

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

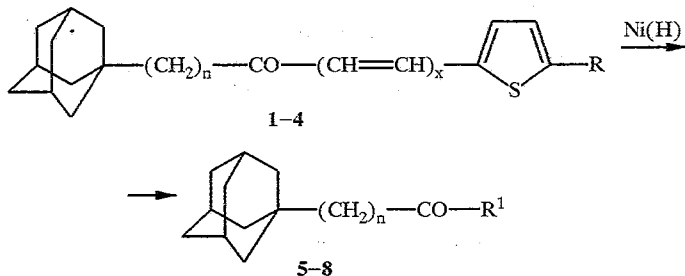
**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ
ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ КЕТОНОВ ТИОФЕНОВОГО РЯДА,
СОДЕРЖАЩИХ АДАМАНТАНОВЫЙ ФРАГМЕНТ**

Восстановительная десульфуризация (адамантил-1)(тиенил-2)-, (адамантил-1)метил(тиенил-2)-, (адамантил-1)[2-(тиенил-2)винил]-, (адамантил-1)(2,2'-бифиофен-5-ил)кетонов никелем Ренея W-7 в этаноле приводит к соответствующим алкил(адамантил-1)кетонам нормального строения.

Ключевые слова: восстановительная десульфуризация, адамантан, кетоны, тиофен, никель Ренея.

Ранее [1] нами описан синтез некоторых кетонов тиофенового ряда, содержащих адамантановый фрагмент, ацилированием тиофена и 2,2'-бифиофена хлорангидридами 1-адамантанкарбоновой, 1-адамантилуксусной, 1,3-адамантандикарбоновой и 1,3-адамантандиуксусной кислот по Фриделю—Крафтсу. По имеющимся литературным данным, химические свойства этих кетонов изучены недостаточно. Так, описано их восстановление боргидридом натрия до соответствующих вторичных спиртов, оксимирование и нитрование по тиофеновому циклу [2, 3].

В продолжение изучения химических свойств кетонов тиофенового ряда, содержащих адамантановый фрагмент, проведена восстановительная десульфуризация (адамантил-1)(тиенил-2)- (1), (адамантил-1)[2-(тиенил-2)винил]- (2), (адамантил-1)(2,2'-бифиофен-5-ил)- (3), (адамантил-1-метил)- (тиенил-2)кетонов (4):



1 n=0, x=0, R=H; 2 n=0, x=1, R=H; 3 n=0, x=0, R=тиенил-2;
4 n=1, x=0, R=H; 5 n=0, R¹=n-C₄H₉; 6 n=0, R¹=n-C₆H₁₃;
7 n=0, R¹=n-C₈H₁₇; 8 n=1, R¹=n-C₄H₉

Процесс проводили действием на указанные соединения никеля Ренея W-7 [3] в кипящем этаноле в течение 5—9 ч; в результате получены соответствующие кетоны 5—8. Выбор столь жестких условий эксперимента обусловлен отрицательной корреляцией между стерической экранированностью исходного теноилалкана и выходом продукта его десульфуризации [4].

Характеристики полученных кетонов приведены в таблице. Невысокие выходы этих продуктов, возможно, связаны с недостаточно эффективным смыванием последних с применяемого в избытке никеля Ренея (см. также [5]), однако попытки увеличить выходы за счет многократной промывки никеля Ренея этанолом успехом не увенчались.

Физико-химические свойства алкил(адамантил-1)кетонов

Кетон	R_f	n_D^{23} (Лит. n_D^{24} [8])	Т. пл. ДНФГ, °С (Лит. Т. пл. [8])	ИК спектр, см^{-1} (ν)	Выход, %
5	0,516*	1,4939 (1,4936)	175—178 (175—177)	2850—2950 (CH_2 , Ad); 1710 (CO)	43
6* ²	0,613* ³	1,4920 (1,4916)	124—126 (126—128)	2850—2950 (CH_2 , Ad); 1710 (CO)	31
7* ⁴	0,484*	1,6995	202—203	2850—2950 (CH_2 , Ad); 1710 (CO)	38
8	0,758*	1,4981	92—94 (91—92)	2850—2950 (CH_2 , Ad); 1715 (CO)	41

* Ацетон— CCl_4 , 1 : 6.

*² Спектр ПМР: 0,88 (3H, т, $J = 7,7$ Гц, CH_3); 1,25 (2H, м, CH_2CH_3); 1,42 (6H, м, 3CH_2); 1,70 (12H, т, $J = 3,4$ Гц, CH_2 в Ad); 1,98 (3H, узк. м, CH в Ad); 2,12 (2H, с, CH_2CO).

*³ Элюент CCl_4 .

*⁴ Найдено, %: C 82,14; H 12,09. $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}$. Вычислено, %: C 82,55; H 11,67.

В целом можно констатировать, что низкие выходы (адамантил-1)алкил-кетонов вполне согласуются с имеющимися литературными данными по десульфуризации (адамантил-1)тиофенов [6, 7] и *трет*-бутил(тиенил-2)кетона [4].

Строение кетонов 5, 6, 8 подтверждено соответствием их физико-химических характеристик литературным данным [8, 9]. Структура нового соединения 7 установлена совокупностью физических и химических методов исследования. Исходя из данных ПМР кетона 6 можно утверждать, что, в соответствии с общим правилом [10], в выбранных условиях гидрируется связь $\text{CH}=\text{CH}$ винильного фрагмента. Следует отметить, что мы не наблюдали восстановления карбонильной группы. Это в какой-то мере неожиданно, однако может быть объяснено стерическим эффектом адамантильного заместителя.

Таким образом, показана возможность обессеривания некоторых содержащих адамантильный фрагмент кетонов тиофенового ряда над никелем Ренея W-7, получены соответствующие (адамантил-1)алкилкетоны и установлено их строение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты в вазелиновом масле на спектрометре ИКС-22. Спектр ПМР регистрировали на приборе Bruker WP-80DS с рабочей частотой 80 МГц для растворов в CDCl_3 , внутренний стандарт ГМДС.

Хроматографирование в тонком слое проводили на пластинах Silufol UV-254.

(Адамантил-1)(*n*-бутил)кетон (5). Раствор 2,46 г (0,01 моль) (адамантил-1) (тиенил-2)кетона (1) в минимальном количестве этанола добавляют к суспензии 25 г никеля Ренея W-7 в 25 мл этанола. Реакционную массу кипятят при перемешивании в течение 5 ч. Растворитель отгоняют, выпавший неорганический осадок отфильтровывают, тщательно промывают его эфиром и спиртом, которые далее объединяют с фильтратом и сушат хлористым кальцием. После отгонки растворителей получают продукт 5, который представляет собой бесцветную прозрачную жидкость, индивидуальную по данным ТСХ. Выход и свойства вещества приведены в таблице.

(Адамантил-1)(*n*-гексил)кетон (6) получают аналогично соединению 5, но на 0,01 моль исходного кетона 2 берут 45 г никеля Ренея W-7 в 45 мл спирта. Время реакции увеличивают до 7 ч.

(Адамантил-1) (*n*-октил)кетон (7) получают аналогично соединению 5 из 0,003 моль кетона 3, используя 20 г никеля Ренея W-7 в 20 мл этанола. Время реакции 9 ч.

(Адамантил-1-метил) (*n*-бутил)кетон (8) получают аналогично соединению 5 из кетона 4.

2,4-Динитрофенилгидразоны (адамантил-1)алкилкетонов. Смешивают растворы 0,01 моль кетона 5—8 и 0,01 моль 2,4-динитрофенилгидразина в минимальных количествах уксусной кислоты. Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре до выпадения кристаллического осадка. Осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции, сушат, перекристаллизовывают из спирта. Выход количественный.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. Н. Ягрушкина, М. Н. Земцова, Ю. Н. Климович, И. К. Моисеев, *ЖОрХ*, 30, 842 (1994).
2. И. Н. Ягрушкина, *Тез. докл. VII научно-практической конференции стран СНГ «Перспективы развития химии и практического применения каркасных соединений»*, Волгоград, 118 (1995).
3. H. Adkins, H. R. Bilica, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 695 (1948).
4. Я. Л. Гольдфарб, П. А. Константинов, *Изв. АН СССР. ОХН*, № 1, 121 (1959).
5. E. J. Modest, D. Szumskovicz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 577 (1950).
6. W. Hoek, J. Strating, H. Wynberg, *Rec. trav. chim.*, 85, 1054 (1966).
7. W. Hoek, H. Wynberg, J. Strating, *Rec. Trav. Chim.*, 85, 1045 (1966).
8. И. Я. Грава, Я. Ю. Полис, М. Ю. Лидак, Э. Э. Лиепиньш, В. Д. Шатц, И. В. Дипан, М. П. Гаварс, И. П. Секацис, *ЖОрХ*, 17, 778 (1981).
9. Inamoto Yoshiaki, Nakayama Hirokazu, *J. Chem. Eng. Data*, 16, 483 (1971).
10. Дж. Р. Петит, Э. ван Тэмелен, *Органические реакции*, Кн. 12, 380 (1965).

Самарский муниципальный университет
Наяновой, Самара 443001, Россия
e-mail: moiseev@sstu.samara.ru

Поступило в редакцию 28.09.98
После доработки 14.07.99