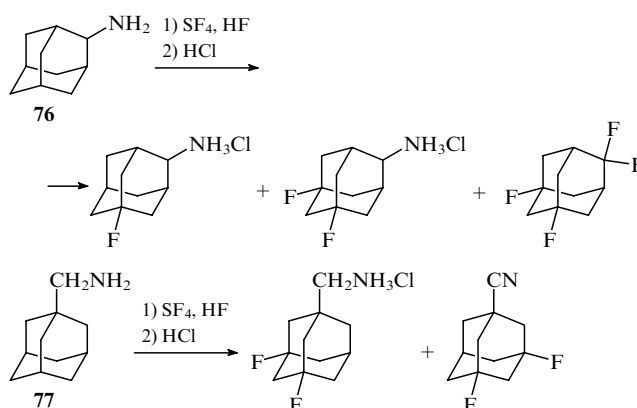
Адамантан-2-карбоновая кислота бромится Br_2 в присутствии AlBr_3 , давая 5,7-дибромадамантан-2-карбоновую кислоту.¹²⁷

1,3-Бис(трифторметил)адамантан (**74**) в безводном фтористом водороде в присутствии SF_4 превращается в 1,3-бис(трифторметил)-5,7-дифторадамантан (**75**).¹²⁸

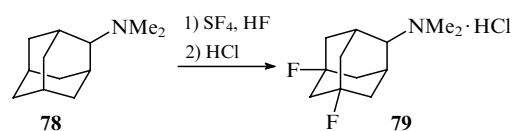


Довольно подробно изучено взаимодействие с различными галогенирующими агентами замещенных адамантанов, содержащих такие группы, как NO_2 , NH_2 , CH_2NH_2 , NHCOMe , NHCO_2Me и др.

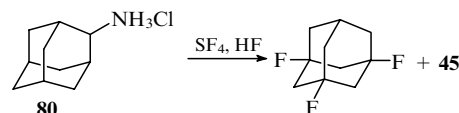
Фторирование аминок адамантанов **76**, **77** смесью SF_4 и жидкого фтористого водорода протекает неоднозначно.¹²⁹



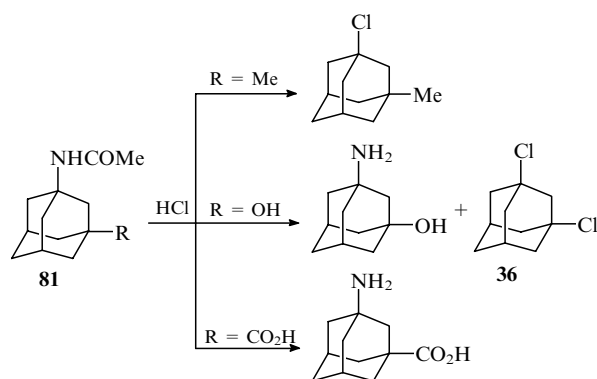
Реакция 2-диметиламиноадамантана (**78**) с SF_4 и HF проходит более селективно; выход фторпроизводного **79** составляет 99.3%.



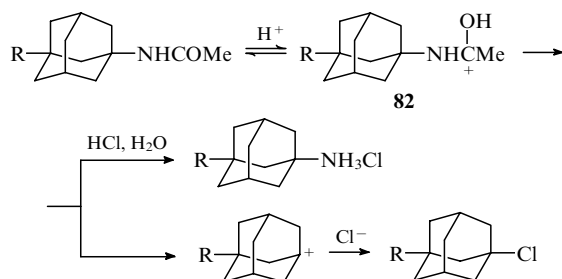
Хлоргидрат 1-аминоадамантана (**80**) при действии SF_4 в жидком фтористом водороде превращается в смесь 1,3,5-трифтор- и 1,3,5,7-тетрафторадамантанов (**45**).¹²⁹ В отсутствие SF_4 эта реакция не идет.



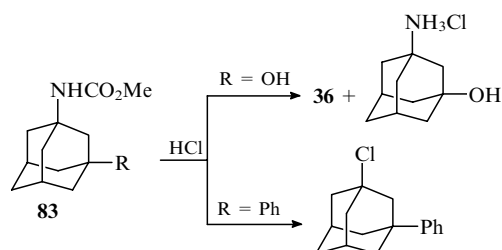
В работе¹³⁰ изучено взаимодействие 1-ацетидаадамантанов **81** с HCl . Показано, что в зависимости от природы заместителя может происходить либо замещение ацетиламиногруппы, либо ее гидролиз (либо и то и другое).



Предложен механизм реакции. После атаки карбоксильной группы протоном реакция может проходить по двум направлениям: 1) отщепление ацетамида от интермедиата **82** с образованием адамантового катиона, который подвергается атаке хлорид-ионом, давая хлорадамантан; 2) гидролиз ацетамидадамантана с образованием соли аминоксадамантана.



Взаимодействие уретанов **83** с соляной кислотой может протекать с замещением метоксикарбониламиногруппы на хлор.¹³⁰



В работе¹³¹ показано, что обработка 1-нитроадамантана бромом в присутствии эквимольных количеств AlBr_3 приводит к 1,3-дибромадамантану (**19**) с выходом 26–30%.

Разработан^{132–134} способ получения фосфорсодержащих производных адамантана реакцией гидрокси- и нитроксипроизводных адамантана с треххлористым фосфором или хлорангидридами кислот трехвалентного фосфора.

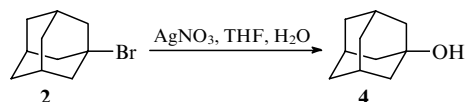
Анализируя представленные результаты, можно заключить, что для введения атома галогена в молекулу адамантана и его производных используют различные галогенирующие агенты: галогены, галогеноводородные кислоты, хлористый тионил, хлорсульфоновую кислоту, соли галогеноводородных кислот в серной кислоте, смесь тетрафторбората нитрония с солью пиридина и поли(фтороводорода) и т.д. Выбор того или иного реагента определяется характером замещаемой группы. Универсальным реагентом, который можно использовать для замены на фтор атома водорода, галогена или гидроксильной группы в молекуле соответствующих производных адамантана, является система $\text{NO}_2\text{BF}_4\text{--PyH}^+(\text{HF})_n\text{F}^-$. С препаративной точки зрения наиболее удобным способом введения галогена является обработка гидрокси- или нитроксидадамантанов

смесью галогеноводородных кислот или их солей в концентрированной серной кислоте.

IV. Синтез гидроксидадамантанов и их нитратов

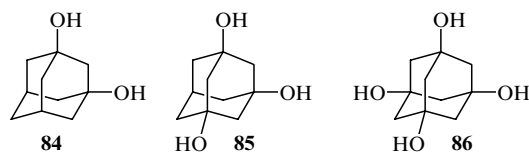
Для получения гидроксипроизводных адамантана и их нитратов в качестве исходных соединений используют либо адамантан (**1**), либо 1-бромадамантан (**2**).

Способ получения адамантан-1-ола (**4**) гидролизом 1-бромадамантана (**2**) был впервые описан в работе¹⁴. 1-Гидроксидадамантан (**4**) получен также взаимодействием 1-бромадамантана (**2**) с раствором нитрата серебра в водном ТГФ.¹⁵



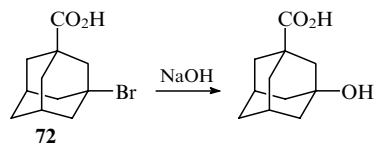
Изучено взаимодействие 1-бромадамантана (**2**) с нитратом серебра в различных растворителях (бензол, фенол, хлористый метилен, эфир) и показано, что в эфире с количественным выходом образуется нитрат 1-гидроксидадамантана.¹³⁵

Поскольку увеличение числа атомов брома затрудняет гидролиз, то 1,3-дигидрокси- (**84**), 1,3,5-тригидрокси- (**85**) и 1,3,5,7-тетрагидроксиадамантан (**86**, выход 84%) получены из соответствующих бромпроизводных при взаимодействии с Ag_2SO_4 в концентрированной серной кислоте.^{136, 137}



Гидролиз 1,3-дибромадамантана (**19**) в щелочной, нейтральной и кислой средах при нагревании (190–200°C в автоклаве) приводит к 1,3-дигидроксидадамантану (**84**) с количественным выходом.¹³⁸ Проведение реакции при более низкой температуре позволяет выделить 1-бром-3-гидроксидадамантан. Из 1-бром-3-метиладамантана (**20**) получен 1-гидрокси-3-метиладамантан.¹⁰⁹

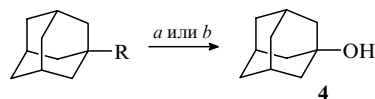
В 3-бромадамантан-1-карбоновой кислоте (**72**) бром замещается на гидроксильную группу при взаимодействии с 3М водным раствором щелочи.¹²²



Определены¹¹⁸ константы гидролиза 1-бромадамантана (**2**), 3-бромадамантан-1-карбоновой кислоты (**72**) и 1,3-дибромадамантана (**19**): $7.98 \cdot 10^{-4}$, $1.3 \cdot 10^{-5}$, $2.4 \cdot 10^{-6}$ соответственно (100°C, 74%-ный диоксан).

Спирты ряда адамантана получены также при взаимодействии адамантана и его производных с серной, азотной, фторсульфоновой или трифторуксусной кислотой.

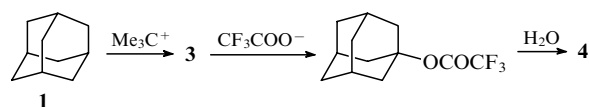
Обработка адамантана (**1**) смесью Br_2 и азотной кислоты приводит к 1-гидроксидадамантану (**4**).¹³⁹ Он получен также из 1-бромадамантана (**2**) действием 69%-ной азотной кислоты.¹⁴⁰



a) HNO_3 , Br_2 , $\text{R} = \text{H}$; b) HNO_3 , $\text{R} = \text{Br}$.

Предложен одностадийный способ получения адамантан-1-ола (**4**) из адамантана (**1**) в смеси трифторуксусной

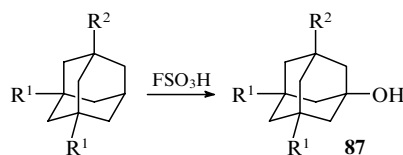
кислоты и Bu^tOH (55°C , 12 ч, соотношение $\text{AdH} : \text{Bu}^t\text{OH} : \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H} = 1 : 2.5 : 17$). В качестве растворителя используют хлористый метилен.^{141, 142} Предложена схема реакции, включающая образование адамантового катиона **3**.



Использование системы трифторуксусная кислота – 56%-ная азотная кислота позволило разработать метод получения 1-гидрокси-3-ариладамантанов замещением водорода в ариладамантанах. В случае реакционноспособных арильных заместителей реакция окисления сопровождается нитрованием в ароматическое кольцо.²⁰ В табл. 6 приведены условия реакции и выходы соответствующих спиртов.

Обработка адамантанона 100%-ной азотной кислотой приводит к 1-гидроксиадамтан-4-ону (выход 77%).⁹⁸

При взаимодействии адамантана (**1**) и его гомологов с фторсульфоновой кислотой получают соответствующие гидроксипроизводные **87**.⁵¹

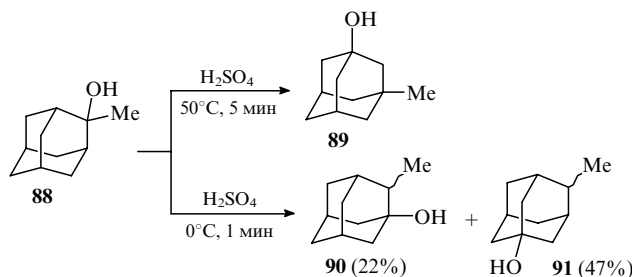


$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$; $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{H}$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$.

1-Гидроксиадамтан (**4**) образуется в качестве одного из компонентов при взаимодействии адамантана (**1**) с системой бис(триметилсилил)пероксид – трифторметансульфокислота.¹⁴³

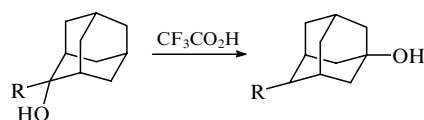
Адамантолы с гидроксильной группой у узлового атома углерода можно получить изомеризацией 2-алкил-2-гидроксиадамтанов при обработке концентрированной

H_2SO_4 . Так, 2-гидрокси-2-метиладамтан (**88**) превращается в третичные спирты **89–91** (смесь *Z*- и *E*-изомеров) под действием 96%-ной H_2SO_4 .¹⁴⁴ Состав продуктов зависит от температуры и времени реакции.



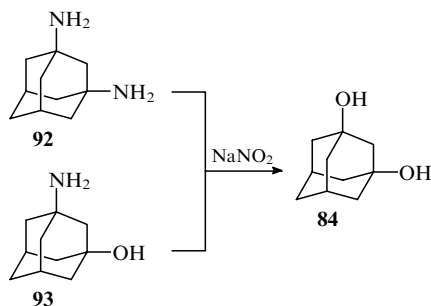
При 25°C 2-метил-2-гидроксиадамтан (**88**) дает смесь спиртов **90** и **91**, в то время как при 45°C (10 мин) основным продуктом реакции является 1-гидрокси-3-метиладамтан (**89**).¹⁹

В трифторуксусной кислоте 2-*R*-2-гидроксиадамтаны изомеризуются в смесь *Z*- и *E*-изомеров 4-*R*-1-гидроксиадамтанов.¹⁴⁵



Так, изомеризация 2-метил-2-гидроксиадамтана (**88**) приводит к смеси 1:1 *Z*- и *E*-изомеров 1-гидрокси-4-метиладамтана с общим выходом 90%.

Для получения адамантолов применяют известный метод синтеза спиртов — дезаминирование аминов.^{146–151} Так, в работе¹⁴⁶ описано дезаминирование под действием NaNO_2 в уксусной кислоте 1,3-диаминоадамтана (**92**) и 1-амино-3-гидроксиадамтана (**93**) с образованием дигидроксипроизводного **84**.



При дезаминировании 1-аминоадамтана (**80**) наряду с 1-гидроксиадамтаном (**4**) в реакционной смеси обнаружен адамантан (**1**).¹⁴⁹

В работе¹⁵⁰ подробно изучено дезаминирование 1-аминоадамтана (**80**), в том числе в присутствии бензола и анизола. Авторы предполагали, что в условиях реакции адамантовый катион **3** будет алкилировать арены, реагировать с внешним нуклеофилом или перегруппировываться.

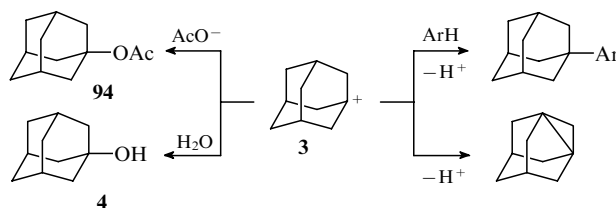


Таблица 6. Синтез гидроксипроизводных адамантана.²⁰

Субстрат ^a	<i>t</i> , ч	Продукты реакции	Выход, %
$\text{AdC}_6\text{H}_4\text{Me-4}$ (2.4 : 1)	2	$\text{HO-C}_6\text{H}_3\text{Me-4-NO}_2\text{-3}$	20
		$\text{HO-C}_6\text{H}_3\text{Me-4-NO}_2\text{-3}$	62
$\text{AdC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-3,4}$ (3.6 : 1)	3	$\text{HO-C}_6\text{H}_2\text{Me}_2\text{-3,4-NO}_2\text{-5}$	26
$\text{AdC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-4}$ (2.4 : 1)	2	$\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-4}$	60
$\text{AdC}_6\text{H}_4\text{Br-4}$ (1.2 : 1)	2	$\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{Br-4}$	32
$\text{AdC}_6\text{H}_3\text{Me-4-NO}_2\text{-3}$ (3.6 : 1)	3	$\text{HO-C}_6\text{H}_3\text{Me-4-NO}_2\text{-3}$	58
$\text{AdC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H-4}$ (1.2 : 1)	2	$\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H-4}$	11

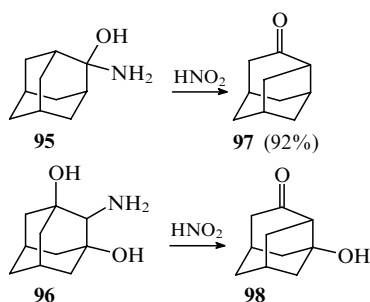
^a В скобках приведено соотношение HNO_3 : субстрат.

Однако в присутствии бензола и анизола ариладамтаны в продуктах реакции не обнаружены (табл. 7).¹⁴⁸

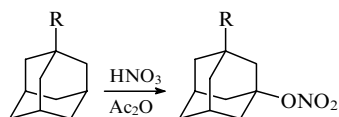
Таблица 7. Деаминарование 1-аминоадамантана (80).¹⁴⁸

Реагент	Условия реакции Растворитель	T, °C	Выход продуктов, %	
			4	94
NaNO ₂	AcOH, H ₂ O	85	97.0±1.0	3.0±1.0
NaNO ₂	HCl, H ₂ O	85	100	
n-C ₅ H ₁₁ ONO	AcOH, PhH	Кипячение	40.0±0.5	59.0±0.5
n-C ₅ H ₁₁ ONO	AcOH, PhOMe	То же	100	

Деаминарование 2-гидроксид- (95) и 1,3-дигидроксид-2-аминоадамантанов (96) сопровождается перегруппировкой углеродного скелета с образованием трициклических кетон-ов 97 и 98.¹⁵¹

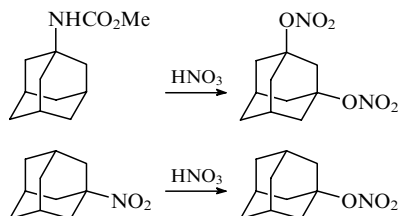


В качестве исходных веществ для синтеза гидроксипро-изводных ряда адамантана используют их нитраты, которые, как было сказано выше, получают при обработке адамантана азотной кислотой.²¹ Позже¹⁵² было изучено взаимодействие замещенных адамантанов с азотной кислотой в уксусном ангидриде. Так, 1-хлор- (35) и 1-бромадамантаны (2) в этой реакции образуют нитрат 12, т.е. реакция идет с замещением галогена. В случае адамантан-1-карбоновой кислоты (73), 1-(тринитрометил)адамантана (28) и нитрата 12 происходит замещение атома водорода в положении 3.



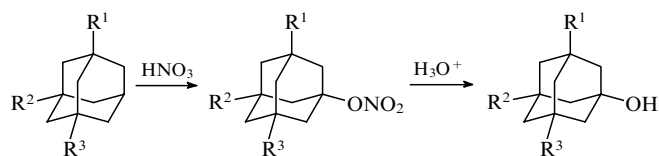
R = CO₂H, C(NO₃)₃, ONO₂.

Адамантаны с азотсодержащими функциональными группами, такими как NHCO₂Me и NO₂, взаимодействуют с азотной кислотой с замещением этих групп на нитратную.



При действии смеси азотной кислоты и уксусного ангидрида из уретанов образуются нитроуретаны, а из 1-аминоадамантана (80) — 1-нитрокси-3-нитроадамантан.¹⁵²

В работе¹⁵³ описан метод получения алкилаадамантан-олов гидролизом соответствующих нитратов в 25–30%-ной азотной кислоте.



R¹ = Me; R² = R³ = H; R² = Me, R³ = H; R² = R³ = Me;
R¹ = Et, R² = R³ = H.

Наиболее удобным с точки зрения простоты и доступности сырья является метод получения спиртов ряда адаман-тана через их нитраты с использованием азотной кислоты. Этим методом с хорошими выходами синтезированы 1-гидроксид- (4), 1,3-дигидроксидадамантан (84), 3-гидроксидадамантан-1-карбоновая кислота и многие другие соеди-нения.

Позднее^{154–156} этот метод был распространен на 2-замещенные адамантаны.

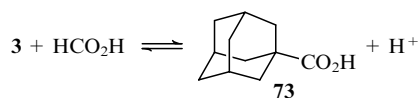
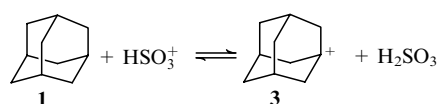
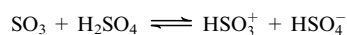
V. Синтез адамантанкарбоновых кислот

Для получения кислот ряда адамантана широко применяют реакцию Коха – Хаафа. В качестве исходных веществ используют адамантан (1), 1-бром- (2), 1-гидроксидадамантан (4), а также нитрат 1-гидроксидадамантана (12).

Адамантан-1-карбоновая кислота (73) получена при взаимодействии 1-бром- (2) или 1-гидроксидадамантана (4) с муравьиной кислотой в серной кислоте^{15, 157} или адамантана (1) с муравьиной или серной кислотой в присутствии *трет*-бутилового спирта.^{158, 159}

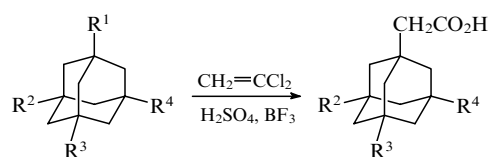
В работе¹⁶⁰ показано, что максимальный выход (84%) адамантан-1-карбоновой кислоты (73) достигается при соотношении AdOH (4):HCOOH:H₂SO₄ = 1:1:24. Выход уменьшается при недостатке муравьиной кислоты.

В работах^{161, 162} адамантан-1-карбоновая кислота (73) получена из адамантана (1) в 20%-ном олеуме. Предполагают,¹⁶¹ что реакция протекает через образование адаман-тильного катиона 3.



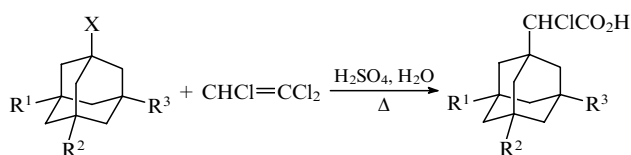
Для получения карбоновых кислот из адамантана используют его реакцию с CO в серной кислоте или олеуме^{163, 164} (автоклав, 90–160°C). При этом образуется смесь адамантан-1-карбоновой (73) и адамантан-1,3-ди-карбоновой кислоты в соотношении 1:6.^{163, 164}

Синтез (1-адамантантил)уксусной кислоты из 1-бром- (2) или 1-гидроксидадамантана (4) и дихлорэтилена осуществляют в 80–100%-ной H₂SO₄ в присутствии BF₃ при 0–15°C.¹⁶⁵ Получение адамантилуксусных кислот из функ-циональных производных адамантана и его гомологов опи-сано также в работе¹⁶⁶.



R¹ = Br, OH, OAc; R², R³, R⁴ = H, Me.

При взаимодействии адамантана и его производных с трихлорэтиленом в присутствии 90%-ной серной кислоты образуются соответствующие α -хлоруксусные кислоты.¹⁶⁷

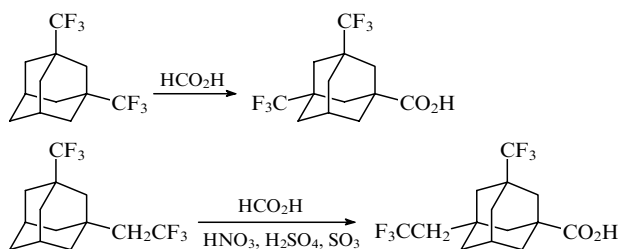


X = H, Br, OAc; R¹, R² = H, Me; R³ = H, Br, CH₂CO₂H.

3-Алкиладамантан-1-карбоновые кислоты получают из алкиладамантанов в серной кислоте в присутствии *трет*-бутилового спирта и 95%-ной муравьиной кислоты.

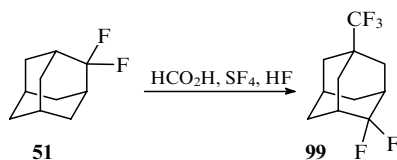
Таким способом синтезированы 3-метил-, 3,5-диметил- и 3,5,7-триметиладамантан-1-карбоновые кислоты (выходы 72, 49.8 и 38.5% соответственно).¹¹¹ В работе¹⁰⁶ описано получение 3-метиладамантан-1-карбоновой кислоты, а в работе¹⁰⁷ — 3-метил-5-этил- и 3-бромметиладамантан-1-карбоновых кислот. Приведены данные по получению 3-карбоксиметил-1-адамантилуксусной, 3-карбоксиметил-5-метил-1-адамантилуксусной и 3-карбоксиметил-5,7-диметил-1-адамантилуксусной кислот.¹²⁶ Адамантан-2-карбоновая кислота синтезирована из 2-гидроксиадамантана (6).^{168, 169}

По реакции Коха получены также кислоты адамантанового ряда, содержащие трифторметильные заместители.¹⁷⁰

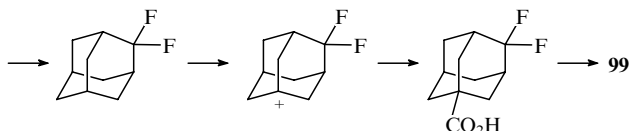
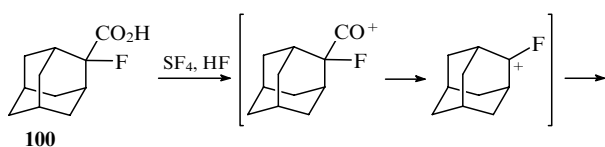


Показано,¹⁷¹ что реакционная способность трифторметил- и трифторэтиладамантанов понижена по сравнению с реакционной способностью нефторированных соединений, поскольку отрыв гидрид-иона и образование карбокатиона в них затруднены. В связи с этим для получения 3-трифторметиладамантан-1-карбоновой кислоты из 1-трифторметиладамантана использована реакция с CO в смеси азотной и серной кислот.¹⁷¹

При взаимодействии адамантана (1) или 2,2-дифторадамантана (51) со смесью муравьиной кислоты, SF₄ и HF в хлористом метиле образуются не соответствующие карбоновые кислоты, а адамантаны, содержащие трифторметильную группу (например, соединение 99); они получают в результате взаимодействия карбоновой кислоты с SF₄.¹⁴⁷



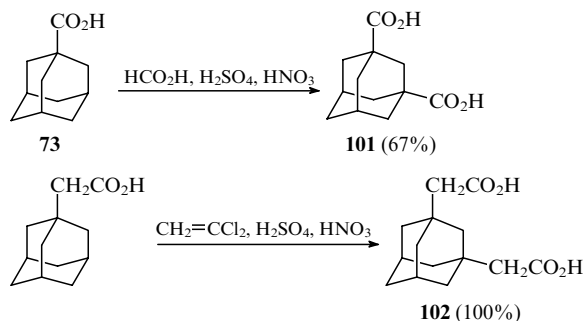
Для выяснения механизма этой реакции было изучено¹⁴⁸ взаимодействие 2-фторадамантан-2-карбоновой кислоты (100) с SF₄ и HF. В этом случае также был получен 1-трифторметил-4,4-дифторадамантан (99), что подтверждает предложенную в работе¹⁴⁷ схему.



Дикарбоновые кислоты ряда адамантана также были синтезированы по реакции Коха–Хаафа. Так, адамантан-1,3-дикарбоновая кислота получена из 1,3-дифторадамантана (19) или 3-бромадамантан-1-карбоновой кислоты (72).^{16, 122}

Двухстадийный способ синтеза адамантан-1,3-дикарбоновой и 3-карбоксиметил-1-адамантилуксусной кислот из адамантана (1) или соответствующих монокрбоновых кислот предложен в работах^{172–175}.

Когда адамантан-1,3-дикарбоновую (101) или 1,3-карбоксиметил-1-адамантилуксусную кислоту (102) получают из монокрбоновых кислот, реакцию проводят в смеси азотной и серной кислот; карбоксилирующим агентом в первом случае служат CO или муравьиная кислота, а во втором — винилиденхлорид.¹⁷³

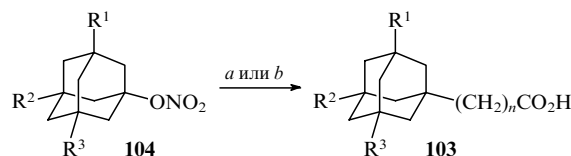


С использованием метода регрессионного анализа найдено, что наилучшие выходы кислот 101 (94%) и 102 (66%) при их синтезе из адамантана (1) достигаются при использовании смеси азотной и серной кислот и 60%-ного олеума.¹⁷⁴

Дикарбоновые кислоты ряда адамантана, в том числе и кислота 102, представляют интерес для синтеза полиамидов и полиэфиов.^{176–178}

Исходными веществами для получения карбоновых кислот могут служить нитраты. Так, адамантан-1-карбоновая кислота (73) получена с выходом 94% из нитрата адамантанол (12) и муравьиной кислоты в серной кислоте.^{104, 179}

Описано получение карбоновых кислот 103 из нитратов арил- и алкилзамещенных адамантанолов 104.^{180–182}



R¹, R², R³ = H, Alk, Ar;

a) HCO₂H, H₂SO₄ (d = 1.84 г·см⁻³), n = 0;

b) CH₂=CCl₂, H₂SO₄, n = 1.

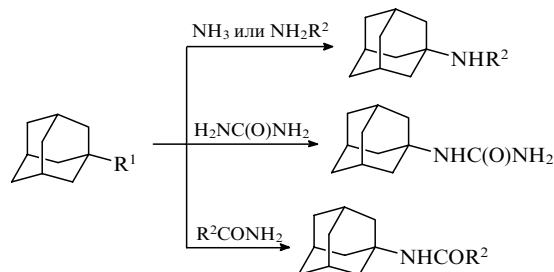
Таким же способом из нитратов 3-гидроксиадамантан-1-карбоновой и 3-гидрокси-1-адамантилуксусной кислот получены соответствующие дикарбоновые кислоты, однако в этом случае требуется серная кислота более высокой концентрации.¹⁸³

В результате формилирования адамантана в CH₂Br₂ в атмосфере CO в присутствии суперкислотных систем в качестве катализатора образуется смесь 1-формиладамантана и этилового эфира адамантан-1-карбоновой кислоты.¹⁸⁴

VI. Аминоадамантаны

Большой интерес к синтезу аминов ряда адамантана вызван прежде всего открытием того, что хлоргидрат 1-аминоадамантана (**80**) проявляет активность против вируса гриппа.

Амины адамантанового ряда получают взаимодействием 1-бром- (**2**), 1-гидроксиадамантана (**4**) или нитратов 1-адамантанолов с аммиаком, аминами, амидами или нитрилами органических кислот, с мочевиной и др.



$R^1 = Hal, OH, ONO_2$; $R^2 = H, Alk, Ar$.

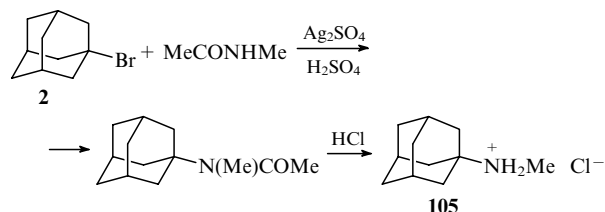
В качестве электрофильной среды используют олеум, концентрированные H_2SO_4 или HNO_3 . Из *N*-адамантиламидов амины выделяют щелочным или кислотным гидролизом. Синтез 1-аминоадамантана из 1-бромадамантана (**2**) осуществляют действием аммиака при $200^\circ C$ в течение 6 ч.¹⁸⁵

Описано получение соединений общей формулы $AdNR^1R^2$ ($R^1, R^2 = H, Ph, Alk(C_1-C_{12}), AlkO, cyclo-Alk, HetAr$ и др.).¹⁸⁶ Так, 1-додециламиноадамантан получен при взаимодействии 1-бромадамантана (**2**) с додециламином в течение 8 ч.

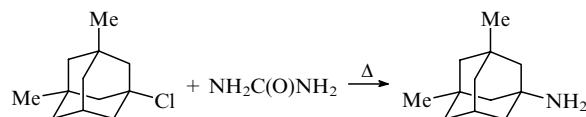
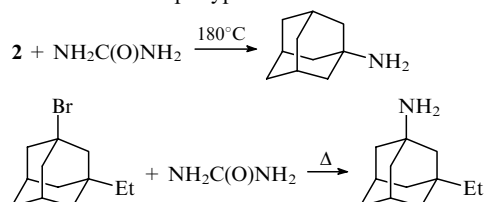
1-Аминоадамантан может быть синтезирован в более мягких условиях при использовании амидов, например формамида. Реакцию 1-бромадамантана (**2**) с формамидом проводят в концентрированной H_2SO_4 .^{187, 188} Полученный *N*-(1-адамантил)формамид превращают в 1-аминоадамантан действием 10%-ного раствора $NaOH$ или 20%-ной HCl . Этот метод положен в основу промышленного производства хлоргидрата 1-аминоадамантана (**80**) (препарат выпускают под названием амантадин, мидантан и симметрел).¹⁸⁹

В работе¹⁹⁰ для получения *N*-[1-(1-адамантил)алкил]амидов предложено использовать реакцию адамантан-1-ола с алкиламидами в трифторуксусной кислоте.

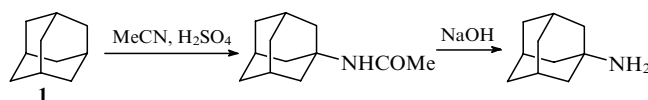
N-Алкил-1-аминоадамантаны, в том числе хлоргидрат 1-метиламиноадамантана (**105**), получены из бромидов **2** и 1-алкилацетамидов.¹⁹¹ Сульфат серебра в этом случае выполняет роль электрофильного катализатора.



В ряде патентов¹⁹²⁻¹⁹⁴ описан синтез аминоадамантанов взаимодействием мочевины и ее алкилзамещенных с 1-галогенадамантанами. Как правило, реакцию проводят при высокой температуре.

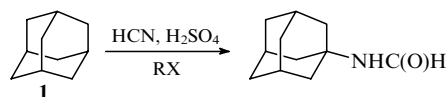


Штеттер с соавт.¹⁹⁵ одними из первых изучили взаимодействие 1-бром- (**2**) и 1-гидроксиадамантана (**4**) с ацетонитрилом в присутствии кислотных катализаторов (реакция Риттера). 1-Ацетидамоадамантан по этой реакции был получен с выходом 61%. В качестве среды для щелочного гидролиза ацильного производного 1-аминоадамантана использован диэтиленгликоль.¹⁹⁶



Взаимодействие синильной кислоты с адамантаном (**1**) в серной кислоте в присутствии акцептора гидрид-иона приводит к 1-формамидадамантану. В работе¹⁹⁷ изучено влияние условий на выход продукта реакции.

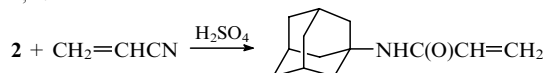
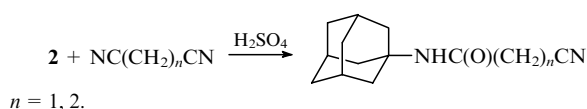
Реакцию проводят при $21-26^\circ C$ в избытке 96–100%-ной H_2SO_4 при мольном соотношении адамантан : акцептор : $HCN = 0.1 : 0.4 : 1.7$.



R	X	Растворитель	Время, ч	Выход, %
Bu ^t	OH	н-Гексан	1.5	78
EtCHMe	OH	То же	2.0	75
Bu ⁱ	OH	Циклогексан	1.0	60
Bu ^t	Cl	CCl_4	1.5	42

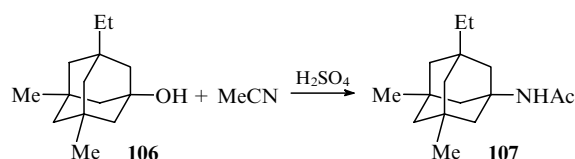
При взаимодействии адамантана с ацетонитрилом в аналогичных условиях получен 1-ацетидамоадамантан с выходом 36%.¹⁹⁷

В работе¹⁹⁸ в реакцию с 1-бромадамантаном (**2**) вводили нитрилы не только алифатических одноосновных кислот, но и насыщенных двухосновных (малоновой, адипиновой) и ненасыщенных одноосновных кислот, в частности акриловой.

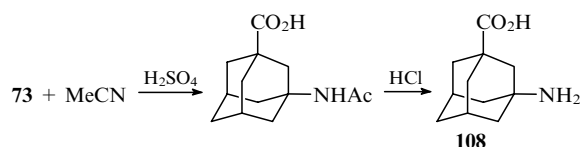


При проведении реакций типа Риттера для генерирования адамантального катиона можно использовать $NOPF_6$.¹⁹⁹ В результате взаимодействия 1-бромадамантана (**2**) с ацетонитрилом и пропионитрилом в присутствии $NOPF_6$ и последующего гидролиза получены *N*-адамантиламиды.

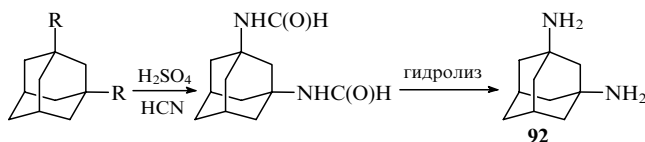
Спирты прекрасно реагируют с ацетонитрилом в присутствии H_2SO_4 . Так, 3,5-диметил-7-этиладамантан-1-ол (**106**) дает с ацетонитрилом в серной кислоте соответствующий ацетамид (**107**).²⁰⁰



Описано получение 3-аминоадамантан-1-карбоновой кислоты (**108**) из адамантан-1-карбоновой кислоты (**73**).²⁰¹

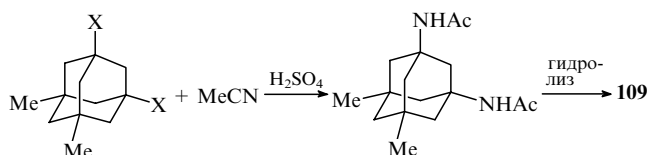


Особое значение для химии полимеров имеют диамины. В ряде патентов^{102, 202, 203} приводят методы синтеза диаминов адамантанового ряда. Так, аммонолизом 1,3-диадамантана получен 1,3-диаминоадамантан (**92**). Реакцию проводят при 260°C и давлении более 1000 атм.¹⁰² 1,3-Диаминоадамантан (**92**) синтезируют действием синильной кислоты на 1,3-дихлор-, 1,3-дибром- или 1,3-дигидроксиадамантан в серной кислоте.²⁰²



R = Cl, Br, OH

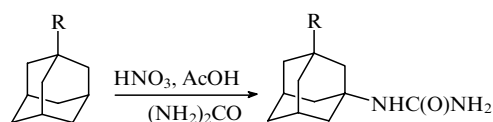
Диметилдиаминоадамантан (**109**) получают из 5,7-диметил-1,3-дихлор- и -1,3-дибромадамантанов реакцией с ацетонитрилом.²⁰³



X = Cl, Br.

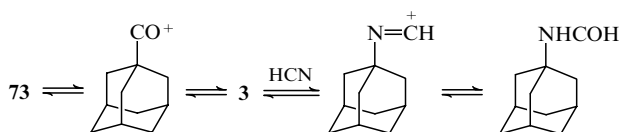
В качестве исходных веществ для синтеза аминов ряда адамантана можно использовать нитраты соответствующих спиртов. Так, при взаимодействии нитрата адамантан-1-ола (**12**) с ацетонитрилом образуется 1-ацетидадамантан.²⁰⁴

Позже²⁰⁵ было показано, что адамантан (**1**) и его гомологи могут быть функционализированы мочевиной в смеси уксусной кислоты с HNO₃. В пользу карбокатионного характера реакции свидетельствует то, что выделены только продукты алкилирования мочевины адамантаном по атому азота.



R = H, Me, Et.

Исходными веществами для получения аминов ряда адамантана могут служить соответствующие карбоновые кислоты.²⁰⁶ В частности, адамантанкарбоновая кислота (**73**) в концентрированной серной кислоте образует адамантильный катион (**3**), который затем реагирует с HCN или RCN. Из адамантанкарбоновой кислоты (**73**) получены адамантилформамид и адамантилацетамид (выход 56 и 51% соответственно). В качестве среды использовали 100%-ную H₂SO₄.



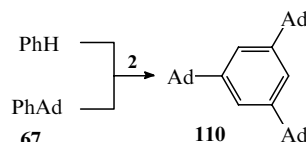
VII. Ариладамантаны

Для алкилирования ароматических соединений адамантаном используют галогенадамантаны, спирты и нитраты.

Штеттер с соавт.¹⁵ получили фениладамантан (**67**) действием бромадамантана (**2**) на бензол. В работах^{207, 208} приведены данные о некоторых адамантанзамещенных ароматических соединениях.

1-Бромадамантан (**2**) с бензолом в присутствии кислот Льюиса в зависимости от соотношения реагентов образует либо адамантан, содержащий несколько фенильных групп, либо бензол, содержащий до трех адамантильных заместителей.^{209, 210}

В работе²¹⁰ синтезирован 1,3,5-триадамантилбензол (**110**) из бензола или 1-фениладамантана (**67**) и 1-бромадамантана (**2**) в жидком SO₂ в присутствии AlCl₃. В небольших количествах был выделен также *n*-диадамантилбензол.



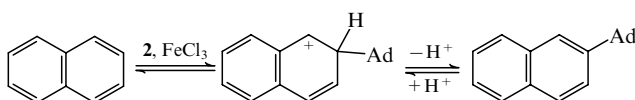
1,3,5-Трифениладамантан и 1,3,5,7-тетрафениладамантаны синтезированы²⁰⁹ взаимодействием 1-бромадамантана (**2**) с бензолом в присутствии *tert*-бутилбромида и каталитических количеств AlCl₃.

Изучено взаимодействие 1-бромадамантана (**2**) с толуолом и показано,²¹¹ что в присутствии воды образуется только 4-(1-адамантил)толуол, в то время как в присутствии ZnCl₂ или FeCl₃ получена смесь 4-(1-адамантил)толуола и 3-(1-адамантил)толуола.

1-Бромадамантан (**2**) реагирует также с нафталином, 2-метилнафталином, бифенилом, антраценом, фенантроном и флуореном в присутствии FeCl₃ с образованием соответствующих замещенных адамантанов.²¹²

Взаимодействию нафталина и его производных с 1-бромадамантаном (**2**) посвящены работы^{213–219}.

Так, реакция 1-бромадамантана (**2**) с нафталином проходит в присутствии FeCl₃ при 60–140°C и приводит к 2-(1-адамантил)нафталину. Вторая молекула адамантана вступает в положение 6 или 7.²¹⁵

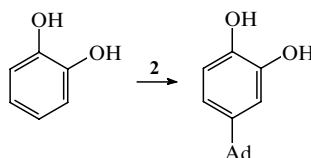


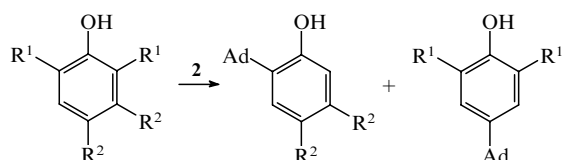
Из рассмотрения моделей Стюарта – Бриглеба 1- и 2-адамантилнафталина следует, что в 1-адамантилнафталине существуют значительные пространственные затруднения из-за взаимодействия атомов водорода при атоме C(2) адамантильного фрагмента и атома H(8) нафталинового ядра.

Попытки получить 2-(1-адамантил)нафталин изомеризацией 1-адамантилнафталина были неудачны. 2-(1-Адамантил)нафталин был синтезирован при взаимодействии адамантан-1-ола (**4**) с нафталином в присутствии фосфорного ангидрида.²¹⁶ *N*-Ацетил-1-аминонафталин в этих же условиях алкилируется адамантанолом с образованием соответствующего 4-адамантил-1-аминонафталина.²¹⁶

В реакцию с 1-бромадамантаном (**2**) вводили также фенол, анизол, пирокатехин, 2,6- и 3,4-диметилфенолы, *o*-, *m*- и *p*-крезолы, дифениловый эфир и др.^{220–227}

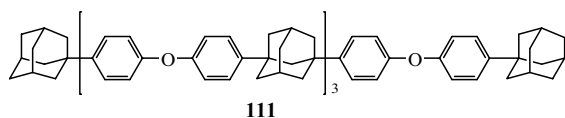
Так, фенолы, 2,6- и 3,4-диметилфенолы и пирокатехин реагируют с 1-бромадамантаном (**2**) без катализатора.²²²



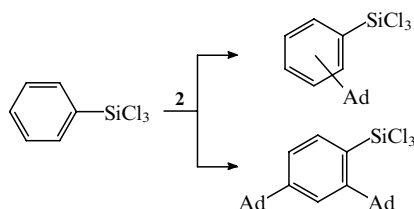


$R^1, R^2 = \text{Me}; R^1 = \text{H, Me}.$

2,6-Ди(*tert*-бутил)фенол и 2-метоксифенол взаимодействуют с 1-бромадамантаном (**2**) при 130–140°C с образованием 4-адамантилфенола. Алкилирование *m*-аминофенола 1-бромадамантаном (**2**) приводит к адамантилзамещенному *m*-аминофенолу.²²³ При нагревании 1-бромадамантана (**2**) с дифениловым эфиром в сероуглероде в присутствии хлористого алюминия образуется 4,4'-диадамантилдифениловый эфир. С повышением температуры в присутствии хлористого цинка основным продуктом является олигомер **111**.^{207, 223}

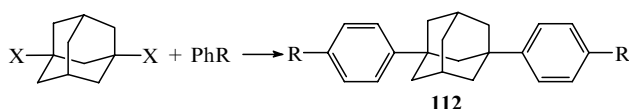


Показана возможность алкилирования фенилхлорсиланов 1-бромадамантаном (**2**).²²⁸



Следует отметить, что метил(фенил)дихлорсилан с 1-бромадамантаном (**2**) образует смесь моно- и полиадамантилбензолов.²²⁸

1,3-Дихлор- и 1,3-дибромадамантаны вступают в реакцию с арил(алкил)хлорсиланами при 160–200°C в присутствии ZnCl_2 с образованием 1,3-ди(алкилхлорсилил-алкил)фениладамантанов **112**.²²⁹ В заметных количествах образуются и 1-(алкилхлорсилалкил)фениладамантаны.

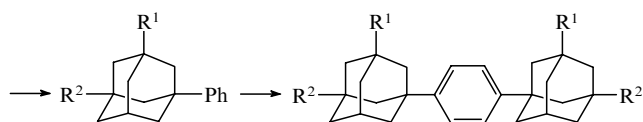
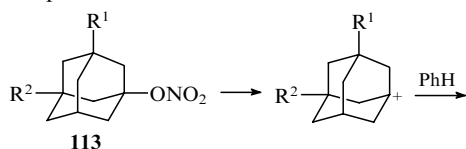


$X = \text{Cl, Br}; R = \text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{C}_2\text{H}_4\text{SiMe}_3, \text{C}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl}, \text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3, \text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}, \text{CH}_2\text{SiCH}_2\text{Cl}, \text{CH}_2\text{SiCl}_3.$

Установлено, что 1,3-дибромадамантан (**19**) более активен, чем 1,3-дихлорадамантан (**36**), а алкил(арил)хлорсиланы по реакционной способности располагаются в следующий ряд: $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3 > \text{PhC}_2\text{H}_4\text{SiMe}_3 > \text{PhC}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl} > \text{PhC}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3 > \text{PhCH}_2\text{SiCH}_2\text{Cl} > \text{PhCH}_2\text{Si(Me)Cl}_2 > \text{PhCH}_2\text{SiCl}_3.$

В качестве алкилирующих агентов использовали моно- (**13**) и динитраты **14**. Нитрат **13** легко взаимодействует с бензолом, толуолом, этилбензолом *n*- и *o*-ксилолом, анизолом с образованием соответствующих моно- и дизамещенных адамантана.²³⁰ В работе²³⁰ описано также получение 1,3-диарилзамещенных адамантана из динитрата **14**.

В реакцию с ароматическими соединениями вступают нитраты **113**.¹⁸⁰



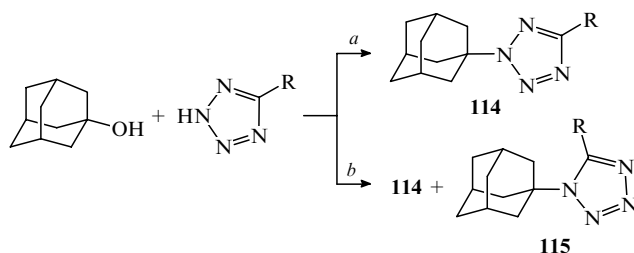
$R^1 = \text{Me, Et}; R^2 = \text{H, Me}.$

В работе²³¹ описано взаимодействие нитрата адамантан-1-ола (**13**) с гетероциклическими соединениями: тиофеном, 2-нитротиофеном, 2-тиофенкарбоновой кислотой, фураном, 2-фуранкарбоновой кислотой. Алкилирование проводят в концентрированной серной кислоте при -5°C и получают 1-гетариладамантаны с выходами 40–60%.

Приводятся данные²³² о сравнительной реакционной способности 1-бромадамантана (**2**), 1-гидроксиадамантана (**4**) и его нитрата **12** в реакции с изопропилбензолом. Наибольший выход *n*-адамантилизопропилбензола получен при использовании нитрата адамантана.

В последние годы разработана²³³ эффективная методика введения адамантильного заместителя в ароматическое кольцо краун-эфиров прямым алкированием бензокраун-эфиров адамантанолом в присутствии эфира трехфтористого бора в качестве катализатора.

Адамантан-1-ол (**4**) использован в качестве исходного вещества для алкилирования 1,2,4-триазолов и 5-*R*-тетразолов.^{234–236} Так, при его взаимодействии с тетразолом в 85%-ной серной кислоте получены соответствующие 2-(1-адамантил)тетразолы **114**, в то время как в 94%-ной серной кислоте вместе с 2-(1-адамантил)тетразолами **114** образуются и 1-(1-адамантил)тетразолы **115**.



a) 85%-ная H_2SO_4 ; *b*) 94%-ная H_2SO_4 .

Изучение поведения адамантана в электрофильных средах позволило расширить представления о механизме активации C–H-связи и разработать препаративные методы получения галоген-, гидроксид- и нитроксиадамантанов. Последние представляют особый интерес в качестве исходных соединений. Среди методов функционализации адамантана заслуживают внимания реакции с уретанами, амидами, нитрилами в азотной кислоте или в ее смесях с AcOH , Ac_2O . Некоторые из этих методов легли в основу технологических процессов получения лекарственных препаратов ремантадина и мидантана.

Литература

- В.В.Севостьянова, М.М.Краюшкин, А.Г.Юрченко. *Успехи химии*, **39**, 1721 (1970)
- Н.В.Аверина, Н.С.Зефилов. *Успехи химии*, **45**, 1077 (1976)
- Е.И.Багрий. *Нефтехимия*, **35**, 214 (1995)
- М.-Г.А.Швехгеймер. *Успехи химии*, **65**, 603 (1996)
- Г.Н.Першин, Н.С.Богданова. *Химиотерапия вирусных инфекций*. Медицина, Москва, 1973. 142 с.
- А.Н.Гринев. *Химико-фармацевт. журн.*, **10** (1), 26 (1976)
- А.П.Хардин, С.С.Радченко. *Высокомолекулярные соединения на основе полиэтиленовых углеводородов*. Волгоградский политехн. ин-т, Волгоград, 1981. 129 с.
- А.П.Хардин, С.С.Радченко. *Успехи химии*, **51**, 480 (1982)
- В.Ю.Ковтун, В.М.Плахотник. *Химико-фармацевт. журн.*, **21**, 931 (1987)

10. R.C.Fort. *Adamantane. The Chemistry of Diamond Molecules*. Marcel Dekker, New York, 1976. 385 p.
11. Е.И.Багрий. *Адамантаны, получение, свойства, применение*. Наука, Москва, 1989. 264 с.
12. З.Н.Парнес, Д.Н.Курсанов. *Реакции гидридного перемещения в органической химии*. Наука, Москва, 1969. С. 164
13. Е.С.Рудаков. *Реакции алканов с окислителями, металло-комплексами и радикалами в растворах*. Наукова думка, Киев, 1985. С. 247
14. S.Landa, Š.Kriebel, E.Knobloch. *Chem. Listy*, **48**, 61 (1954)
15. H.Stetter, M.Schwarz, A.Hirschhorn. *Chem. Ber.*, **92**, 1629 (1959)
16. H.Stetter, C.Wulff. *Chem. Ber.*, **93**, 1366 (1960)
17. H.W.Geluk, J.L.M.A.Schlatmann. *Tetrahedron*, **24**, 5361 (1968)
18. H.W.Geluk, J.L.M.A.Schlatmann. *Tetrahedron*, **24**, 5369 (1968)
19. H.W.Geluk, J.L.M.A.Schlatmann. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **88**, 13 (1969)
20. Э.А.Шокова, В.В.Ковалев, О.А.Федорова, И.В.Князева. В кн. *Перспективы развития химии каркасных соединений и их применение в народном хозяйстве. (Тез. докл. Всесоюз. конф.)*. Куйбышев, 1989. С. 155
21. И.К.Моисеев, П.Г.Беляев, Н.В.Барабанова, О.П.Бардюг, Е.Н.Вишневский, Н.И.Новацкая, Е.Л.Голод, Б.В.Гидаспов. *Журн. орг. химии*, **11**, 214 (1975)
22. И.К.Моисеев, П.Г.Беляев, Г.В.Плохих, Р.И.Дорошенко. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **25**, 1185 (1982)
23. А. с. 524791 СССР; *РЖХим.*, 9 О 103П (1978)
24. Ю.Н.Климочкин, И.К.Моисеев, Е.И.Бореко, Г.В.Владыко, Л.В.Коробченко. *Химико-фармацевт. журн.*, **23**, 418 (1989)
25. В.Ф.Баклан, А.Н.Хильчевский, В.П.Кухарь. *Журн. орг. химии*, **20**, 2238 (1984)
26. В.Ф.Баклан, А.Н.Хильчевский, В.П.Кухарь. *Журн. орг. химии*, **23**, 2381 (1987)
27. А.Г.Юрченко, В.М.Дьяковская, В.Ф.Баклан. *Журн. орг. химии*, **20**, 2239 (1984)
28. A.G.Yurchenko, N.I.Kulik, V.P.Kuchar, V.M.Djakovskaja, V.F.Baklah. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 1399 (1986)
29. А.А.Кисиленко, В.Ф.Баклан, А.Н.Хильчевский, В.П.Кухарь. *Журн. общ. химии*, **57**, 2659 (1987)
30. P.von R.Schleyer, R.C.Fort Jr., W.E.Watts, M.B.Comisarov, G.Olah. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4195 (1964)
31. Ю.Н.Климочкин, И.К.Моисеев. *Журн. орг. химии*, **24**, 557 (1988)
32. R.S.Fort. In *Carbonium Ions. Vol. 4*. (Eds G.A.Olah, P.R.von Schleyer). Wiley, New York, 1973. P. 1798
33. R.D.Bach, J.W.Holubka, R.C.Badger, S.J.Rajan. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4416 (1979)
34. Е.С.Рудаков, Н.П.Беляева, В.В.Замашников, Л.Н.Арзамаскова. *Кинетика и катализ*, **15**, 45 (1974)
35. Г.А.Ола. *Успехи химии*, **44**, 793 (1975)
36. G.J.Edwards, S.R.Jones, J.M.Mellor. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 816 (1975)
37. Dong Hak Bae, P.S.Engel, A.K.M.Mansurul Hoque, D.E.Keys, Wang-Keun Lee, R.W.Shaw, H.J.Shine. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2561 (1985)
38. G.A.Olah, H.C.Lin. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1259 (1971)
39. G.A.Olah, J.G.Shih, Brij P.Singh, B.G.B.Gupta. *J. Org. Chem.*, **48**, 3356 (1983)
40. А.Т.Подхалозин, М.П.Назарова. *Журн. орг. химии*, **11**, 1568 (1975)
41. K.R.Brower. *J. Org. Chem.*, **52**, 798 (1987)
42. B.V.Kunshenko, N.N.Muratov, A.I.Burmakov, J.M.Jagupol. *J. Fluor. Chem.*, **22**, 105 (1983)
43. R.E.Moore, G.L.Driscoll. *J. Org. Chem.*, **43**, 4978 (1978)
44. А.П.Хардин, А.Д.Попов, П.А.Протопопов, А.О.Литинский. В кн. *Тез. докл. науч. конф. по химии полиэдренов*. Волгоград, 1976. С. 49
45. А. с. 235186 ЧССР; *РЖХим.*, 18 О 60П (1987)
46. A.G.Gonzalez, G.La Fuente, V.J.Trujillo. *An. Quim. Publ. Real. Soc. Esp. Quim.*, **C81**, 38 (1985); *РЖХим.*, 14 Ж 93 (1986)
47. I.Tabushi, J.Hamuro, R.Oda. *J. Chem. Soc. Jpn., Pure Chem. Soc.*, **89**, 794 (1968)
48. H.Stetter, M.Krause, W.-D.Last. *Chem. Ber.*, **102**, 3357 (1969)
49. I.Tabushi, Z.Yoshida, Y.Tamaru. *Tetrahedron*, **29**, 81 (1973)
50. Э.А.Шокова, Е.В.Ерохина, В.В.Ковалев. *Журн. общ. химии*, **66**, 1666 (1996)
51. Б.М.Лерман, З.Я.Арефьева, Г.А.Толстиков. *Журн. орг. химии*, **7**, 1084 (1971)
52. Б.М.Лерман, З.Я.Арефьева, А.Р.Кузыев, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 894 (1971)
53. А. с. 330150 СССР; *РЖХим.*, 1 Н 85П (1973)
54. А. с. 362803 СССР; *РЖХим.*, 22 Н 112П (1973)
55. Пат. 3485880 США; *РЖХим.*, 3 Н 124П (1971)
56. Пат. 3626017 США; *РЖХим.*, 16 Н 81П (1972)
57. H.Stetter, M.Krause, W.-D.Last. *Angew. Chem.*, **80**, 970 (1968)
58. R.D.Bach, R.C.Badger. *Synthesis*, 529 (1979)
59. P.Kovacic, Ju-Hua Chen Chang. *J. Org. Chem.*, **36**, 3138 (1971)
60. P.Kovacic, Ju-Hua Chen Chang. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1460 (1970)
61. G.A.Olah, R.Renner, P.Schilling, Y.K.Mo. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7686 (1973)
62. P.von R.Schleyer, R.D.Nicholas. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2700 (1961)
63. А.Ф.Бочков, Б.Е.Калганов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2560 (1987)
64. А.В.Чепраков, Д.И.Махоньков, И.П.Белецкая. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 698 (1987)
65. G.A.Olah, P.Schilling. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7680 (1973)
66. G.L.Baughman. *J. Org. Chem.*, **29**, 238 (1964)
67. А. с. 852851 СССР; *РЖХим.*, 9 Н 107П (1982)
68. И.Р.Лихотворник, Н.Л.Довгань, Г.И.Даниленко. *Журн. орг. химии*, **13**, 897 (1977)
69. А.И.Рахимов, А.А.Озеров, А.Н.Попов. *Журн. орг. химии*, **22**, 540 (1986)
70. G.W.Smith, H.D.Williams. *J. Org. Chem.*, **26**, 2207 (1961)
71. А.П.Хардин, И.А.Новаков, С.С.Радченко. *Журн. орг. химии*, **9**, 429 (1973)
72. Р.Е.Делимарский, В.Н.Родионов, А.Г.Юрченко. *Укр. хим. журн.*, **54**, 437 (1988)
73. V.Prelog, R.Seiwerth. *Chem. Ber.*, **74**, 1769 (1941)
74. H.Stetter, O.E.Bänder, W.Neumann. *Chem. Ber.*, **89**, 1922 (1956)
75. Л.С.Симоненко, А.М.Котляров, С.С.Новиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1125 (1971)
76. Ю.И.Сребродольский. *Вест. Киевск. политехн. ин-та. Сер. хим. машиностр. и технол.*, 15 (1966)
77. M.Namavari, N.Satyamurthy, M.E.Phelps, J.R.Barrio. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 4973 (1990)
78. G.A.Olah, J.G.Shih, Brij P.Singh, B.G.B.Gupta. *Synthesis*, 713 (1983)
79. K.S.Bhandari, R.E.Pincock. *Synthesis*, 655 (1974)
80. K.B.Yoon, J.K.Kochi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1013 (1987)
81. J.W.McKinley, R.E.Pincock, W.B.Scott. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2030 (1973)
82. G.P.Sollott, E.E.Gilbert. *J. Org. Chem.*, **45**, 5405 (1980)
83. А.Е.Сорочинский, А.М.Александров, В.П.Кухарь, А.П.Краснощек. *Журн. орг. химии*, **15**, 445 (1979)
84. А.Е.Сорочинский, А.М.Александров, В.П.Кухарь. *Журн. орг. химии*, **15**, 1555 (1979)
85. B.D.Cuddy, D.Grant, A.Karim, M.A.McKervey, E.J.F.Rea. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2701 (1972)
86. А.Е.Сорочинский, А.С.Тарасевич, А.М.Александров, В.П.Кухарь. *Журн. орг. химии*, **17**, 2339 (1981)
87. Б.А.Казанский, Э.А.Шокова, С.И.Кнопова. *Докл. АН СССР*, **211**, 346 (1973)
88. Э.А.Шокова, С.И.Кнопова, Нгуен Данг Кьен, Б.А.Казанский. *Нефтехимия*, **13**, 585 (1973)
89. Э.А.Шокова, С.И.Кнопова, Нгуен Данг Кьен, Б.А.Казанский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1429 (1973)
90. G.A.Olah, J.T.Welch, Y.D.Vankar, M.Nojima, I.Kerekes, J.A.Olah. *J. Org. Chem.*, **44**, 3872 (1979)
91. G.A.Olah, J.Welch. *Synthesis*, 653 (1974)
92. G.A.Olah, A.Husain, Brij P.Singh, A.K.Mehrotra. *J. Org. Chem.*, **48**, 3667 (1983)
93. M.R.Peterson, G.H.Wahl. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1552 (1968)
94. В.Ф.Баклан, А.Н.Хильчевский, В.П.Кухарь. *Журн. орг. химии*, **33**, 557 (1997)
95. Пат. 3819721 США; *РЖХим.*, 5 Н 128П (1976)
96. Пат. 3666806 США; *РЖХим.*, 6 Н 153П (1973)

97. Пат. 3784615 США; *РЖХим.*, 20 Н 134П (1974)
98. H.W.Geluk. *Synthesis*, 374 (1972)
99. М.Л.Багал, Т.К.Клиндухова, В.И.Лантвоев. *Журн. орг. химии*, **11**, 1645 (1975)
100. В.И.Лантвоев. *Журн. орг. химии*, **12**, 2516 (1976)
101. Г.И.Даниленко, Л.С.Белаш. *Вест. Киевск. политехн. ин-та. Сер. хим. машиностр. и технол.*, 56 (1976)
102. Пат. 1345138 Франция; *Chem. Abstr.*, **60**, 14407 (1964)
103. Л.П.Малевич, Н.В.Стулин, В.В.Горшков. В кн. *Синтез и свойства биологически активных соединений. (Межвуз. сборник)*. Куйбыш. политехн. ин-т, Куйбышев, 1984. С. 89
104. Н.В.Стулин, А.В.Юдашкин, А.К.Ширяев, И.К.Моисеев, А.С.Петров. *Химико-фармацевт. журн.*, **18**, 595 (1984)
105. А. с. 433120 СССР; *РЖХим.*, 20 Н 96П (1975)
106. Ф.Н.Степанов, В.Ф.Баклан, С.Д.Исаев. *Журн. орг. химии*, **1**, 280 (1965)
107. Ф.Н.Степанов, В.Ф.Баклан. *Журн. общ. химии*, **34**, 579 (1964)
108. K.Gerzon, E.V.Krumkalns, R.L.Brindle, F.J.Marshall, M.A.Root. *J. Med. Chem.*, **6**, 760 (1963)
109. C.A.Grob, W.Schwarz, H.P.Fisher. *Helv. Chim. Acta*, **47**, 1385 (1964)
110. W.Fischer, C.A.Grob, H.Katayama. *Helv. Chim. Acta*, **59**, 1953 (1976)
111. H.Koch, J.Franken. *Chem. Ber.*, **96**, 213 (1963)
112. D.J.Raber, R.C.Fort, E.Wiskott, C.W.Woodworth, P.von R.Schleyer, J.Weber, H.Stetter. *Tetrahedron*, **27**, 3 (1971)
113. Ф.Н.Степанов, А.Г.Юрченко, З.Н.Мурзинова, В.Ф.Баклан, А.И.Еришева. *Журн. орг. химии*, **8**, 1837 (1972)
114. Б.П.Рагуель, Я.Ю.Полис, В.Д.Шати, М.П.Гаварс. В кн. *Тез. докл. науч. конф. по химии органических полиэдров*. Волгоград, 1981. С. 87
115. J.R.Alford, D.Grant, M.A.McKervey. *J. Chem. Soc., C*, 880 (1971)
116. Т.Н.Дубинина, В.Д.Попов, Г.Ю.Степанова, Г.И.Даниленко. *Вест. Киевск. политехн. ин-та. Сер. хим. машиностр. и технол.*, 56 (1974)
117. R.C.Fort, P.von R.Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4194 (1964)
118. Е.И.Диколенко, В.П.Ищенко. В кн. *Химия и перспективы применения углеводородов ряда адамантана и родственных соединений. (Тез. докл. Укр. республ. конф.)*. Киев, 1974. С. 79
119. Е.И.Диколенко, Г.Н.Даниленко. *Вест. Киевск. политехн. ин-та. Сер. хим. машиностр. и технол.*, 47 (1976)
120. H.Stetter, J.Weber, C.Wulff. *Chem. Ber.*, **97**, 3488 (1964)
121. Ф.Н.Степанов, Е.И.Диколенко, Г.И.Даниленко. *Журн. орг. химии*, **2**, 640 (1966)
122. H.Stetter, J.Mayer. *Chem. Ber.*, **95**, 667 (1962)
123. В.Ф.Баклан, А.Н.Хильчевский, Л.С.Сологуб, В.П.Кухарь. *Журн. орг. химии*, **28**, 2098 (1992)
124. Пат. 3897479 США; *РЖХим.*, 10 Н 115П (1976)
125. Пат. 3966800 США; *РЖХим.*, 7 О 396П (1977)
126. K.Bott. *Chem. Ber.*, **101**, 564 (1968)
127. H.Stetter, V.Tillmanns. *Chem. Ber.*, **105**, 735 (1972)
128. А.М.Александров, А.Е.Сорочинский, А.П.Краснощек. *Журн. орг. химии*, **15**, 336 (1979)
129. А.Е.Сорочинский, А.М.Александров, В.П.Кухарь, В.Ф.Гамалея, А.П.Краснощек. *Журн. орг. химии*, **15**, 2480 (1979)
130. Ф.Н.Степанов, Ю.И.Сребродольский. *Вест. Киевск. политехн. ин-та. Сер. хим. машиностр. и технол.*, 6 (1966)
131. М.Л.Багал, В.И.Лантвоев. *Журн. орг. химии*, **6**, 1347 (1970)
132. Р.И.Юрченко, В.В.Мирошниченко. *Журн. общ. химии*, **62**, 467 (1992)
133. Р.И.Юрченко, Л.П.Пересыпкина, Н.А.Фокина. *Журн. общ. химии*, **62**, 1912 (1992)
134. Р.И.Юрченко, Л.П.Пересыпкина, В.В.Мирошниченко, А.Г.Юрченко. *Журн. общ. химии*, **63**, 1534 (1993)
135. Я.Ю.Полис, И.Г.Страздынь. В кн. *Тез. докл. науч. конф. по химии полиэдров*. Волгоград, 1976. С. 21
136. H.Stetter, M.Krause. *Tetrahedron Lett.*, **19**, 1841 (1967)
137. H.Stetter, M.Krause. *Liebigs Ann. Chem.*, **717**, 60 (1968)
138. Б.К.Крупцов. В кн. *Тез. докл. науч. конф. по химии органических полиэдров*. Волгоград, 1981. С. 61
139. L.Vodička, J.Janku, J.Burkhard. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **43**, 1410 (1978)
140. А. с. 161526 ЧССР; *РЖХим.*, 24 Н 110П (1977)
141. Э.А.Шокова, В.В.Ковалев, Ю.Н.Лузиков, П.А.Шарбатян. *Нефтехимия*, **21**, 271 (1981)
142. В.В.Ковалев, И.В.Князева, Э.А.Шокова. *Журн. орг. химии*, **22**, 776 (1986)
143. G.A.Olah, T.D.Ernst, C.B.Rao, G.K.S.Prakash. *New. J. Chem.*, **13**, 791 (1989)
144. M.A.McKervey, J.R.Alford, J.F.McGarrrity, E.J.F.Rea. *Tetrahedron Lett.*, 5165 (1968)
145. В.В.Ковалев, А.К.Розов, Э.А.Шокова. В кн. *Перспективы развития химии каркасных соединений и их применение в народном хозяйстве. (Тез. докл. Всесоюз. конф.)*. Куйбышев, 1989. С.61
146. И.К.Моисеев, В.П.Коновалова, С.С.Новиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2378 (1973)
147. K.Gerzon, D.J.Tobias, R.E.Holmes, R.E.Rathbun, R.W.Kattau. *J. Med. Chem.*, **10**, 603 (1967)
148. B.Cuddy, D.Grant, M.McKervey. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 27 (1971)
149. Б.А.Казанский, Э.А.Шокова, С.И.Кнопина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2645 (1968)
150. J.Sabo, J.Hiti, R.C.Fort Jr. *J. Org. Chem.*, **39**, 250 (1974)
151. J.H.Bayless, A.T.Jurewicz, L.Friedman. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4466 (1968)
152. И.К.Моисеев, Ю.Н.Климочкин, М.Н.Земцова, П.Л.Трахтенберг. *Журн. орг. химии*, **20**, 1435 (1984)
153. И.К.Моисеев, Е.И.Багрий, Ю.Н.Климочкин, Т.Н.Долгополова, П.Л.Трахтенберг, М.Н.Земцова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2141 (1985)
154. Ю.Н.Климочкин, М.В.Леонова, И.К.Моисеев. *Журн. орг. химии*, **33**, 381 (1997)
155. Ю.Н.Климочкин, М.В.Леонова, И.К.Моисеев, А.М.Александров. *Журн. орг. химии*, **33**, 387 (1997)
156. Ю.Н.Климочкин, М.В.Леонова, И.К.Моисеев. *Журн. орг. химии*, **34**, 46 (1998)
157. H.Stetter, E.Rauscher. *Chem. Ber.*, **93**, 1161 (1960)
158. H.Koch, W.Haaf. *Org. Synth.*, **44**, 1 (1964)
159. H.Koch, W.Haaf. *Angew. Chem.*, **72**, 628 (1960)
160. H.Langhals, J.Mergelsberg, C.Rüchardt. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 2365 (1981)
161. Я.Ю.Полис, Б.П.Рагуель. В кн. *Тез. докл. науч. конф. по химии полиэдров*. Волгоград, 1976. С. 17
162. А. с. 583999 СССР; *РЖХим.*, 17 Н 100П (1978)
163. Пат. 3250805 США; *РЖХим.*, 15 Н 104П (1967)
164. Пат. 1353906 Франция; *Chem. Abstr.*, **61**, 593 (1964)
165. K.Bott. *Angew. Chem.*, **77**, 967 (1965)
166. K.Bott, H.Hellman. *Angew. Chem.*, **78**, 932 (1966)
167. K.Bott. *Angew. Chem.*, **79**, 943 (1967)
168. S.Landa, J.Burkhard, J.Vais. *Z. Chem.*, **7**, 388 (1967)
169. J.Burkhard, J.Vais, S.Landa. *Z. Chem.*, **9**, 29 (1969)
170. А.П.Хардин, А.С.Дьяченко, П.А.Протопопов. В кн. *Тез. докл. науч. конф. по химии органических полиэдров*. Волгоград, 1981. С. 59
171. А.П.Хардин, Л.Н.Бутенко, А.Д.Попов, П.А.Протопопов. В кн. *Тез. докл. науч. конф. по химии органических полиэдров*. Волгоград, 1981. С. 69
172. Л.Н.Бутенко, В.Е.Дербишер, А.П.Хардин. В кн. *Тез. докл. науч. конф. по химии полиэдров*. Волгоград, 1976. С. 54
173. А.П.Хардин, А.И.Вальдман, Л.Н.Бутенко, Б.И.Панфилов, Д.И.Вальдман. В кн. *Тез. докл. науч. конф. по химии органических полиэдров*. Волгоград, 1981. С. 38
174. А.П.Хардин, Л.Н.Бутенко, В.Е.Дербишер, Р.А.Косенков. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **20**, 495 (1977)
175. С.С.Новиков, А.П.Хардин, Л.Н.Бутенко, И.А.Новаков, С.С.Радченко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2597 (1976)
176. А. с. 483393 СССР; *РЖХим.*, 6 Н 129П (1977)
177. Пат. 48-28906 Японии; *РЖХим.*, 12 Н 124П (1974)
178. Пат. 48-28905 Японии; *РЖХим.*, 12 Н 123П (1974)
179. И.К.Моисеев, Р.И.Дорошенко. *Журн. орг. химии*, **19**, 1117 (1983)
180. Ю.Н.Климочкин, А.И.Матвеев, В.К.Апполонов. В кн. *Синтез и свойства биологически активных соединений. (Межвуз. сборник)*. Куйбышевск. политехн. ин-т, Куйбышев, 1984. С. 93
181. И.К.Моисеев, А.К.Ширяев, Ю.Н.Климочкин, А.И.Матвеев. *Журн. орг. химии*, **24**, 1410 (1988)

182. И.К.Моисеев, Е.И.Багрий, Ю.Н.Климочкин, Т.Н.Долгополова, М.Н.Земцова, П.Л.Трахтенберг. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2144 (1985)
183. И.К.Моисеев, Н.В.Стулин, А.В.Юдашкин, Ю.Н.Климочкин. *Журн. общ. химии*, **55**, 1655 (1985)
184. И.С.Ахрем, И.М.Чурилова, С.В.Витт, А.В.Орликов, М.Е.Вольпин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 512 (1997)
185. Пат. 293343 Австралия; *РЖХим.*, 8 Н 221П (1971)
186. Пат. 3391142 США; *РЖХим.*, 20 Н 394П (1969)
187. Пат. 447146 Швейцарии; *РЖХим.*, 9 Н 297П (1969)
188. Пат. 126397 Чехословакии; *Chem. Abstr.*, **70**, 46961 (1969)
189. А. с. 408546 СССР; *РЖХим.*, 20 О 46П (1977)
190. E.Shokova, T.Mousoulou, Y.Luzikov, V.Kovalev. *Synthesis*, 1034 (1997)
191. Пат. 1006885 Великобритания; *РЖХим.*, 16 Н 478П (1967)
192. Пат. 1294371 ФРГ; *РЖХим.*, 24 Н 268П (1970)
193. Пат. 146405 ЧССР; *РЖХим.*, 19 О 86П (1975)
194. Заявка 2318461 ФРГ; *РЖХим.*, 13 О 77П (1975)
195. H.Stetter, J.Mayer, M.Schwarz, K.Wulff. *Chem. Ber.*, **93**, 226 (1960)
196. Пат. 27380 Ирландия; *РЖХим.*, 3 Н 335П (1970)
197. W.Naaf. *Chem. Ber.*, **97**, 3234 (1964)
198. T. Sasaki, S. Eguchi, T. Toru. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 236 (1968)
199. G.A.Olah, B.G.B.Gupta. *J. Org. Chem.*, **45**, 3532 (1980)
200. Пат. 3450761 США; *РЖХим.*, 12 Н 559П (1970)
201. Пат. 459186 Швейцарии; *РЖХим.*, 2 Н 351П (1970)
202. Пат. 3419611 США; *РЖХим.*, 13 Н 270П (1970)
203. Пат. 3523137 США; *РЖХим.*, 10 Н 121П (1971)
204. И.К.Моисеев, Р.И.Дорошенко, В.И.Иванова. *Хим.-фармацевт. журн.*, **10** (4), 32 (1976)
205. Ю.Н.Климочкин, И.К.Моисеев. *Журн. орг. химии*, **23**, 2025 (1987)
206. W.Naaf. *Chem. Ber.*, **96**, 3359 (1963)
207. О.Ф.Козлов, А.Г.Юрченко. *Вест. Киевск. политехн. ин-та. Сер. хим. машиностр. и технол.*, 49 (1977)
208. R.Perkins, Sh.Bennett, E.Bowering, J.Burke, K.Reid, D.Wall. *Chem. Ind.*, 790 (1980)
209. H.Newman. *Synthesis*, 692 (1972)
210. W.Rundel. *Chem. Ber.*, **99**, 2707 (1966)
211. В.А.Топчий, И.В.Махиборода, А.Г.Жуков, А.Г.Юрченко. *Журн. орг. химии*, **27**, 108 (1991)
212. Н.Н.Схиртладзе, Л.Д.Меликадзе, З.А.Дзпмукашвили. В кн. *Химия и перспективы применения углеводородов ряда адамантана и родственных соединений. (Тез. докл. Укр. республ. конф.). Киев, 1974. С. 63*
213. А. с. 376347 СССР; *РЖХим.*, 2 Н 157П (1974)
214. А.Г.Жуков, В.В.Топчий, А.Г.Юрченко. *Вест. Киевск. политехн. ин-та. Сер. хим. машиностр. и технол.*, 16 (1986)
215. А.Г.Жуков, В.А.Топчий, В.П.Сунгурова, С.И.Басс, А.Г.Юрченко. *Журн. орг. химии*, **26**, 350 (1990)
216. А.Г.Юрченко, Б.Г.Ророг, А.Б.Хоткевич, В.А.Топчий. В кн. *Тез. докл. науч. конф. по химии органических полиэдров, Волгоград, 1981. С. 84*
217. Б.Г.Ророг, В.А.Топчий, А.Г.Юрченко. *Вест. Киевск. политехн. ин-та. Сер. хим. машиностр. и технол.*, 25 (1981)
218. А.Г.Жуков, Б.Г.Ророг, В.А.Топчий, А.Г.Юрченко. *Укр. хим. журн.*, **56**, 1119 (1990)
219. Б.Г.Ророг, В.А.Топчий, А.Г.Юрченко. *Журн. орг. химии*, **17**, 553 (1981)
220. Ф.Н.Степанов, Г.И.Даниленко, Е.М.Диколенко, М.И.Новикова. *Вест. Киевск. политехн. ин-та. Сер. хим. машиностр. и технол.*, 6 (1969)
221. Пат. 3883603 США; *РЖХим.*, 7 Н 245П (1976)
222. И.А.Хардина, С.С.Радченко. В кн. *Тез. докл. науч. конф. по химии органических полиэдров. Волгоград, 1981. С. 64*
223. О.Ф.Козлов, М.А.Новикова, М.И.Филиппова. *Вест. Киевск. политехн. ин-та. Сер. хим. машиностр. и технол.*, 15 (1982)
224. А.Г.Жуков, В.А.Топчий, В.П.Сунгурова. В кн. *Тез. докл. науч. конф. по химии полиэдров. Волгоград, 1976. С. 40*
225. Н.И.Мирян, А.Г.Юрченко, Е.И.Кириенко. *Укр. хим. журн.*, **56**, 183 (1990)
226. А. с. 1641801 СССР; *РЖХим.*, 22 Н 73П (1991)
227. В.А.Соколенко, Л.Н.Кузнецова, Н.Ф.Орловская. *Изв. АН. Сер. хим.*, 505 (1996)
228. Б.И.Но, Ю.В.Попов, В.В.Сон. В кн. *Тез. докл. науч. конф. по химии органических полиэдров. Волгоград, 1981. С. 115*
229. Б.И.Но, Ю.В.Попов, Н.Н.Мамутова, М.В.Троицкая. В кн. *Тез. докл. науч. конф. по химии органических полиэдров. Волгоград, 1981. С. 117*
230. И.К.Моисеев, Р.И.Дорошенко. *Журн. орг. химии*, **18**, 1233 (1982)
231. А. с. 1122658 СССР; *РЖХим.*, 11 Н 208П (1985)
232. Б.Г.Но, Г.М.Бутов, С.М.Леденев, И.А.Рябухина. В кн. *Перспективы развития химии каркасных соединений и их применение в народном хозяйстве. (Тез. докл. Всесоюз. конф.). Куйбышев, 1989. С. 109*
233. Н.В.Аверина, В.В.Самошин, Н.С.Зефиоров. *Журн. орг. химии*, **32**, 845 (1996)
234. И.В.Брюханков, М.С.Певзнер, Е.Л.Голод. *Журн. орг. химии*, **28**, 1545 (1992)
235. А.Л.Коваленко, И.В.Брюханков. *Журн. орг. химии*, **30**, 1698 (1994)
236. В.В.Сараев, Е.Л.Голод. *Журн. орг. химии*, **33**, 629 (1997)

REACTIONS OF ADAMANTANE IN ELECTROPHILIC MEDIA

I.K.Moiseev, N.V.Makarova, M.N.Zemtsova

Samara State Technical University

141, Ul. Galaktionovskaya, 443010 Samara, Russian Federation, Fax +7(846)232-2122

Synthesis of adamantane derivatives bearing various functional substituents (halogen, hydroxy, nitrate, amino, carboxy and other) is systematically surveyed.

Bibliography — 236 references.

Received 31st March 1999