

П. Е. Красников^{1*}, Е. А. Сиднин¹, В. А. Осянин¹, Ю. Н. Климочкин¹

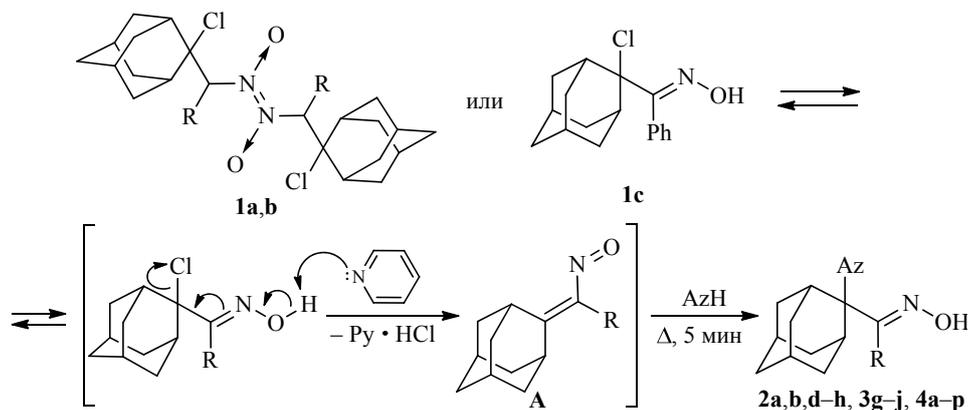
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1H-АЗОЛОВ С НИТРОЗОХЛОРИДАМИ АДАМАНТАНОВОГО РЯДА

При взаимодействии нитрозохлоридов на основе 2-алкилиденадамантанов и 1H-азолов в среде пиридина получены α-азолилоксимы адамантанового ряда. Реакция протекает как сопряжённое 1,4-присоединение к генерируемому *in situ* нитрозоалкенам, выступающим в роли акцепторов Михаэля. Методом РСА изучена структура (*E*)-оксима фенил[2-(4-фенил-1H-имидазол-1-ил)адамантан-2-ил]метанола.

Ключевые слова: α-азолилоксимы, 1H-азолы, алкилиденадамантаны, нитрозохлориды, аза-реакция Михаэля, нитрозоалкены.

Разработка методов синтеза новых каркасных соединений, в которых адамантильный фрагмент линейно связан с гетероциклом, представляет практический интерес, так как в последнее время синтезирован ряд биологически активных соединений подобного типа, некоторые из которых находятся на стадии клинических испытаний [1–8]. Ряд адамантильных производных азолов используется для получения стабильных стерически затруднённых карбенов [9, 10]. Кроме того, 2-гетериладамантаны являются весьма перспективными объектами для решения широкого круга задач теоретической органической химии вследствие отсутствия углового напряжения, наличия высокой симметрии и конформационной жёсткости адамантанового ядра.

Нами было исследовано взаимодействие стерически нагруженных нитрозохлоридов **1a,b** и α-хлороксима **1c** адамантанового ряда с 1H-азолами, значительно различающимися по основности и нуклеофильности. Реакцию проводили при кратковременном нагревании исходных реагентов в кипящем



1a, 2a,b,d-h R = H; **1b, 3g-j** R = Et; **1c, 4a-p** R = Ph;

2a, 4a Az = 1H-тетразол-1-ил, **2b, 4b** Az = 2H-тетразол-2-ил; **4c** Az = 1H-1,2,4-триазол-1-ил;

2d, 4d Az = 4-фенил-1H-имидазол-1-ил, **2e, 4e** Az = 1H-1,2,3-бензотриазол-1-ил,

2f, 4f Az = 2H-1,2,3-бензотриазол-2-ил; **2-4 g** Az = 1H-имидазол-1-ил,

2-4 h Az = 1H-бензимидазол-1-ил; **3i, 4i** Az = 1H-пиразол-1-ил,

3j, 4j Az = 5-фенил-2H-тетразол-2-ил;

4k 3,5-дибром-1H-1,2,4-триазол-1-ил, **4l** Az = 5-(4-нитрофенил)-2H-тетразол-2-ил,

4m Az = 4,5-дициано-1H-имидазол-1-ил, **4n** Az = 3,4,5-трибром-1H-пиразол-1-ил,

4o Az = 4-нитро-1H-1,2,3-бензотриазол-1-ил, **4p** Az = 2-метил-1H-имидазол-1-ил

пиридине. В результате с выходами от умеренных до высоких были выделены соответствующие α -азолилоксимы адамантанового ряда **2–4**. Механизм реакции включает диссоциацию димерных нитрозохлоридов **1a,b** и их изомеризацию в хлороксимы, из которых под действием пиридина, выступающего в роли основания, генерируются нестабильные сопряжённые нитрозоалкены **A**. Последующее сопряжённое 1,4-присоединение 1*H*-азолов приводит к α -азолилоксимам **2–4**.

При взаимодействии тетразола с предшественниками нитрозоалкенов **1a,c** методом колоночной хроматографии были выделены изомерные адамантилтетразолы **2a,b** и **4a,b**.

Отнесение 1*H*- и 2*H*-изомеров основано на том факте, что сигнал протона в положении 5 в 1-замещённых тетразолах находится в более слабом поле, чем соответствующий сигнал 2-замещённого изомера [11, 12]. Для пар соединений **2a,b** и **4a,b** наблюдаемое соотношение изомеров примерно 1:1 с незначительным преобладанием продуктов алкилирования тетразола по положению 1. В случае 5-замещённых тетразолов стерически выгодное образование 2*H*-изомеров (соединения **3j**, **4l**) подтверждается тем фактом, что в случае 2*H*-изомера атом углерода тетразольного цикла, связанный с арильным заместителем, в спектрах ЯМР ^{13}C проявляется в более слабом поле в области > 160 м. д., тогда как для 1-замещённых 5-арилтетразолов значение химического сдвига этого сигнала не превышает 155 м. д. [13, 14].

Для бензотриазола также возможно образование двух изомеров – продуктов алкилирования по атомам N-1 и N-2. Спектр ЯМР ^1H позволяет однозначно установить место замещения. Ароматические протоны незамещённого бензотриазола представляют собой систему AA'XX', проявляющуюся в виде двух симметричных относительно центра мультиплетов. Несимметричное замещение по положению N-1 изменяет химические сдвиги близлежащих протонов, и спектр превращается в несимметричный мультиплет сильносвязанной четырёхспиновой системы. Замещение по положению N-2 не нарушает симметрии и, следовательно, не изменяет спектр в области ароматических протонов. В отличие от производных тетразола, рассмотренных ранее, соотношение изомерных продуктов алкилирования бензотриазола по положению 1 или 2 зависит от свойств заместителя в оксиминогруппе. Как правило, основным продуктом алкилирования 1*H*-бензотриазола является продукт 1*H*-замещения [15]. В то же время наличие стерических препятствий приводит к возрастанию доли 2*H*-изомера, поскольку атом азота N-2 пространственно более доступный. В случае 1*H*-бензотриазола и хлороксима **1c** 1*H*- и 2*H*-изомеры **4e,f** образуются в соотношении 7:3. В случае же стерически менее затруднённого димера **1a** соотношение 1*H*- и 2*H*-изомеров **2e,f** составляет уже 4:1.

В случае 1*H*-1,2,4-триазола возможно образование продуктов 1- и 4-алкилирования. В первом случае в спектре ЯМР ^1H протоны при атомах углерода триазольного фрагмента вследствие отсутствия симметрии должны проявляться в виде двух синглетов, тогда как во втором случае – в виде одного синглета. В спектре ЯМР ^1H соединения **4c** наблюдаются два синглетных сигнала при 8.03 и 8.40 м. д., что свидетельствует об образовании продукта 1-алкилирования 1*H*-1,2,4-триазола.

Образование двух изомеров возможно и в случае 4-фенилимидазола, однако из-за стерических препятствий, создаваемых фенильным заместителем,

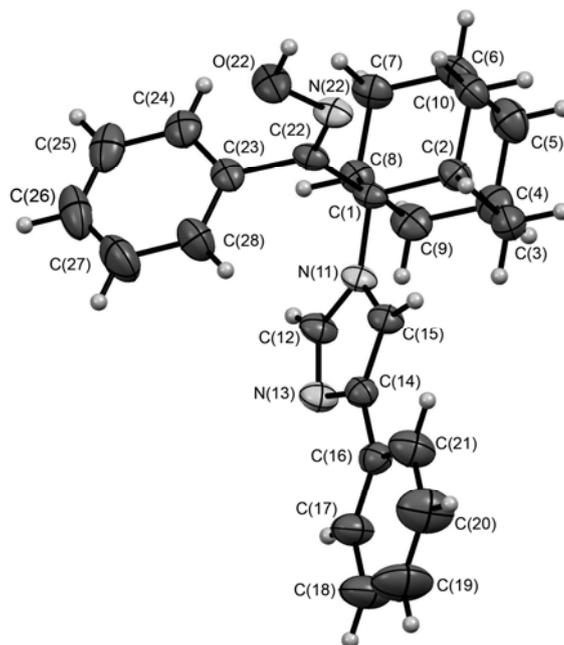


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **4d** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

образуется исключительно (*E*)-оксим фенил[2-(4-фенил-1*H*-имидазол-1-ил)-2-адамантил]метанона (**4d**). Данные рентгеноструктурного анализа однозначно это подтверждают (рис. 1), как и факт образования исключительно (*E*)-изомера оксима. Связь C=N оксиминогруппы практически перпендикулярна плоскости бензольного кольца. Фенильная группа в азольном фрагменте отклонена от плоскости имидазольного цикла на 6°.

В кристаллической решётке соединения **4d** атом азота в положении 3 имидазольного цикла и атом водорода оксиминогруппы связаны межмолекулярной водородной связью (рис. 2), длина которой типична для фрагмента O—H···N [16] и составляет 1.992 Å.

В реакциях с 4-нитро-1*H*-имидазолом и 2-(метилсульфонил)-1*H*-бенз-имидазолом получить ожидаемые продукты *N*-адамантилирования не удалось, что можно объяснить низкой нуклеофильностью данных азолов из-за наличия

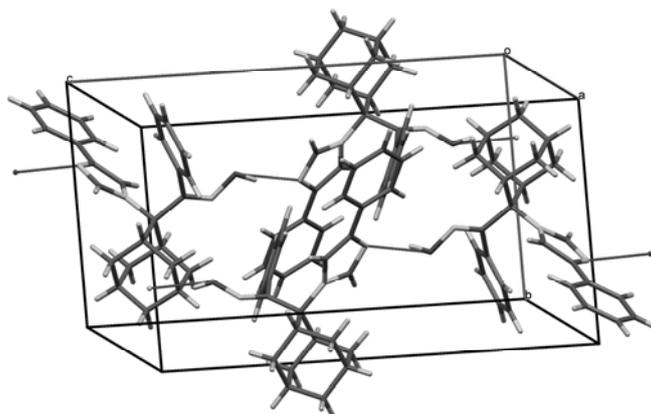


Рис. 2. Водородные связи и расположение молекул соединения **4d** в элементарной ячейке

сильных акцепторных групп. Также в реакцию с нитрозоалкенами адамантанового ряда не удалось ввести 2-этил- и 2-бензил-1*H*-бензимидазолы, что объясняется, по-видимому, значительными стерическими препятствиями, вносимыми заместителями в положении 2 гетероциклов.

В спектре ЯМР ^{13}C 2,2-дизамещённому адамантановому каркасу обычно соответствует 7 сигналов. Поскольку в большинстве случаев барьер взаимного превращения атропоизомеров невелик [17], возникает динамическая плоскость симметрии, в результате чего три пары атомов углерода в положениях 1 и 3, 4 и 9, 8 и 10 адамантанового ядра становятся эквивалентными.

Однако при увеличении стерических препятствий вращение заместителей у атома С-2 затрудняется (рис. 3), и данные пары атомов углерода становятся неэквивалентными, вследствие чего в спектре ЯМР ^{13}C атомам углерода адамантанового фрагмента будет отвечать 10 сигналов вместо 7 (соединения **3h**, **4h,m,n,p**) [17]. Кроме того, для такого типа соединений появляется возможность физического разделения стереолабильных атропоизомеров с помощью, например, энантиоселективной криогенной ВЭЖХ [17].

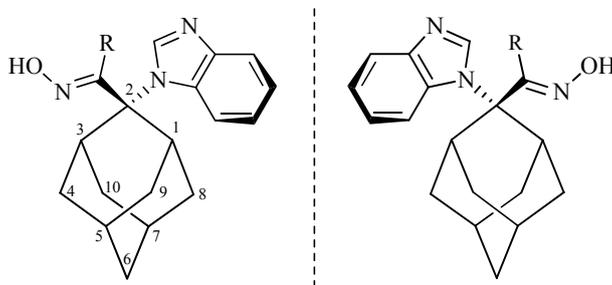


Рис. 3. Атропоизомерия оксимов 2-азолиладамантан-2-карбальдегидов на примере соединений **3h** (R = Et) и **4h** (R = Ph)

В спектрах ЯМР ^{13}C α -азолилоксимов **2–4** атомы углерода С-5 и С-7 адамантанового фрагмента резонируют в области 26.3–27.3 м. д., а сигналы атома С-6 – в интервале 37.1–38.0 м. д. Атом углерода оксиминогруппы (CR=NOH) находится в интервалах 150.8–152.3 (соединения **2**, R = H), 157.6–160.2 (для R = Et) и 154.9–159.2 м. д. (соединения **4**, R = Ph). В спектрах ЯМР ^1H азолилзамещённых оксимов **2–4** атом водорода гидроксильной группы проявляется в виде узкого синглета в области 10.66–11.51 м. д. (в растворе ДМСО- d_6). При добавлении D_2O к раствору оксимов в ДМСО- d_6 сигнал протона гидроксильной группы исчезает вследствие дейтерообмена.

Все синтезированные α -азолилоксимы **2–4** получены в виде индивидуальных геометрических изомеров, которым по аналогии с соединением **4d** была приписана (*E*)-конфигурация. Несмотря на различия использованных азолов, основное влияние на стереохимию образования оксимов оказывает объёмный адамантановый каркас, наличие которого делает (*E*)-конфигурацию энергетически более выгодной по стерическим причинам. Данный факт подтверждается также литературными данными по определению стереохимии продуктов взаимодействия α -галогензамещённых оксимов с нуклеофилами [18–20].

Синтез достаточно представительной выборки α -азолилоксимов позволяет сопоставить 1*H*-азолы по электроноакцепторным свойствам (за счёт $-I$ -эффекта и эффекта поля), основываясь на значениях химического сдвига атома углерода С-2 адамантанового каркаса. Так, в указанном ниже ряду для соединений **4a–p** акцепторные свойства азолов уменьшаются при переходе от

3,4,5-трибромпиразола к имидазолу (рис. 4). При увеличении числа аннулярных атомов азота акцепторные свойства гетероцикла возрастают. Наличие фенильной группы или конденсированного бензольного цикла также усиливает электроакцепторные свойства азолильной группы. Следует отметить, что *2H*-тетразолильная и *2H*-бензотриазолильная группы оказывают более сильное акцепторное влияние, чем соответствующие *1H*-изомеры. Наличие атомов брома, нитрильной или нитрогруппы в гетероциклическом фрагменте усиливает акцепторные свойства соответствующих азолов.

Аналогичная картина наблюдается для соединений **2a,b,d-h** и **3g-j**. Несмотря на значительные стерические затруднения, вносимые адамантовым каркасом, в целом наблюдается хорошее соответствие с опубликованными данными по влиянию свойств азольного заместителя на химические сдвиги метильных и бензильных атомов углерода в *N*-метил- и *N*-бензил-азолах [21].

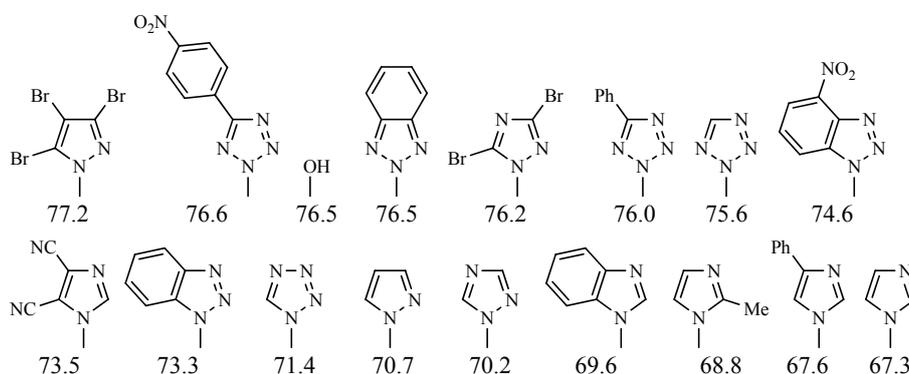
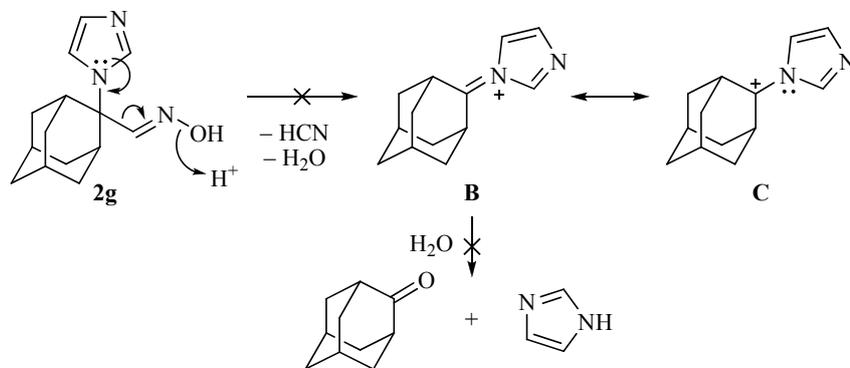


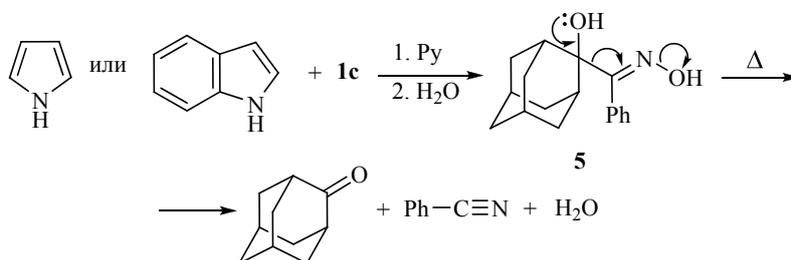
Рис. 4. Зависимость химических сдвигов (м. д.) в спектрах ЯМР ^{13}C соединений **2-4** от свойств азольного заместителя

Ранее нами было показано, что α -аминооксиды адамантанового ряда термически нестабильны и при нагревании до 120–140 °С распадаются с образованием адамантанона [22]. В то же время полученные производные азолов **2-4** плавятся без разложения, что можно объяснить невыгодностью протекания фрагментации Бекмана из-за разрушения ароматического секстета азолильного остатка. Например, в случае имидазольного производного **2g** резонансная структура **С** невыгодна так как катион дестабилизирован – *I*-эффектом атома азота. Если же предположить, что атом азота может проявлять +*M*-эффект, то полученная структура **В** будет невыгодна из-за потери ароматичности азолильного фрагмента.



В литературе описано взаимодействие пирролов и индолов с сопряжёнными нитрозоалкенами. В работах [15, 23, 24] приведены примеры алкилирования индола и пиррола по положениям 3 и 2 соответственно. Кроме того, взаимодействие нитрозоалкенов, генерируемых из α -хлороксимов, с индолами может протекать и как [4+2]-циклоприсоединение с образованием 1,2-оксазинов [25].

При попытке введения пиррола и индола в реакцию с (*E*)-1-(2-хлорадамант-2-ил)-*N*-гидрокси-1-фенилметанимином (**1c**) вместо ожидаемых продуктов реакции Михаэля был выделен после гидролитической обработки реакционной смеси (*E*)-оксим (2-гидроксиадамант-2-ил)(фенил)метанола (**5**) с выходами 61 и 55% соответственно. Данный факт объясняется, по видимому, недостаточной нуклеофильностью гетероциклов и стерическими затруднениями, вносимыми адамантановым каркасом. Следует также отметить, что полученный гидроксиоксим **5** в расплаве подобно аминоксимам подвергается фрагментации Бекмана с образованием адамантанона.



Таким образом, нами разработан эффективный метод получения азолил-замещённых мостиковых производных адамантана на основе аддитивных реакций сопряжённых нитрозоалкенов с азолами. При этом стерическое влияние адамантанового каркаса в значительной степени определяет региоселективность присоединения по Михаэлю.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C (400 и 100 МГц соответственно) зарегистрированы на спектрометре JEOL JNM-ECX400 в DMSO-d_6 , внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе Euro Vector EA-3000. Температуры плавления определены капиллярным методом на приборе ПТП-М. Для колоночной хроматографии использован силикагель, фракция 0.025–0.040 мм (Merck). Тонкослойная хроматография проведена на пластинах Silufol UV-254, проявление в УФ свете и парах иода. Исходные соединения **1a–c** получены нитрозохлорированием 2-алкилиденаадамантанов [22].

Получение α -азолил-оксимов 2–4 (общая методика). К суспензии 2.5 ммоль нитрозохлорида **1a–c** в 10 мл пиридина добавляют при перемешивании 3 ммоль азола и нагревают смесь при кипячении в течение 5 мин. При этом наблюдается полное растворение исходных соединений. Затем реакционную смесь выливают в 100 мл воды, выпавший осадок фильтруют, промывают водой, сушат на воздухе и перекристаллизовывают из метанола.

(*E*)-Оксим 2-(1*H*-тетразол-1-ил)адамантан-2-карбальдегида (2a**)**. Выход 46%. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 167–170 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3356, 3098, 2940, 2866, 1458, 1096, 976, 964, 752, 683. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.49 (2H, д, $J = 13.8$, H Ad); 1.67–1.71 (5H, м, H Ad); 1.83–1.88 (3H, м, H Ad); 2.06 (2H, д, $J = 12.8$, H Ad); 2.93 (2H, уш. с, H Ad); 7.70 (1H, с, CH=N); 9.64 (1H, с, H азол); 11.19 (1H, с, OH).

Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.3 и 26.8 (CH-5,7); 32.3; 33.1; 33.5; 37.4 (6-CH₂); 67.9 (C-2); 143.5 (C азол); 150.9 (CH=N). Найдено, %: C 58.30; H 6.98; N 28.39. C₁₂H₁₇N₅O. Вычислено, %: C 58.28; H 6.93; N 28.32.

(E)-Оксим 2-(2H-тетразол-2-ил)адамантан-2-карбальдегида (2b). Выход 40%. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 134–135 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3229, 3102, 2943, 2862, 1454, 1292, 1138, 968, 756. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.50 (2H, д, $J = 13.8$, H Ad); 1.67–1.71 (5H, м, H Ad); 1.84–1.89 (3H, м, H Ad); 2.05 (2H, д, $J = 12.8$, H Ad); 3.07 (2H, уш. с, H Ad); 7.59 (1H, с, CH=N); 8.99 (1H, с, H азол); 11.21 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.3 и 26.8 (5,7-CH); 32.7; 33.3; 33.6; 37.4 (6-CH₂); 72.1 (C-2); 150.2 (CH=N); 153.3 (C азол). Найдено, %: C 58.33; H 6.87; N 28.27. C₁₂H₁₇N₅O. Вычислено, %: C 58.28; H 6.93; N 28.32.

(E)-Оксим 2-(4-фенил-1H-имидазол-1-ил)адамантан-2-карбальдегида (2d). Выход 46%. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 132–134 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3200–2500 (OH), 1489, 1450, 1223, 1169, 1065, 953, 879, 825, 744, 694. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.63–1.81 (9H, м, H Ad); 1.87 (1H, уш. с, H Ad); 2.01 (2H, д, $J = 12.6$, H Ad); 2.80 (2H, уш. с, H Ad); 7.15 (1H, т, $J = 7.6$, H-4 Ph); 7.30 (2H, т, $J = 7.7$, H-3,5 Ph); 7.45 (1H, с, CH=N); 7.75–7.77 (3H, м, H-2,6 Ph, H азол); 7.82 (1H, с, H азол); 10.95 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.5 и 26.9 (5,7-CH); 32.5; 32.8; 33.5; 37.5 (6-CH₂); 64.0 (C-2); 113.5; 124.7; 126.7; 128.9; 135.1; 136.3; 140.9; 152.3 (CH=N). Найдено, %: C 74.73; H 7.16; N 13.13. C₂₀H₂₃N₃O. Вычислено, %: C 74.74; H 7.21; N 13.07.

(E)-Оксим 2-(1H-бензотриазол-1-ил)адамантан-2-карбальдегида (2e). Выход 65%. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 213–215 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3450–3250 (OH), 2901, 2859, 1450, 1285, 1099, 945, 752. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.70–1.74 (7H, м, H Ad); 1.87–1.92 (3H, м, H Ad); 2.14 (2H, д, $J = 12.8$, H Ad); 3.33 (2H, с, H Ad); 7.37 (1H, д. д. д, $J = 8.2$, $J = 6.9$, $J = 0.9$, H азол); 7.48 (1H, д. д. д, $J = 8.7$, $J = 6.9$, $J = 0.9$, H азол); 7.65 (1H, с, CH=N); 7.88 (1H, д, $J = 8.7$, H азол); 8.04 (1H, д, $J = 8.2$, H азол); 11.05 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.6 и 26.9 (5,7-CH); 32.9 (2CH₂); 33.2 (1,3-CH); 33.8 (2CH₂); 37.5 (6-CH₂); 70.1 (C-2); 113.4 (CH); 120.0 (CH); 124.3 (CH); 127.9 (CH); 132.5 (C); 146.5 (C); 150.9 (CH=N). Найдено, %: C 68.91; H 6.85; N 18.82. C₁₇H₂₀N₄O. Вычислено, %: C 68.89; H 6.80; N 18.90.

(E)-Оксим 2-(2H-бензотриазол-2-ил)адамантан-2-карбальдегида (2f). Выход 18%. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 195–197 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3302, 2916, 2859, 1454, 1285, 1250, 964, 752. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.66–1.72 (7H, м, H Ad); 1.88–1.92 (3H, м, H Ad); 2.11 (2H, д, $J = 12.8$, H Ad); 3.26 (2H, с, H Ad); 7.42 (2H, д. д, $J = 6.6$, $J = 3.0$, H-5,6 азол); 7.53 (1H, с, CH=N); 7.94 (2H, д. д, $J = 6.6$, $J = 3.0$, H-4,7 азол); 11.10 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.4 и 26.9 (5,7-CH); 33.1 (2CH₂); 33.5 (1,3-CH); 33.7 (2CH₂); 37.5 (6-CH₂); 73.1 (C-2); 118.7 (2CH); 127.0 (2CH); 143.9 (C); 150.8 (CH=N). Найдено, %: C 68.93; H 6.75; N 18.83. C₁₇H₂₀N₄O. Вычислено, %: C 68.89; H 6.80; N 18.90.

(E)-Оксим 2-(1H-имидазол-1-ил)адамантан-2-карбальдегида (2g). Выход 94%. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 183–185 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3400–2500 (OH), 1489, 1474, 1456, 1221, 1209, 1099, 1065, 955, 922, 818, 754, 741, 667. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.60–1.67 (7H, м, H Ad); 1.77 (2H, д, $J = 12.8$, H Ad); 1.88 (1H, уш. с, H Ad); 1.98 (2H, д, $J = 12.8$, H Ad); 2.74 (2H, уш. с, H Ad); 6.90 (1H, с) и 7.22 (1H, с, H-4,5 азол); 7.37 (1H, с, CH=N); 7.77 (1H, с, H-2 азол); 10.94 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.4 и 26.9 (5,7-CH); 32.4; 32.8; 33.5; 37.5 (6-CH₂); 63.7 (C-2); 116.9; 128.8; 135.6; 152.3 (CH=N). Найдено, %: C 68.49; H 7.79; N 17.07. C₁₄H₁₉N₃O. Вычислено, %: C 68.54; H 7.81; N 17.13.

(E)-Оксим 2-(1H-бензимидазол-1-ил)адамантан-2-карбальдегида (2h). Выход 67%. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 230–231 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3400–3000 (OH), 2935, 2893, 2862, 1497, 1454, 1277, 1242, 1211, 1026, 957, 748. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.64–1.75 (7H, м, H Ad); 1.82–1.89 (3H, м, H Ad); 2.09 (2H, д, $J = 12.4$, H Ad); 3.13 (2H, уш. с, H Ad); 7.12–7.18 (2H, м, H-5,6 азол); 7.55 (1H, с, CH=N); 7.60–7.64

(1H, м) и 7.68–7.71 (1H, м, Н-4,7 азол); 8.37 (1H, с, Н-2 азол); 10.94 (1H, с, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.6 и 26.8 (5,7-СН); 32.6; 33.8; 37.4 (6-СН₂); 66.3 (С-2); 114.2; 120.2; 122.0; 122.8; 133.3; 143.6; 144.9; 151.0 (СН=N). Найдено, %: С 73.24; Н 7.12; N 14.17. С₁₈H₂₁N₃O. Вычислено, %: С 73.19; Н 7.17; N 14.23.

(E)-Оксим 1-[2-(1H-имидазол-1-ил)-2-адамантил]пропан-1-она (3g). Выход 90%. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 232–233 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3300–2700 (ОН), 1516, 1493, 1454, 1435, 1220, 1111, 1068, 968, 922, 833, 802, 733, 675. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.50 (3H, т, $J = 7.3$, СН₃); 1.61–1.73 (9H, м, Н Ad); 1.82 (1H, уш. с, Н Ad); 2.01–2.09 (4H, м, СН₂, Н Ad); 2.91 (2H, уш. с, Н Ad); 6.86 (1H, с) и 7.18 (1H, с, Н-4,5 азол); 7.79 (1H, с, Н-2 азол); 10.80 (1H, с, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 10.5 (СН₃СН₂); 17.0 (СН₃СН₂); 26.3 и 27.1 (5,7-СН); 31.9; 32.9; 34.1; 37.7 (6-СН₂); 67.3 (С-2); 117.5; 128.5; 136.3; 160.2 (С=N). Найдено, %: С 70.25; Н 8.44; N 15.29. С₁₆H₂₃N₃O. Вычислено, %: С 70.30; Н 8.48; N 15.37.

(E)-Оксим 1-[2-(1H-бензимидазол-1-ил)-2-адамантил]пропан-1-она (3h). Выход 59%. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 244–246 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3500–2700 (ОН), 2908, 2854, 1612, 1477, 1454, 1304, 1273, 1238, 1196, 1072, 1007, 968, 937, 837, 802, 779, 744. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.35 (3H, т, $J = 7.3$, СН₃); 1.29 (1H, д, $J = 12.8$, Н Ad); 1.59 (1H, д, $J = 12.8$, Н Ad); 1.66–2.14 (11H, м, СН₂, Н Ad); 2.49 (1H, д, $J = 11.9$, Н Ad); 3.14 (1H, уш. с, Н Ad); 3.50 (1H, уш. с, Н Ad); 7.10–7.15 (2H, м, Н азол); 7.59–7.65 (2H, м, Н азол); 8.48 (1H, с, Н-2 азол); 10.91 (1H, с, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 10.4 (СН₃СН₂); 17.0 (СН₃СН₂); 26.5 и 27.0 (5,7-СН); 31.1 (СН); 31.9 (СН); 32.7 (СН₂); 33.3 (СН₂); 34.1 (СН₂); 34.6 (СН₂); 37.6 (6-СН₂); 69.9 (С-2); 114.3 (СН азол); 120.2 (СН азол); 121.9 (СН азол); 122.8 (СН азол); 133.2 (С азол); 144.3 (2-СН азол); 144.7 (С азол); 157.9 (С=N). Найдено, %: С 74.23; Н 7.83; N 13.07. С₂₀H₂₅N₃O. Вычислено, %: С 74.27; Н 7.79; N 12.99.

(E)-Оксим 1-[2-(1H-пиразол-1-ил)-2-адамантил]пропан-1-она (3i). Выход 81%. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 149–151 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3400–3100 (ОН), 3043, 2916, 2852, 1450, 1423, 1393, 1242, 1099, 1057, 1007, 957, 906, 845, 795, 756, 633. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.48 (3H, т, $J = 7.3$, СН₃); 1.57–1.73 (9H, м, Н Ad); 1.82 (1H, уш. с, Н Ad); 2.01–2.07 (4H, м, СН₂, Н Ad); 3.03 (2H, уш. с, Н Ad); 6.25 (1H, д, $J = 2.3$, $J = 1.4$, Н-4 азол); 7.42 (1H, д, $J = 1.4$, Н азол); 7.76 (1H, д, $J = 2.3$, Н азол); 10.66 (1H, с, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 10.1 (СН₃СН₂); 17.0 (СН₃СН₂); 26.5 и 27.3 (5,7-СН); 32.0; 33.2; 34.2; 37.9 (6-СН₂); 70.1 (С-2); 106.0; 128.5; 138.2; 160.2 (С=N). Найдено, %: С 70.24; Н 8.54; N 15.42. С₁₆H₂₃N₃O. Вычислено, %: С 70.30; Н 8.48; N 15.37.

(E)-Оксим 1-[2-(5-фенил-2H-тетразол-2-ил)-2-адамантил]пропан-1-она (3j). Выход 69%. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 189–190 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3300–3100 (ОН), 3067, 2908, 2866, 1462, 1450, 1369, 1285, 1200, 1076, 968, 941, 852, 802, 733, 690. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.55 (3H, т, $J = 7.3$, СН₃); 1.59–1.88 (10H, м, Н Ad); 2.09–2.16 (4H, м, СН₂, Н Ad); 3.29 (2H, уш. с, Н Ad); 7.48–7.57 (3H, м, Н-3,4,5 Ph); 8.00–8.05 (2H, м, Н-2,6 Ph); 11.23 (1H, с, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 10.4 (СН₃СН₂); 17.0 (СН₃СН₂); 26.3 и 27.0 (5,7-СН); 32.4; 33.1; 34.0; 37.6 (6-СН₂); 76.2 (С-2); 126.9; 127.4; 129.8; 131.1; 157.6 (С=N); 164.0 (С-5 азол). Найдено, %: С 68.26; Н 7.11; N 20.02. С₂₀H₂₅N₅O. Вычислено, %: С 68.35; Н 7.17; N 19.93.

(E)-Оксим [2-(1H-тетразол-1-ил)-2-адамантил](фенил)метанона (4a). Выход 38%. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 195–197 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3217, 3105, 2912, 2870, 1454, 988, 972, 837, 714. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.45 (2H, д, $J = 12.8$, Н Ad); 1.66–1.70 (5H, м, Н Ad); 1.82 (2H, д, $J = 12.8$, Н Ad); 1.95 (1H, уш. с, Н Ad); 2.29 (2H, д, $J = 12.8$, Н Ad); 2.99 (2H, уш. с, Н Ad); 6.43–6.45 (2H, м, Н-2,6 Ph); 7.26–7.30 (3H, м, Н-3,4,5 Ph); 9.51 (1H, с, Н азол); 11.32 (1H, с, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.3 и 26.9 (5,7-СН); 32.5; 32.8; 33.8; 37.5 (6-СН₂); 71.4 (С-2); 128.0 (2СН Ph); 128.6 (2СН Ph); 128.9 (СН Ph); 131.4 (С Ph); 144.2 (СН азол); 156.2 (С=N). Найдено, %: С 66.91; Н 6.51; N 21.60. С₁₈H₂₁N₅O. Вычислено, %: С 66.85; Н 6.55; N 21.66.

(E)-Оксим [2-(2H-тетразол-2-ил)-2-адамантил](фенил)метанона (4b). Выход 43%. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 203–204 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3267, 2920, 2866, 1454, 1439, 1285, 984, 714, 698. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.49 (2H, д, $J = 12.8$, H Ad); 1.66–1.69 (5H, м, H Ad); 1.82 (2H, д, $J = 12.8$, H Ad); 1.95 (1H, уш. с, H Ad); 2.29 (2H, д, $J = 12.8$, H Ad); 3.08 (2H, уш. с, H Ad); 6.41–6.44 (2H, м, H-2,6 Ph); 7.21–7.27 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 9.03 (1H, с, H азол); 11.34 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.3 и 26.9 (5,7-CH); 32.8; 33.1; 33.9; 37.6 (6-CH₂); 75.6 (C-2); 128.0 (2CH Ph); 128.4 (2CH Ph); 128.8 (CH Ph); 131.6 (C Ph); 153.3 (CH азол); 155.4 (C=N). Найдено, %: C 66.79; H 6.53; N 21.60. C₁₈H₂₁N₅O. Вычислено, %: C 66.85; H 6.55; N 21.66.

(E)-Оксим [2-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)-2-адамантил](фенил)метанона (4c). Выход 67%. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 243–245 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3300–3100 (OH), 3055, 3032, 2908, 2862, 1508, 1450, 1275, 1192, 1146, 1122, 1011, 984, 970, 941, 876, 849, 837, 760, 717, 702, 679. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.56–1.71 (7H, м, H Ad); 1.75 (2H, д, $J = 12.8$, H Ad); 1.92 (1H, уш. с, H Ad); 2.27 (2H, д, $J = 12.8$, H Ad); 2.87 (2H, уш. с, H Ad); 6.46 (2H, д, $J = 6.8$, $J = 1.8$, H-2,6); 7.21–7.28 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 8.03 (1H, с, H азол); 8.40 (1H, с, H азол); 11.04 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.5 и 27.1 (5,7-CH); 32.1; 33.0; 34.0; 37.7 (6-CH₂); 70.2 (C-2); 128.1; 128.3; 128.6; 132.1; 144.7; 151.3; 156.9 (C=N). Найдено, %: C 70.84; H 6.94; N 17.30. C₁₉H₂₂N₄O. Вычислено, %: C 70.78; H 6.88; N 17.38.

(E)-Оксим фенил[2-(4-фенил-1H-имидазол-1-ил)-2-адамантил]метанона (4d). Выход 89%. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 245–247 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3400–3100 (OH), 3055, 2916, 2851, 1609, 1489, 1443, 1223, 1180, 1169, 1064, 980, 960, 937, 906, 829, 802, 760, 737, 717, 690. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.61–1.79 (9H, м, H Ad); 1.94 (1H, уш. с, H Ad); 2.31 (2H, д, $J = 10.6$, H Ad); 2.71 (2H, уш. с, H Ad); 6.45 (2H, уш. с, H-2,6 Ph); 7.14–7.26 (4H, м, H Ph); 7.32 (2H, д, $J = 7.8$, $J = 7.4$, H Ph); 7.52 (1H, д, $J = 0.9$, H азол); 7.65 (1H, д, $J = 0.9$, H азол); 7.78 (2H, д, $J = 8.3$, $J = 1.4$, H Ph); 11.01 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.5 и 27.1 (5,7-CH); 32.3; 32.9; 34.1; 37.7 (6-CH₂); 67.6 (C-2); 113.9; 124.9; 126.8; 128.1; 128.4; 128.6; 129.0; 132.2; 135.0; 137.5; 140.7; 158.0 (C=N). Найдено, %: C 78.50; H 6.82; N 10.50. C₂₆H₂₇N₃O. Вычислено, %: C 78.56; H 6.85; N 10.57.

(E)-Оксим 2-[(1H-1,2,3-бензотриазол-1-ил)-2-адамантил](фенил)метанона (4e). Выход 63%. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 243–244 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3400–3100 (OH), 3055, 2908, 2862, 1585, 1474, 1450, 1281, 1219, 1169, 1138, 1103, 1007, 980, 968, 833, 768, 744, 714, 698. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.65–1.70 (7H, м, H Ad); 1.85 (2H, д, $J = 12.8$, H Ad); 1.98 (1H, уш. с, H Ad); 2.39 (2H, уш. с, H Ad); 3.26 (2H, уш. с, H Ad); 6.14 (2H, уш. с, H-2,6 Ph); 7.11 (2H, т, $J = 7.8$, H-3,5 Ph); 7.16–7.21 (1H, м, H-4 Ph); 7.40 (1H, д, д, $J = 8.3$, $J = 6.9$, $J = 0.9$) и 7.47 (1H, д, д, $J = 8.3$, $J = 6.9$, $J = 0.9$, H-5,6 азол); 7.85 (1H, д, $J = 8.3$) и 8.09 (1H, д, $J = 8.3$, H-4,7 азол); 11.21 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.6 и 27.1 (5,7-CH); 32.4; 33.2; 34.3; 37.7 (6-CH₂); 73.3 (C-2); 113.6; 120.2; 124.5; 127.8; 127.9; 128.2; 128.6; 131.8; 132.5 (C азол); 146.5 (C азол); 155.3 (C=N). Найдено, %: C 74.21; H 6.45; N 14.97. C₂₃H₂₄N₄O. Вычислено, %: C 74.17; H 6.49; N 15.04.

(E)-Оксим 2-[(2H-1,2,3-бензотриазол-2-ил)-2-адамантил](фенил)метанона (4f). Выход 27%. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 218–220 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3400–3100 (OH), 3059, 2901, 2854, 1562, 1443, 1315, 1292, 1242, 1099, 984, 964, 945, 868, 841, 748, 717, 694. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.60–1.68 (7H, м, H Ad); 1.81 (2H, д, $J = 12.8$, H Ad); 1.94 (1H, уш. с, H Ad); 2.31 (2H, д, $J = 13.3$, H Ad); 3.25 (2H, уш. с, H Ad); 6.40 (2H, д, $J = 6.9$, H-2,6 Ph); 7.12–7.22 (3H, м, H-3,4,5); 7.41 (2H, д, $J = 6.4$, $J = 3.2$, H азол); 7.92 (2H, д, $J = 6.4$, $J = 3.2$, H азол); 11.20 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.3 и 27.0 (5,7-CH); 33.1; 33.5; 34.3; 37.7 (6-CH₂); 76.5 (C-2); 118.7 (2CH азол); 127.1 (2CH азол); 128.1; 128.2; 128.6; 132.1; 143.7 (2C азол); 156.1 (C=N). Найдено, %: C 74.15; H 6.53; N 14.95. C₂₃H₂₄N₄O. Вычислено, %: C 74.17; H 6.49; N 15.04.

(E)-Оксим [2-(1H-имидазол-1-ил)-2-адамантил](фенил)метанона (4g). Выход 93%. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 245–246 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3155, 3055, 2924,

2859, 2681, 1492, 1223, 1088, 1065, 991, 825, 718. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.58–1.77 (9H, м, H Ad); 1.93 (1H, уш. с, H Ad); 2.30 (2H, д, $J = 12.4$, H Ad); 2.64 (2H, уш. с, H Ad); 6.33 (2H, уш. с, H-2,6 Ph); 6.94 (1H, с, H азол); 7.12 (1H, с, H азол); 7.20–7.27 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.48 (1H, с, H-2 азол); 10.97 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.5 и 27.1 (5,7-CH); 32.4; 32.8; 34.1; 37.7 (6-CH₂); 67.3 (C-2); 117.7; 128.0; 128.3; 128.5; 128.8; 132.2; 137.0; 158.1 (C=N). Найдено, %: C 74.66; H 7.17; N 13.09. C₂₀H₂₃N₃O. Вычислено, %: C 74.74; H 7.21; N 13.07.

(E)-Оксим [2-(1H-бензимидазол-1-ил)-2-адамантил](фенил)метано́на (4h). Выход 55%. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 292–293 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3200–2500 (OH), 1493, 1481, 1454, 1277, 1238, 1204, 984, 964, 941, 906, 864, 833, 764, 748, 714, 698. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.29 (1H, д, $J = 12.4$, H Ad); 1.62–1.70 (5H, м, H Ad); 1.83 (2H, д, $J = 12.4$, H Ad); 1.97 (1H, уш. с, H Ad); 2.09 (1H, д, $J = 12.8$, H Ad); 2.19 (1H, д, $J = 12.4$, H Ad); 2.45 (1H, уш. с, H Ad); 2.67 (1H, д, $J = 12.4$, H Ad); 3.61 (1H, уш. с, H Ad); 6.15 (2H, уш. с, H-2,6 Ph); 7.14–7.23 (5H, м, H-3,4,5 Ph, H-5,6 азол); 7.69 (1H, д, $J = 7.4$) и 7.74 (1H, д, $J = 7.4$, H-4,7 азол); 8.02 (1H, с, H-2 азол); 11.04 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.6 и 27.0 (5,7-CH); 31.4; 32.2; 32.6; 33.4; 34.1; 34.6; 37.6 (6-CH₂); 69.6 (C-2); 114.5; 120.4; 122.2; 122.9; 127.6; 128.4; 128.6; 132.1; 133.1; 144.7; 150.1; 155.3 (C=N). Найдено, %: C 77.54; H 6.71; N 11.41. C₂₄H₂₅N₃O. Вычислено, %: C 77.60; H 6.78; N 11.31.

(E)-Оксим 2-[(1H-пиразол-1-ил)-2-адамантил](фенил)метано́на (4i). Выход 86%. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 202–204 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3350–3100 (OH), 3047, 2905, 2866, 1450, 1396, 1238, 1092, 1049, 976, 957, 833, 802, 748, 714, 690. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.63–1.87 (9H, м, H Ad); 2.01 (1H, уш. с, H Ad); 2.42 (2H, д, $J = 12.8$, H Ad); 2.93 (2H, уш. с, H Ad); 6.24 (1H, д, $J = 2.3$, $J = 1.8$, H-4 азол); 6.55 (2H, д, $J = 6.4$, H-2,6 Ph); 7.22–7.29 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.35 (1H, д, $J = 2.3$, H азол); 7.58 (1H, д, $J = 1.8$, H азол); 8.51 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.7 и 27.3 (5,7-CH); 32.5; 33.1; 34.3; 38.0 (6-CH₂); 70.7 (C-2); 105.2; 127.9; 127.9; 128.4; 129.1; 131.1; 138.8; 159.2 (C=N). Найдено, %: C 74.83; H 7.19; N 13.01. C₂₀H₂₃N₃O. Вычислено, %: C 74.74; H 7.21; N 13.07.

(E)-Оксим фенил[2-(5-фенил-2H-тетразол-2-ил)-2-адамантил]метано́на (4j). Выход 73%. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 205–209 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3450–3150 (OH), 2912, 2866, 1528, 1466, 1450, 1184, 1099, 1076, 976, 964, 941, 852, 833, 764, 733, 710, 698. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.59–1.71 (7H, м, H Ad); 1.83 (2H, д, $J = 12.8$, H Ad); 1.95 (1H, уш. с, H Ad); 2.31 (2H, д, $J = 12.4$, H Ad); 3.13 (2H, уш. с, H Ad); 6.52–6.54 (2H, м, H-2,6 Ph); 7.22–7.27 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.50–7.55 (3H, м, H-3',4',5' Ph); 7.98–8.03 (2H, м, H-2',6' Ph); 11.40 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.3 и 26.9 (5,7-CH); 32.8; 33.1; 33.9; 37.6 (6-CH₂); 76.0 (C-2); 127.0; 127.5; 128.1; 128.4; 128.8; 129.8; 131.2; 131.6; 155.4 (C=N); 164.1 (C-5 азол). Найдено, %: C 72.10; H 6.26; N 17.49. C₂₄H₂₅N₅O. Вычислено, %: C 72.16; H 6.31; N 17.53.

(E)-Оксим [2-(3,5-дибром-1H-1,2,4-триазол-1-ил)-2-адамантил](фенил)метано́на (4k). Выход 55%. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 163–165 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3291, 3260 (OH), 2901, 2959, 1443, 1265, 961, 937, 717, 698. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.60–2.00 (10H, м, H Ad); 2.22 (1H, уш. с, H Ad); 2.46 (1H, уш. с, H Ad); 2.79 (1H, уш. с, H Ad); 3.62 (1H, уш. с, H Ad); 6.45 (2H, д, $J = 6.8$, H-2,6 Ph); 7.24–7.28 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 11.27 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.5 и 26.6 (5,7-CH); 31.0 (уш. с); 32.7 (уш. с); 33.4 (уш. с); 34.4 (уш. с); 37.5 (6-CH₂); 76.2 (C-2); 127.6; 128.6; 128.8; 129.9; 131.8; 139.0; 154.9 (C=N). Найдено, %: C 47.59; H 4.15; N 11.75. C₁₉H₂₀Br₂N₄O. Вычислено, %: C 47.52; H 4.20; N 11.67.

(E)-Оксим {2-[5-(4-нитрофенил)-2H-тетразол-2-ил]-2-адамантил}(фенил)метано́на (4l). Выход 45%. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 225–227 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3400–3100 (OH), 2915, 2858, 1605, 1523, 1516, 1458, 1423, 1342, 1288, 1107, 1026, 968, 941, 856, 837, 737, 710, 698. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.60 (2H, д, $J = 12.8$, H Ad); 1.68–1.74 (5H, м, H Ad); 1.85 (2H, д, $J = 12.4$, H Ad); 1.97 (1H, уш. с, H Ad); 2.32 (2H, д, $J = 12.4$,

H Ad); 3.15 (2H, уш. с, H Ad); 6.54 (2H, д. д, $J = 7.3, J = 1.4$, H-2,6 Ph); 7.24–7.27 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 8.27 (2H, д, $J = 9.2$, H Ar); 8.38 (2H, д, $J = 9.2$, H Ar); 11.43 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.3 и 26.9 (5,7-CH); 32.9; 33.1; 33.9; 37.6 (6-CH₂); 76.6 (C-2); 125.2; 128.1; 128.3; 128.5; 128.9; 131.5; 133.2; 149.1; 155.3 (C=N); 162.6 (C азол). Найдено, %: C 64.93; H 5.37; N 18.88. C₂₄H₂₄N₆O₃. Вычислено, %: C 64.85; H 5.44; N 18.91.

1-{2-[(E)-Гидроксиимино](фенил)метил}-2-адамантил}-1H-имидазол-4,5-дикарбонитрил (4m). Выход 43%. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 200–202 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3400–3100 (OH), 3059, 2947, 2916, 2885, 2245 (CN), 2230 (CN), 1474, 1454, 1304, 1242, 1211, 1153, 991, 964, 833, 764, 714, 687. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.55–1.89 (10H, м, H Ad); 1.95 (1H, уш. с, H Ad); 2.20 (1H, д, $J = 11.9$, H Ad); 2.64 (1H, уш. с, H Ad); 3.49 (1H, уш. с, H Ad); 6.44 (2H, уш. с, H-2,6 Ph); 7.28–7.34 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 8.30 (1H, с, H азол); 11.51 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.3 и 26.5 (5,7-CH); 31.7 (2C); 32.3; 32.8; 33.9; 34.4; 37.1 (6-CH₂); 73.5 (C-2); 110.1; 110.3; 112.9; 125.4; 127.9; 129.0; 129.2; 131.0; 144.6; 155.6 (C=N). Найдено, %: C 71.07; H 5.65; N 18.91. C₂₂H₂₁N₅O. Вычислено, %: C 71.14; H 5.70; N 18.85.

(E)-Оксим [2-(3,4,5-трибром-1H-пиразол-1-ил)-2-адамантил](фенил)метанона (4n). Выход 58%. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 180–182 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3400–3100 (OH), 3063, 2905, 2862, 1474, 1443, 1373, 1319, 1227, 1177, 1157, 1099, 991, 976, 964, 937, 845, 829, 802, 768, 714, 694. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.54–1.81 (9H, м, H Ad); 1.88 (1H, уш. с, H Ad); 1.98 (1H, д, $J = 11.9$, H Ad); 2.14 (1H, д, $J = 11.7$, H Ad); 2.71 (1H, уш. с, H Ad); 3.77 (1H, уш. с, H Ad); 6.39 (2H, д, $J = 6.2$, H-2,6 Ph); 7.20–7.27 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 11.16 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.6 (5,7-CH); 31.4; 32.5; 33.1; 33.7; 34.4; 34.7; 37.6 (6-CH₂); 77.2 (C-2); 102.5; 116.7; 126.9; 127.7; 128.3; 128.6; 132.1; 155.3 (C=N). Найдено, %: C 42.97; H 3.58; N 7.47. C₂₀H₂₀Br₃N₃O. Вычислено, %: C 43.04; H 3.61; N 7.53.

(E)-Оксим [2-(4-нитро-1H-1,2,3-бензотриазол-1-ил)-2-адамантил](фенил)метанона (4o). Выход 39%. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 228–230 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3400–3100 (OH), 3047, 2908, 2854, 1579, 1528 (NO₂), 1439, 1342 (NO₂), 1250, 1215, 1165, 1146, 1115, 1007, 991, 968, 910, 879, 833, 814, 798, 768, 756, 737, 717, 694. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.65–1.72 (7H, м, H Ad); 1.87 (2H, д, $J = 12.4$, H Ad); 1.98 (1H, уш. с, H Ad); 2.38 (2H, уш. с, H Ad); 3.26 (2H, уш. с, H Ad); 6.22 (2H, уш. с, H-2,6 Ph); 7.13–7.23 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.74 (1H, д. д, $J = 8.2, J = 8.0$, H-6 азол); 8.31–8.33 (2H, м, H-5,7 азол); 11.34 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.5 и 27.0 (5,7-CH); 32.6; 33.0; 34.3; 37.6 (6-CH₂); 74.6 (C-2); 120.9; 122.1; 127.8; 127.9; 128.4; 128.8; 131.4; 134.8; 138.8; 138.9; 155.2 (C=N). Найдено, %: C 66.22; H 5.50; N 16.84. C₂₃H₂₃N₅O₃. Вычислено, %: C 66.17; H 5.55; N 16.78.

(E)-Оксим [2-(2-метил-1H-имидазол-1-ил)-2-адамантил](фенил)метанона (4p). Выход 75%. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 219–221 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3001, 2920, 2743, 2600, 1940, 1879, 1802, 1489, 1450, 1408, 1234, 984, 964, 713, 698. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.51 (1H, д, $J = 12.4$, H Ad); 1.59 (1H, д, $J = 13.3$, H Ad); 1.63–1.74 (4H, м, H Ad); 1.79 (2H, д, $J = 12.8$, H Ad); 1.90 (1H, уш. с, H Ad); 1.96 (1H, д, $J = 11.4$, H Ad); 2.20 (1H, д, $J = 12.8$, H Ad); 2.24 (3H, с, CH₃); 2.38 (1H, уш. с, H Ad); 2.51 (1H, д, $J = 11.9$, H Ad); 3.16 (1H, уш. с, H Ad); 6.34 (2H, уш. с, H-2,6 Ph); 6.64 (1H, д, $J = 1.4$, H азол); 6.81 (1H, д, $J = 1.4$, H азол); 7.18–7.26 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 11.04 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 17.6 (CH₃); 26.6 и 26.8 (5,7-CH); 31.1; 32.5; 32.9; 33.4; 34.3; 34.6; 37.6 (6-CH₂); 68.8 (C-2); 120.9; 125.6; 128.0; 128.3; 128.5; 132.3; 144.7; 156.5 (C=N). Найдено, %: C 75.23; H 7.47; N 12.47. C₂₁H₂₅N₃O. Вычислено, %: C 75.19; H 7.51; N 12.53.

(E)-Оксим (2-гидрокси-2-адамантил)(фенил)метанона (5). Выход 55%. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 218–220 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3530, 3340, 3059, 2924, 2859, 1639, 1416, 1354, 1011, 972, 895, 772, 706. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.36 (2H, д, $J = 12.2$, H Ad); 1.51 (2H, д, $J = 12.2$, H Ad); 1.57 (2H, уш. с, H Ad); 1.68 (1H, уш. с, H Ad); 1.74 (1H, уш. с, H Ad); 1.89 (4H, уш. с, H Ad); 2.13–2.21 (2H, м, H Ad); 5.01 (1H, с, OH); 7.23–7.35 (5H, м, H Ph); 10.55 (1H, с, NOH). Спектр ЯМР ^{13}C ,

δ , м. д.: 27.3 (5,7-CH); 32.7; 34.5; 34.6; 38.0 (6-CH₂); 76.5 (C-2); 127.7; 127.8; 129.3; 133.9; 159.2 (CH=N). Найдено, %: С 75.21; Н 7.76; N 5.09. С₁₇H₂₁NO₂. Вычислено, %: С 75.25; Н 7.80; N 5.16.

Рентгеноструктурное исследование соединения 4d проведено при температуре 295(2) К с использованием дифрактометра Stoe STADI-VARI Pilatus-100К. Кристаллы выращены из смеси растворителей СНСl₃–СН₃ОН, 1:10, медленным охлаждением насыщенного раствора. Для исследования был выбран монокристалл с линейными размерами 0.2×0.2×0.2 мм. Кристаллы (С₂₆H₂₇N₃O, *M* 397.51) принадлежат к моноклинной сингонии: *a* 13.0002(3), *b* 9.8158(2), *c* 17.2596(4) Å; β 108.977(2); *V* 2082.75(8) Å³; $d_{\text{выч}}$ 1.268 г/см³; *Z* 4; пространственная группа *P*2₁/*c*; $\mu(\text{CuK}\alpha)$ 0.610 мм⁻¹; *F*(000) 848. Сбор дифракционных данных осуществлён в пределах 5.26° ≤ θ ≤ 69.96°; сегмент сферы –15 ≤ *h* ≤ 15, –11 ≤ *k* ≤ 11, –21 ≤ *l* ≤ 13. Зарегистрировано 3928 независимых отражений, из которых 2273 с *I* > 2 σ (*I*). Структура расшифрована прямыми методами и уточнена (все атомы водорода рассчитаны исходя из геометрических соображений и уточнены по модели "наездник") полноматричным МНК в анизотропном приближении до *R*₁ 0.0547 (*wR*₂ 0.1248). Расчёты проведены с использованием комплекса программ SHELX-97 [26]. Полная кристаллографическая информация о структуре соединения **4d** и параметры уточнения депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 969718).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания на научно-исследовательскую работу № 2014/199 с использованием научного оборудования центра коллективного пользования ФГБОУ ВПО "СамГТУ" "Исследование физико-химических свойств веществ и материалов".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. L. Wanka, K. Iqbal, P. R. Schreiner, *Chem. Rev.*, **113**, 3516 (2013).
2. V. Z. Zarubaev, E. L. Golod, P. M. Anfimov, A. A. Shtro, V. V. Saraev, A. S. Gavrilov, A. V. Logvinov, O. I. Kiselev, *Bioorg. Med. Chem.*, **18**, 839 (2010).
3. О. И. Киселев, *Химиопрепараты и химиотерапия гриппа*, Ростов, Санкт-Петербург, 2012, с. 82.
4. В. А. Островский, Р. Е. Трифонов, Е. А. Попова, *Изв. АН, Сер. хим.*, 765 (2012). [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **61**, 768 (2012).]
5. Z. Wei, J. Li, N. Wang, Q. Zhang, D. Shi, K. Sun, *Tetrahedron*, **70**, 1395 (2014).
6. В. П. Литвинов, *XTC*, 12 (2002). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **38**, 9 (2002).]
7. М.-Г. А. Швехгеймер, В. П. Литвинов, *Журн. орган. химии*, **35**, 183 (1999). [*Russ. J. Org. Chem.*, **35**, 165 (1999).]
8. Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин, О. А. Панюшкина, *Журн. орган. химии*, **45**, 1736 (2009). [*Russ. J. Org. Chem.*, **45**, 1732 (2009).]
9. A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 361 (1991).
10. M. C. Perry, X. Cui, M. T. Powell, D.-R. Hou, J. H. Reibenspies, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 113 (2003).
11. A. Könnicke, S. Behrendt, E. Lippmann, *J. Prakt. Chem.*, **319**, 408 (1977).
12. Ю. В. Григорьев, П. Н. Гапоник, Г. И. Колдобский, *Журн. орган. химии*, **37**, 1740 (2001). [*Russ. J. Org. Chem.*, **37**, 1670 (2001).]
13. R. N. Butler, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, A. R. Katritzky, C. W. Rees (Eds.), Pergamon Press, Oxford, 1984, vol. 5, p. 791.
14. П. А. Алешунин, У. Н. Дмитриева, В. А. Островский, *Журн. орган. химии*, **47**, 1846 (2011). [*Russ. J. Org. Chem.*, **47**, 1882 (2011).]
15. С. Н. Бизяев, А. В. Ткачев, *Изв. АН, Сер. хим.*, 587 (2012). [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **61**, 589 (2012).]

16. W. C. Hamilton, J. A. Ibers, *Hydrogen Bonding in Solids*, W. A. Benjamin, New York, 1968, p.110.
17. D. Casarini, C. Coluccini, L. Lunazzi, A. Mazzanti, R. Rompietti, *J. Org. Chem.*, **69**, 5746 (2004).
18. И. М. Ляпкало, С. Л. Иоффе, *Успехи химии*, **67**, 523 (1998). [*Russ. Chem. Rev.*, **67**, 467 (1998).]
19. J. H. Smith, J. H. Heidema, E. T. Kaiser, J. B. Wetherington, J. W. Moncrief, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 9274 (1972).
20. J. A. Witek, S. M. Weinreb, *Org. Lett.*, **13**, 1258 (2011).
21. M. Begtrup, J. Elguero, R. Faure, P. Camps, C. Estopá, D. Ilavský, A. Fruchier, C. Marzin, J. de Mendoza, *Magn. Reson. Chem.*, **26**, 134 (1988).
22. П. Е. Красников, Дис. канд. хим. наук, Самара, 2013.
23. E. Guimaraes, A. Lemos, M. Lopes, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **182**, 2149 (2007).
24. S. Lopes, A. Lemos, T. Melo, *Tetrahedron Lett.*, **51**, 6756 (2010).
25. Y. Zhang, D. Stephens, G. Hernandez, R. Mendoza, O. V. Larionov, *Chem.–Eur. J.*, **18**, 16612 (2012).
26. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, **A64**, 112 (2008).

¹ Самарский государственный технический университет,
ул. Молодогвардейская, 244, Самара 443100, Россия
e-mail: krasnikovpe@gmail.com

Поступило 2.04.2014