

УДК 547.518

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА С ДИМЕТИЛТРИСУЛЬФИДОМ

¹Бутов Г.М., ¹Иванкина О.М., ²Мохов В.М., ³Иванов В.А.

¹Волжский политехнический институт (филиал) Волгоградского государственного технического университета;

²Волгоградский государственный технический университет;

³ОАО «Волжский Оргсинтез», Волжский, e-mail: ivankin63@mail.ru

В статье рассмотрены реакции 1,3-дегидроадамантина, относящегося к напряженным мостиковым [3.3.1] пропелланам, с диметилтрисульфидом. Установлено, что при взаимодействии образуются 1,3-бис(метилтио)адамантин, 1-(метилдитио)-3-(метилтио)адамантин и 1,3-бис(метилдитио)адамантин в соотношении 1:4,5:1. Структуры полученных соединений подтверждены методами хромато-масс-спектрометрии и ЯМР¹Н-спектроскопии. Выход целевого 1-(метилдитио)-3-(метилтио)адамантина составляет 50%. Было предположено, что реакция протекает по радикальному механизму. Приведено описание эксперимента.

Ключевые слова: 1,3-дегидроадамантин, диметилтрисульфид, пропелланы

INTERACTION OF 1,3-DEHYDROADAMANTANE WITH DIMETHYLTRISULFANE

¹Butov G.M., ¹Ivankina O.M., ²Mokhov V.M., ³Ivanov V.A.

¹Volzhsy Polytechnical Institute (branch) of Volgograd State Technical University;

²Volgograd State Technical University;

³JSC «Volzhsy Orgsynthese», Volzhskiy, e-mail: ivankin63@mail.ru

Reactions 1,3-dehydroadamantane with dimethyltrisulfane are considered In article. It Is Installed that at interaction are formed 1,3-bis(methylthio)adamantane, 1-(methylthio)-3-(methylthio)adamantane and 1,3-bis(methylthio)adamantane in with-attitude 1:4,5:1. The Structures of the got combination are confirmed by methods is mass spectrum and HMR Spectrosy. Output of 1-(methylthio)-3-(methylthio)adamantane is 50%. It was expected that reaction runs on radical mechanism. The experiment is described in the article.

Keywords: 1,3-dehydroadamantane, dimethyltrisulfane, propellane

В литературе [3-7] описаны реакции некоторых пропелланов с дисульфидами: [1.1.1]пропеллана с дифенилдисульфидом [5, 7]; [4.1.1]пропеллана – 2,3-метано-2,4-дидегидроадамантина с диметилдисульфидом [2], [3.1.1]пропеллана – 2,4-метано-2,4-дидегидроадамантина [3] с диметилдисульфидом, дифенилдисульфидом и метилфенилдисульфидом, а также его диметильного аналога – 2,4-(диметилметано)-2,4-дидегидроадамантина с диметилдисульфидом [4]. В зависимости от устойчивости пропеллана реакции протекают при комнатной температуре или нагревании. Осуществлена также реакция [1.1.1]пропеллана с дифенилдисульфидом при фотохимическом иницировании [5].

Во всех случаях реакции протекали с раскрытием пропеллановой связи и образованием бис-сульфидов, в которых атомы серы связаны с инвертированными углеродными атомами пропеллана. Селективность реакции и строение конечных продуктов зависела от строения исходного дисульфида. При использовании симметричных дисульфидов с высокой селективностью (~100%) образуются симметричные бис-сульфиды [2, 5, 7]. В случае применения несимметричного дисульфида (метилфенилдисульфида) реакция протекает не селективно, об-

разуется смесь как симметричных (метил-, метил или фенил-, фенил) бис-сульфидов, так и несимметричного (метил-, фенил) бис-сульфида в соотношении 1:1:3. Образование смеси трех бис-сульфидов наблюдалось и при использовании в реакции смеси симметричных диметил- и дифенилдисульфидов [3]. Однако известно о существовании термического диспропорционирования смеси симметричных диалкилдисульфидов, приводящего к образованию несимметричных диалкилдисульфидов [6].

Указанные факты, говорят о свободно-радикальном характере реакций исследуемых пропелланов с дисульфидами [3, 5]. Генерирование свободного радикала из [3.1.1]пропеллана было доказано методом ЭПР в реакции с CCl_4 , а также по продукту его взаимодействия с *para*-бензохиноном [3, 4].

1,3-Дегидроадамантин (ДГА) – относящийся в напряженным мостиковым [3.3.1] пропелланам, является перспективным реагентом в органическом синтезе, прежде всего для введения адамантильной группы в различные субстраты в сравнительно мягких условиях в одну стадию. Публикаций, посвященных реакциям ДГА с полисульфидами, за исключением тиолов [1], практически нет. Кроме того отсутствуют сведения и о реакциях других пропелланов с

полисульфидами. В связи с этим в данной работе впервые исследовалась реакция ДГА с одним из представителей полисульфидов – диметилтрисульфидом.

Реакцию ДГА проводили в среде кипящего диэтилового эфира (ДЭЭ) при трехкрат-

ном мольном избытке диметилтрисульфида в течение 3 часов. Далее после отгонки эфира масса выдерживалась 2 часа при 60 °С.

Методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что реакция ДГА с диметилтрисульфидом протекает по схеме 1:

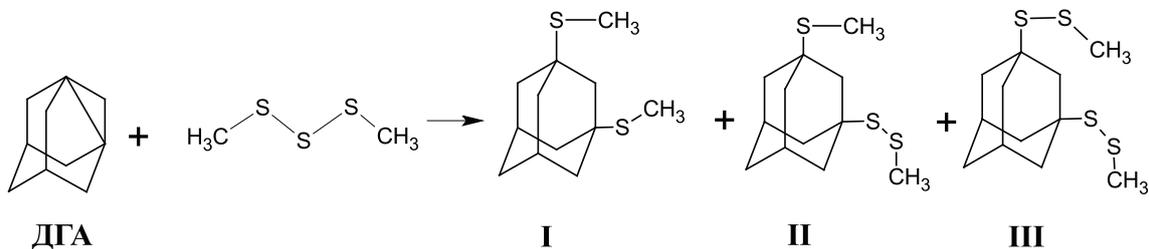


Схема 1

В результате реакции образуется смесь продуктов симметричного (**I**, **III**) и несимметричного строения (**II**) в соотношении 1:4,5:1 (**I**:**II**:**III**). Суммарный выход продуктов реакции после выделения составил 80%. Строение продуктов реакции установлено методом масс-спектрометрии и ЯМР ¹H –спектроскопии.

Масс-спектры всех продуктов имеют четко выраженные молекулярные ионы: *m/z* 228, 63% (**I**), 260, 18% (**II**) и 292 24% (**III**). Осо-

бенностью масс-спектров продуктов является отсутствие характерного для 1-замещенного адамантана молекулярного иона *m/z* 135. В тоже время в масс-спектрах присутствуют пики с массами *m/z* 133, что подтверждает строение 1,3-дизамещенных адамантанов. Наиболее интенсивными (100%) являются пики 1-замещенного адамантил-катиона, полученного после отщепления метилсульфидного- (от **I**) MeS• или метилдисульфидного MeSS• радикала (от **II** и **III**) (таблица).

Данные хроматографии и масс-спектрометрии продуктов реакции

Продукт	Время выхода, мин	Масс-спектр, <i>m/z</i> (интенсивность, %)
1,3-Ди(метилтио)-адамантан (I)	13.27	228 (M ⁺ , 63%), 213 (15%), 195, 181 ([AdSCH ₃] ⁺ , 100%), 139 (8%), 133 (26%), 125 ([AdS – C ₃ H ₆] ⁺ , 50%), 105, 91, 77, 61, 41, 27
1-Метилтио-3-метилдифтиоадамантан (II)	14.96	260 (M ⁺ , 18%), 213, 181 ([AdSCH ₃] ⁺ , 100%), 163, 133 (27%), 125 ([AdS – C ₃ H ₆] ⁺ , 34%), 108, 91, 61, 41
1,3-Ди(метилдифтио)-адамантан (III)	16.49	292 (M ⁺ , 24%), 239 (5%), 213 ([AdSSCH ₃] ⁺ , 100%), 197, 181 (6%), 165 ([AdS] ⁺ , 25%), 133 (15%), 119, 105, 91, 77, 64, 47

Таким образом, ДГА в реакции с диметилтрисульфидом ведет себя аналогично [1.1.1]-, [3.1.1]- и [4.1.1]-пропелланам. Реакция протекает с раскрытием пропеллановой связи с образованием 1,3-дизамещенных производных адамантана. Выход основного продукта реакции **II** составляет более 50%. Данная реакция открывает путь к синтезу труднодоступных серосодержащих несимметричных 1,3-дизамещенных производных адамантана, в которых присутствуют как сульфидные, так и дисульфидные группы, а атомы серы связаны с узловыми углеродными атомами. При этом продукты получают за одну стадию. Синтез подобных структур методами комбинаторной химии трудоемок и многостадийен. Заслуживает внимание также образование побочного 1,3-бис(метилдифтио)адамантана (**III**), содержащего термически лабильные дисульфидные группы.

Образование побочных продуктов **I** и **III** можно объяснить с позиций радикального механизма реакции (схема 2).

Учитывая, что ДГА термически устойчив в условиях реакции (35-60 °С), а трисульфидная связь нет, можно предположить первоначальный гомолиз связи S-S трисульфида с образованием двух типов радикалов: MeS• и MeSS•. Эти радикалы атакуют пропеллановую связь ДГА. При этом образуются также два типа 1-адамантильных радикалов, содержащих в 3-ем положении метилсульфидную (**a**) или метилдисульфидную группы (**b**). Полученные радикалы в дальнейшем рекомбинируют с оставшимися тиольными радикалами с образованием продукта **II**. Однако, по-видимому, часть тиольных MeS• и дитиольных MeSS• радикалов выходит из клетчатого растворителя и рекомбинирует с 1-адамантильными радикалами **a**, **b** приводя к образованию симметричных продуктов **I** и **III**.

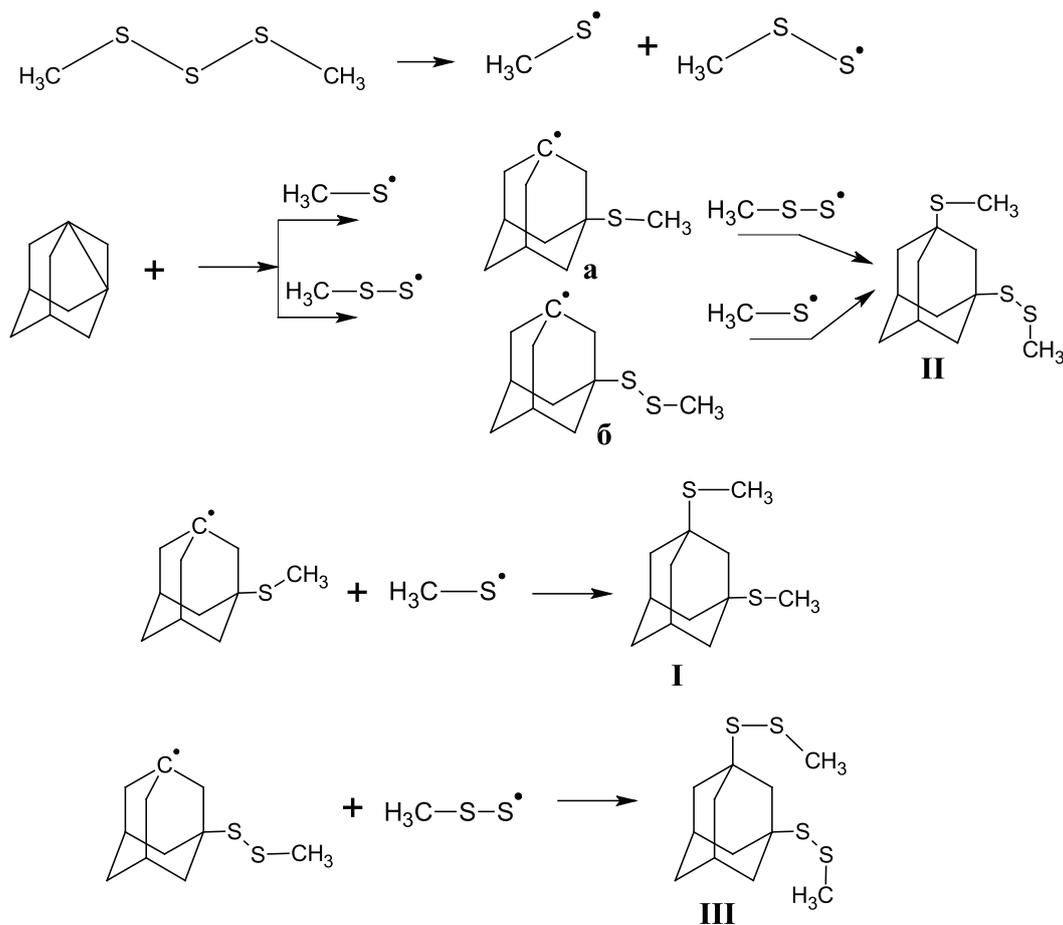


Схема 2

Экспериментальная часть

Для реакции использовали реактивный диметилтрисульфид, CAS [3658-80-8].

В круглодонную колбу на 50 мл, снабженную обратным холодильником, прилили раствор 1,51 г (0,012 моль) диметилтрисульфида в 25 мл ДЭЭ, к которому добавили раствор 0,536 г (0,004 моль) ДГА в 10 мл ДЭЭ. Массу нагревали до температуры кипения растворителя и выдерживали 3 часа. Далее растворитель отогнали, а реакционную массу еще выдерживали при 60 °С в течение 2 часов. Затем под вакуумом отгоняли исходный трисульфид и смесь продуктов реакции, идущих одной фракцией. Суммарный выход продуктов составил 80%.

Хромато-масс-спектрометрию проводили на приборе HEWLETT-PACKARD GC 5890 SERIES IL/MSD 5972 SERIES,

ионизирующее напряжение 70 эВ. Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе «Varian Mercury-300 (рабочая частота 300 МГц.) Растворитель – четыреххлористый углерод, внутренний стандарт – ГМДС.

Список литературы

1. Но Б.И., Бутов Г.М., Мохов. // ЖОрХ. – 1999. – Т. 35, № 1. – С. 154-155.
2. Majerski Z., Zuanic M. // J. Am. Chem. Soc. – 1987. – №109. – P. 3496-3498.
3. Majerski K.M., Majerski Z., Rakvin B., and Vekslis Z. // J. Org. Chem. – 1989. – №54. – P. 545-548.
4. Majerski K.M., Cvitas D.C., and Veljkovic J. // J. Org. Chem. – 1994. – №59. – P. 2374-2380.
5. McGarry P.F., Johnston L.J., and Scaiano J.C. // J. Org. Chem. – 1989. – №54. – P. 6133-6135.
6. Nelander B. and Sunner S. // J. Am. Chem. Soc. – 1972. – №94 (10). – P. 3576-3577.
7. Wiberg, K. B.; Waddell, S. T.; Laidig, K. // Tetrahedron Lett. – 1986. – №27 (14). – P. 1553-1556.