

1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАН В РЕАКЦИЯХ С ПИРАЗОЛАМИ.
Афанасьева Н.Ю., Панюшкина О.А., Паршин Г.Ю., Бутов Г.М.
студент

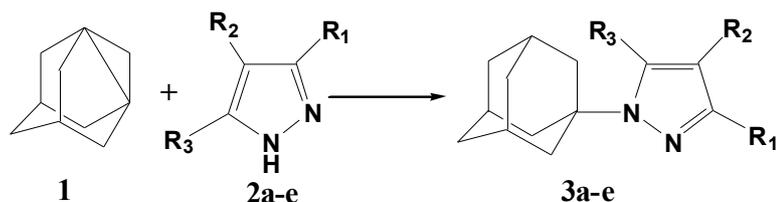
*Волжский политехнический институт (филиал) Волгоградского государственного
технического университета, Волжский, Россия*
E-mail: vht@volpi.ru

Адамантилсодержащие пиразолы представляют интерес как потенциальные терапевтически-активные соединения. Традиционные методы получения адамантилсодержащих пиразолов, многостадийны и трудоёмки. Во многих случаях выход целевых соединений не высок. Кроме того, далеко не всегда удается получить адамантилсодержащие пиразолы заданной структуры [1].

Перспективным путем синтеза адамантилсодержащих гетероциклических соединений является использование в качестве исходных реагентов напряженных пропелланов, в том числе 1,3-дегидроадамантана (тетрацикло[3.3.1.1.^{3,7}.0.^{1,3}]декан, 1,3-ДГА). Наличие неустойчивой пропеллановой связи делает это соединение чрезвычайно активным в реакциях присоединения протоноподвижных реагентов [2].

Целью работы является изучение реакций 1,3-ДГА (1) с пиразолами различного строения и разработка эффективного метода синтеза, в том числе и труднодоступных, адамантилсодержащих пиразолов.

Нами установлено, что взаимодействие 1,3-дегидроадамантана (1) с рядом пиразолов (2а-е) в относительно мягких условиях, в течение 2-5 часов, в отсутствие катализаторов, приводит к соответствующим N-адамантилсодержащим пиразолам (3а-е) с выходом 70-80%:



$R_1=CH_3, R_2=R_3=H$ (a); $R_1=R_3=H, R_2=CH_3$ (b); $R_1=R_3=CH_3, R_2=H$ (c); $R_1=R_2=NO_2, R_3=H$ (d); $R_1=CH_3, R_2=H, R_3=C_6H_5$ (e)

Состав и строение полученных соединений подтверждены методами хромато-масс-, ЯМР ¹H-спектроскопии. Реакция оказалась чувствительна к температуре. При её повышении до 100-110 °С наряду с N-адамантилсодержащими пиразолами, образуются продукты C-адамантилирования по метильной группе и пиразольному кольцу исходных гетероциклов. Однако их доля в реакционной массе не превышает 10-15%. Проведение реакции при более низких температурах (60-70 °С) позволяет избежать образования заметных количеств продуктов C-адамантилирования. Единственным направлением реакции становится N-адамантилирование, что подтверждает гипотезу о взаимодействии 1,3-ДГА по наиболее протоноподвижному реакционному центру исходных пиразолов.

Разработан эффективный некаталитический метод синтеза N-адамантилсодержащих пиразолов, позволяющий получать данные соединения разнообразного строения с хорошим выходом.

Список литературы

1. Швехгеймер Г.А., Литвинов В.П. ЖОрХ. 1999, 35, 190-196.
2. Щапин И. Ю., Белопушкина С. И., Тюрин Д. А. ДАН. – 2000. – Т.372, N1. – С.60 – 63.

Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию (Программа «Развитие научного потенциала высшей школы», код проекта 4507) и Федерального агентства по науке и инновациям (гос. контракт № 02.442.11.7533).