

DOI: 10.15643/swipc-2024-19

Медь-катализируемая конденсация адамantan-2-она с 1,2-диолами как эффективный подход к получению практически важных адамантансодержащих кеталей

И. Р. Рамазанов*, Л. И. Галлямова, А. Р. Байгузина

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141.

*Email: ilfir.ramazanov@gmail.com

Адамантилсодержащие кетали широко используются в органической химии. Имеется значительная потребность в разработке эффективных процессов конденсации кетонов. Установили, что CuBr_2 в качестве катализатора проявляет высокую активность в конденсации адамантилсодержащих кетонов. Перспективность разработанного нами метода конденсации продемонстрирована на примере синтеза этилен- и пропиленкетала адамантан-2-она, которые широко используются при производстве различной косметики (для ароматизации зубной пасты, ополаскивателя для полости рта, шампуней, гелей, мыла).

Ключевые слова: конденсация кетонов, Cu-содержащие катализаторы, кислородсодержащие соединения

Циклические кетали адамантан-2-она имеют хорошие ароматы и используются при производстве различной косметики, шампуней, гелей, мыла, ароматизации зубной пасты, ополаскивателя для полости рта [1].

Множество различных лекарственных препаратов имеют в своем составе гетероциклический фрагмент. Они довольно часто обладают интересными биологическими свойствами за счет содержания в своем цикле кислорода, азота или серы, что является важным аспектом в продвижении медицинской химии. Нам известно из литературы, что *O*-, *N*- и *S*-содержащие гетероциклические соединения обладают широким спектром биологической активности [2-4].

Известно, что содержащие адамантильный фрагмент циклические кетали получают конденсацией адамантан-2-она с 1,2-диолами в присутствии различных катализаторов.

Известны различные способы получения кеталей конденсацией адамантан-2-она с 1,2-диолами в присутствии 12-вольфрамокремниевой кислоты ($H_4[SiW_{12}O_{40}](H-SiW_{12})$) (схема 1), *п*-толуолсульфоновой кислоты (схема 2), *N*-гидроксibenзолсульфонамида (кислота Пилоти) и триэтиламина (схема 3) [1, 5-6].

Схема 1

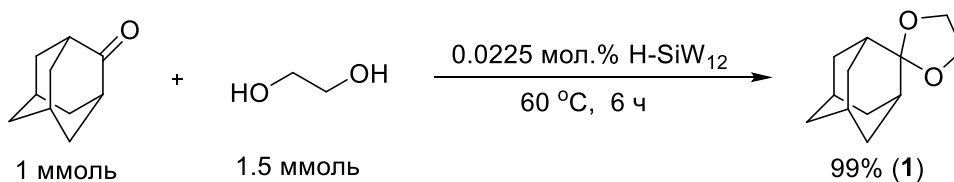


Схема 2

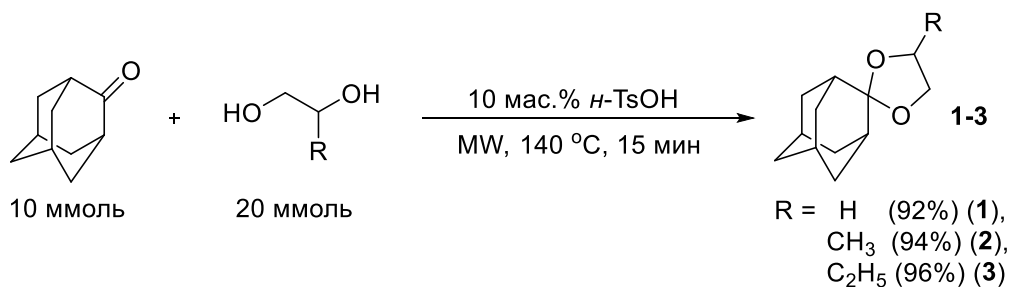
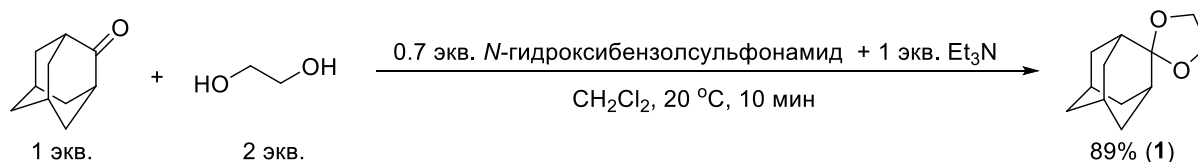


Схема 3



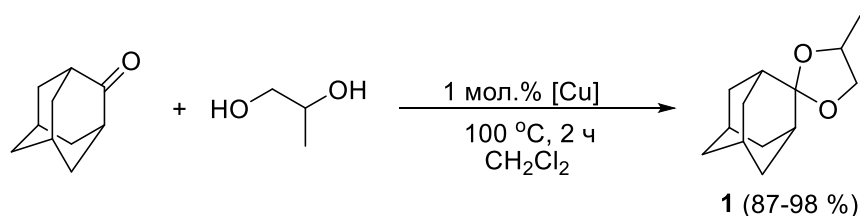
Однако, эти методы получения циклических соединений путём конденсации, требуют использования в качестве катализатора агрессивных и коррозионно-активных кислот (*п*-толуолсульфокислоты, 12-вольфрамокремниевой кислоты и бензолсульфогидроксамовой кислоты) в условиях высокой температуры и большой продолжительности реакции.

В связи с этим существует потребность в разработке более эффективных и экологически безопасных методов конденсации кетонов.

Мы предлагаем новый экологически чистый и эффективный способ получения циклических кеталей с использованием Си-содержащих катализаторов путем снижения температуры и упрощение технологии синтеза циклических кеталей, а также уменьшения количества выбросов.

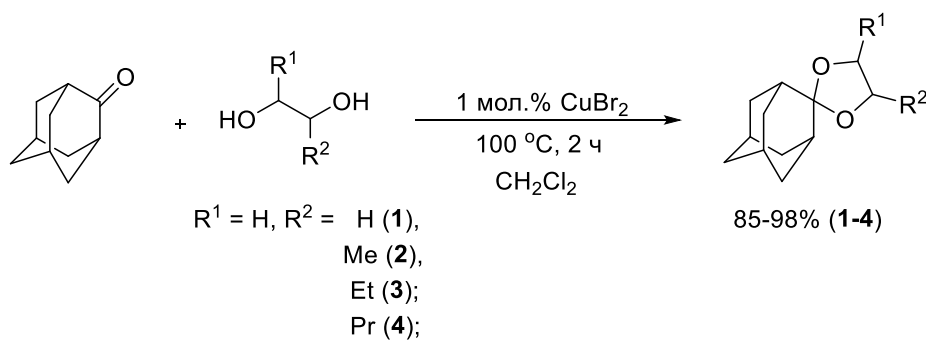
В данной работе на примере взаимодействия адамантан-2-она с 1,2-пропандиолом мы определили, что синтез адамантилсодержащих кеталей конденсацией кетонов (адамантан-2-он) с 1,2-диолами можно осуществить в присутствии Cu-содержащих катализаторов (схема 4). Наилучшие результаты нами были получены в присутствии CuBr_2 (98 %), $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Cu}\cdot 1/2\text{C}_6\text{H}_6$ (96 %), $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (87 %).

Схема 4



Адамантилсодержащие кетали нами получены на примере взаимодействия адамантан-2-она с 1,2-этандиолом, 1,2-пропандиолом, 1,2-бутандиолом, 1,2-пентандиолом в присутствии катализатора CuBr_2 (схема 5). Синтез проходит при 100 °C в среде CH_2Cl_2 в течение 2 ч (мольные соотношения $[\text{CuBr}_2]: [\text{кетон}]: [\text{диол}] = 1:100:100-200$). Продуктами конденсации адамантан-2-она с 1,2-диолами являются адамантилсодержащие циклические кетали **1-4**, выход которых составляет 85-98%.

Схема 5



Строение полученных адамантилсодержащих циклических кеталей **1-4** доказано методами ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, HRMS, а также сравнением с известными образцами и литературными данными [1, 7].

Таким образом, нами было установлено, что CuBr_2 является хорошим катализатором конденсации адамантилсодержащих кетонов в среде CH_2Cl_2 .

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2022-0076).

Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН.

Литература

1. Genta M. T., Villa C., Mariani E., Longobardi M., Loupy A. Green chemistry procedure for the synthesis of cyclic ketals from 2-adamantanone as potential cosmetic odourants // *Inter. J. Cosmet. Sci.* 2002. Vol. 24, № 5. P. 257-262.
2. Chassaing S., Bénétteau V., Pale P. Green catalysts based on zeolites for heterocycle synthesis // *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 2018. Vol. 10. P. 35-39.
3. Sarmah B., Srivastava R. Sustainable catalytic process with a high eco-scale score for the synthesis of five-, six-, and seven-membered heterocyclic compounds using nanocrystalline zeolites // *Asian J. Org. Chem.* 2017. Vol. 6, № 7. P. 873-889.
4. Goswami M., Dutta A., Paul P., Nongkhlaw R. Recent developments on catalyst-free, visible-light-triggered synthesis of heterocyclic scaffolds and their mechanistic study // *Chem. Select.* 2021. Vol. 6, № 36. P. 9684-9700.
5. Zhao S., Jia Y., Song Y. F. Acetalization of aldehydes and ketones over $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ and $H_4[SiW_{12}O_{40}]/SiO_2$ // *Catal. Sci. Technol.* 2014. Vol. 4, № 8. P. 2618-2625.
6. Hassner A., Bandi C. R., Panchgalle S. A Mild, Room-Temperature Protection of Ketones and Aldehydes as 1,3-Dioxolanes under Basic Conditions // *Synlett.* 2013. Vol. 24, № 09. P. 1164-1164.
7. Vinković V., Mlinarić-Majerski K., Marinić, Ž. Evidence for remote hyperconjugation through the long range deuterium isotope effects on carbon-13 chemical shifts // *Tetrahedron Lett.* 1992. Vol. 33. P. 7441-7444.

Copper-catalyzed condensation of adamantan-2-one with 1,2-diols as an efficient approach to the preparation of practically important adamantane-containing ketals

I. R. Ramazanov*, L. I. Gallyamova, A. R. Bayguzina

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

*Email: ilfir.ramazanov@gmail.com

Adamantane ketals are widely used in organic chemistry. There is a significant need to develop effective ketone condensation processes. It was established that CuBr_2 as a catalyst exhibits high activity in the condensation of adamantyl-containing ketones. The prospects of the condensation method developed by us are demonstrated by the example of the synthesis of adamantanone ethylene ketal and adamantanone propylene ketal, which are widely used in the production of various cosmetics (for flavoring toothpaste, mouthwash, shampoos, gels, soaps).

Keywords: ketone condensation, copper-containing catalysts, oxygen-containing compounds