

## ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ $\beta$ -КЕТОЭФИРОВ В РЯДУ ГОМОАДАМАНТАНА

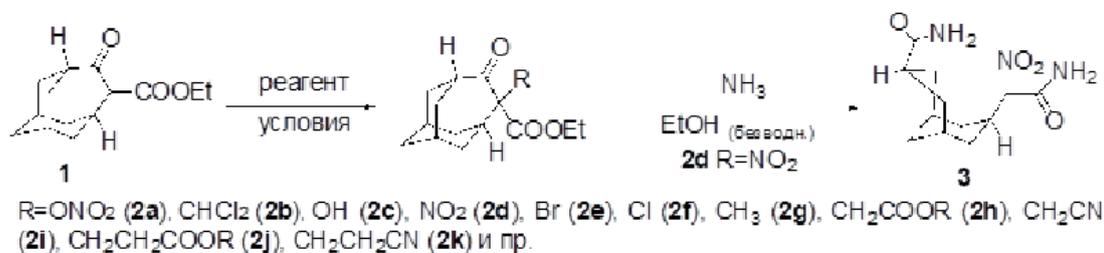
Ткаченко И.М., Манькова П.А., Головин Е.В., Климошкин Ю.Н.

*<sup>a</sup>Самарский государственный технический университет,  
443010, Самара, Молодогвардейская, 244, e-mail: orgchem@samgtu.ru.*

В целях получения производных гомоадамантана по положениям 4 и 5 каркаса удобно использовать  $\alpha$ -замещенные гомоадамантан-4-оны в качестве исходных соединений. Одним из таких субстратов является этил 5-оксогомоадамантил-4-карбоксилат (1).

Наличие фрагмента  $\beta$ -кетоефира в структуре 1 подразумевает возможность его легкой и селективной  $\alpha$ -функционализации и дальнейшей модификации с возможностью последующих гидролиза и декарбоксилирования.

Принимая во внимание ряд особенностей химического поведения 1, была синтезирована серия 4-R-5-оксогомоадамантил-4-карбоксилатов (2a-k) реакциями 1 с алкилгалогенидами, акцепторами Михаэля, и другими электрофильными агентами. Особо следует отметить превращения эфира 1 в условиях нитрозирования, реакциях с дихлоркарбеном, и надкислотами с образованием, соответственно,  $\alpha$ -нитрокси (2a),  $\alpha$ -дихлорметил (2b), и  $\alpha$ -гидроксипроизводных (2c).



Еще более интересным являются продукты нуклеофильного расщепления  $\alpha$ -R-кетоефиров типа 1, но осуществить подобного рода превращения как на  $\alpha$ -R производных (2a-k), так и на самом 1 не удавалось. Классический метод кислотного расщепления ведет только к продуктам отщепления сложноэфирной группы. Однако, при проведении реакции  $\beta$ -кетоефира - этил 4-нитро-5-оксогомоадамантил-4-карбоксилата (2d) в спиртовом растворе аммиака наблюдается образование продукта бицикло[3.3.1]нонановой структуры 3 в эндо,эндо-конфигурации.

### Литература

I. Tkachenko I.M., Rybakov V.B., Klimochkin Yu.N. Synthesis, 2019, 51, 06, 1482-1490.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 19-03-00973.*