

DARSTELLUNG EINIGER 4-SUBSTITUIERTER 2-THIAADAMANTANDERIVATE

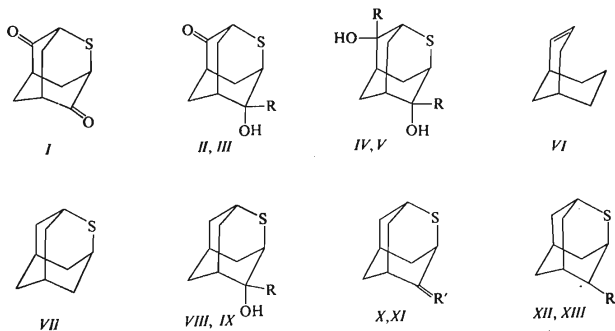
J.JANKŮ und S.LANDA

Laboratorium für synthetische Treibstoffe,
Technische Hochschule für Chemie, Prag 6

Eingegangen am 8. April 1971

In dieser Arbeit wird die Darstellung einiger 4-substituierter 2-Thiaadamantanderivate beschrieben. Als Ausgangsverbindung wurde 2-Thiaadamantan-4,8-dion angewendet. Die Grignardreaktionen bzw. die Reaktionen mit Alkylolithiumverbindungen wurden so durchgeführt, daß überwiegend nur eine Ketogruppe reagiert. Die gebildeten Reaktionsgemische wurden mit Hydrazin reduziert und die Reduktionsprodukte durch Säulenchromatographie an Silicagel getrennt. In dieser Arbeit wird außerdem noch die Darstellung von 2-Thiaadamantan-4-on beschrieben.

In der Mitteilung¹ haben wir die Darstellung einiger in 4- und 8-Stellung substituierter 2-Thiaadamantan-Derivate und -Homologe beschrieben. Nach der Analogie zum Auftreten der grundlegenden Kohlenwasserstoffe und ihrer Homologen in Erdöl dürften in schwefelhaltigen Erdölen die 2-Thiaadamantan-Homologen wahrscheinlich in größerer Menge vorhanden sein als das bloße 2-Thiaadamantan. Aus diesem Grund schien die Darstellung von einigen 2-Thiaadamantan-Homologen erforderlich. Wie in der früheren Mitteilung¹ wandten wir auch zur Synthese der 4-Alkyl-2-thiaadamantane als Ausgangsverbindung 2-Thiaadamantan-4,8-dion (I) an. Die ge-



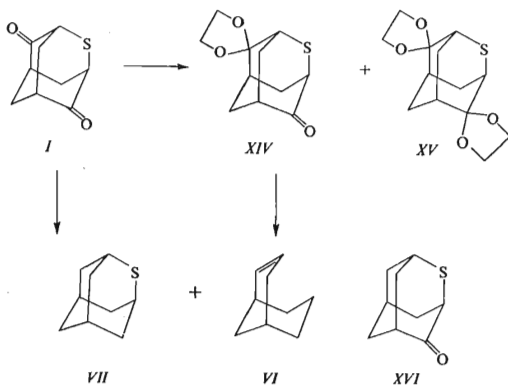
II, IV, VIII, XII, R = CH₃
III, V, IX, XIII, R = C₂H₅

X, R' = CH₂
XI, R' = CH₃CH

SCHEMA 1

wonnenen Erfahrungen bei der Darstellung von in 2,6-Stellung ungleich substituierten Adamantanderivaten² durch Reaktion an den ursprünglich gleichen funktionelle Ketogruppen zeigt, daß die Bildung der gewünschten Produkte durch die Menge des angewandten Reagents bloß wenig beeinflusst wird und man immer monotopische und ditopische Derivate neben dem unreaktierten Diketon *I* erhält.

Die Dehydratisierung der Verbindungen *VIII* und *IX* wurde mit Phthalsäureanhydrid vorgenommen und die Hydrierung der Substanzen *X* und *XI* mit Wasserstoff bei Atmosphärendruck in Gegenwart von PtO_2 ausgeführt. 2-Thiaadamantan-4-on (*XVI*) wurde durch Reaktion der Verbindung *I* mit Äthylenglykol unter Bildung der Mono- und Bis-äthylencetale *XIV* und *XV* bereitet. Durch Reduktion mit Hydrazinhydrat entstanden aus der unreaktierten Substanz *I* die Verbindungen *VI* und *VII*, und nach Ansäuern des Gemisches mit Schwefelsäure fiel neben Substanz *I* das gewünschte 2-Thiaadamantan-4-on (*XVI*) an. Das Gemisch der Substanzen *I*, *VI*, *VII* und *XVI* wurde durch Elutionschromatographie an Aluminiumoxid getrennt.



SCHEMA 2

EXPERIMENTELLER TEIL

4-Methyl-4-hydroxy-2-thiaadamantan (*VIII*)

Zur Lösung von 5,5 g (0,03 mol) Substanz *I* in 40 ml Benzol und 25 ml Äther wurde das aus 1,45 g Mg (0,06 mol) und 8,5 ml Methyljodid (0,06 mol) im Gemisch aus 30 ml Äther und 10 ml Benzol bereitete Grignardreagens zugetropft. Nach einstündigem Erhitzen unter Rückfluß und Zersetzen des Reaktionsgemisches mit 10%iger Salzsäure wurde das Produkt mit Benzol extrahiert. Es wurden 5,7 g Gemisch erhalten, das der chromatographischen Analyse nach 12% unreaktierte Verbindung *I*, 30% Diol *IV* und 58% Substanz *II* enthält. Da die Trennung dieses

Gemisches sehr schwierig ist, wurde es unmittelbar mit Hydrazin reduziert. 5 g des erhaltenen Gemisches wurden mit 120 ml Diäthylenglykol, 10 g fein zerriebenem Kaliumhydroxid und 8,4 g 80%igem Hydrazinhydrat versetzt und zwei Stunden bei 120°C unter Rückfluß gekocht. Dann wurde der bis 195°C siedende Anteil abdestilliert, das Gemisch noch 1 Stunde bei dieser Temperatur erhitzt, dann mit 250 ml Wasser verdünnt und die Produkte mit Benzol extrahiert. Es wurden 4,6 g eines Gemisches erhalten, von dem 4 g an einer 12 Stunden bei 140°C aktivierten Säule aus Silicagel (Korngröße 800–2000 µm, Gewichtsverhältnis des Gemisches zum Silicagel 1 : 30) weiter zerlegt wurden. Die mit Pentan eluierte erste Fraktion bestand aus einem Gemisch von Bicyclo[3,3,1]non-2-en (VI) und 2-Thiaadamantan (VII). Der Eindampfrückstand der mit Benzol eluierten zweiten Fraktion enthielt 90% Substanz VIII und 10% Substanz IV. Die mit Äther eluierte dritte Fraktion enthielt bloß das Diol IV.

Die zweite Fraktion wurde wiederholt an einer Silicagelsäule getrennt und so 1,45 g reine Substanz VIII vom Smp. 235,8–236,5°C erhalten. Für $C_{10}H_{16}OS$ (184,3) berechnet: 65,17% C, 8,75% H, 17,40% S; gefunden: 65,22% C, 8,64% H, 17,32% S. Molekülmasse 184.

4-Methylen-2-thiaadamantan (X)

1,45 Substanz VIII wurden mit 1,5 g Phthalanhydrid versetzt und das Gemisch 15 Minuten auf 200°C und dann noch 5 Minuten auf 240°C erhitzt. Nach Aufnahme der Produkte in Äther und Ausschütteln des Extraktes mit $NaHCO_3$ -Lösung wurde festgestellt, daß die Dehydratisierung nicht vollständig verlaufen war, weshalb sie wiederholt wurde. Nach Abtrennen der Reste des unreaktierten Alkohols VIII an einer Silicagelsäule wurden 0,8 g Substanz X erhalten; Smp. 160–160,6°C (in zugeschmolzener Kapillare). Für $C_{10}H_{14}S$ (166,3) berechnet: 72,23% C, 8,49% H, 19,28% S; gefunden: 72,12% C, 8,61% H, 19,30% S. Molekülmasse 166.

4-Methyl-2-thiaadamantan (XII)

0,55 g Substanz X wurden bei Gegenwart von 0,05 g Adams-Platinkatalysator in Ätherlösung hydriert. Während der zwanzigstündigen Hydrierung wurde die gleiche Katalysatormenge noch zweimal zugefügt. Die reine Substanz XII wurde in theoretischer Menge erhalten; Smp. 170 bis 170,8°C (in zugeschmolzener Kapillare). Für $C_{10}H_{16}S$ (168,3) berechnet: 71,36% C, 9,58% H, 19,05% S; gefunden: 71,56% C, 9,69% H, 19,00% S. 4-Methyl-2-thiaadamantan sollte in zwei Stereoisomeren auftreten, was durch Gaschromatographie an einer mit Apiezon L gefüllten Säule bestätigt wurde, wobei Trennung eintrat. Das aus den Chromatogrammen berechnete gegenseitige Mengenverhältnis der beiden Stereoisomeren betrug 22 : 78.

4-Äthyl-4-hydroxy-2-thiaadamantan (IX)

Zu 5,46 g Substanz I in 50 ml Äther und 100 ml Benzol wurden 50 ml ätherische Äthyllithiumlösung (bereitet aus 4,9 g Äthylbromid und 0,32 g Li) bei 5°C zugetropft. Nach einer halben Stunde wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser zersetzt und mit Benzol-Äther-Mischung 1 : 1 extrahiert. Es fielen 5,45 g Produktgemisch an, das mit 10 g 80%igem Hydrazinhydrat in 65 ml Diäthylenglykol und 10 g pulverisiertem KOH reduziert wurde. Die Siedetemperatur wurde mit 5 ml Methylalkohol auf 120°C eingestellt. Nach zweistündigem Erhitzen zum Sieden wurden die gebildeten Hydrazone durch 15 Minuten langes Kochen bei 190–200°C zersetzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 200 ml Wasser verdünnt und die Produkte mit Benzol-Äther-Mischung 1 : 1 extrahiert. Es wurden 2,8 g Produkte erhalten, die ähnlich wie bei der Bereitung der Substanz VIII, an einer Silicagelsäule getrennt wurden. Die Elution mit Benzol ergab 3 Fraktionen; die erste Fraktion enthält die Substanzen VI und VII, die zweite Fraktion die reine Substanz IX und die dritte Fraktion 20% Substanz V und 80% Substanz IX. Substanz IX hat den Smp. –30,5 bis

–28,5°C, Sdp. 236°C und n_D^{20} 1,5523. Für $C_{11}H_{18}OS$ (198,3) berechnet: 66,62% C, 19,15% H, 16,17% S; gefunden: 66,40% C, 9,32% H, 16,03% S. Molekülmasse 198.

4-Äthyliden-2-thiaadamantan (XI)

0,55 g Substanz *IX* wurden 1 Stunde mit 0,8 g Phthalsäureanhydrid am Rückflußkühler auf 220°C erhitzt. Nach Extraktion des Gemisches mit Äther, Ausschütteln mit $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser wurde der Äther abgedunstet und das Produkt an einer Silicagelsäule gereinigt. Aus dem Pentan-Eluat wurden 0,35 g Olefin *XI* erhalten, das, wie festgestellt wurde, aus einem Gemisch von zwei Stereoisomeren besteht, die im Verhältnis 6 : 4 vorliegen. Die Analyse der Massenspektren ergab, daß es sich nicht um Isomere mit verschiedener Stellung der Doppelbindung handelt, sondern um Isomere mit verschiedener Stellung des Alkyls gegenüber dem Schwefel. Sdp. 223°C, n_D^{20} 1,5583. Für $C_{11}H_{16}S$ (180,3) berechnet: 73,27% C, 8,94% H, 17,78% S; gefunden: 73,40% C, 8,82% H, 17,70% S. Molekülmasse 180.

4-Äthyl-2-thiaadamantan (XIII)

0,25 g Substanz *XI* wurden in Ätherlösung bei Gegenwart von 0,1 g PtO_2 10½ Stunden lang hydriert. Es wurden 0,25 g Substanz *XIII* erhalten, die aus einem Gemisch von zwei Stereoisomeren im Verhältnis 5 : 95 besteht. Sdp. 241°C, n_D^{20} 1,5434. Für $C_{11}H_{18}S$ (182,3) berechnet: 72,46% C, 9,95% H, 17,59% S; gefunden: 72,35% C, 10,02% H, 17,41% S.

2-Thiaadamantan-4-on (XVI)

5,5 g (0,03 mol) Substanz *I*, 1,9 g (0,03 mol) Äthylenglykol, 0,05 g *p*-Toluolsulfonsäure und 20 ml Benzol wurden 2 Stunden zum Sieden erhitzt und das Benzol abdestilliert. Der chromatographischen Analyse gemäß enthielt das entstandene Gemisch 33,5% unreaktierte Ausgangsverbindung *I*, 29% Verbindung *XIV* und 37,5% Verbindung *XV*. 5 g dieses Gemisches, zu dem man 30 ml Diäthylenglykol, 8 g KOH, 8 g 80%iges Hydrazinhydrat und Methanol gefügt hatte, wurde 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren der bis 195°C übergehenden Anteile wurden die Hydrazone 1 Stunde bei dieser Temperatur zersetzt. Tags darauf wurde das erstarrte Gemisch in 200 ml Wasser gelöst und mit Benzol-Äther-Mischung 1 : 1 extrahiert. Der nach Abdestillieren der Lösungsmittel anfallende Rückstand (5,3 g) wurde mit 40 ml $2N-H_2SO_4$ versetzt und 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Produkte wurden mit Benzol-Äther-Mischung 1 : 1 extrahiert und abgedunstet. Die Trennung des Eindampfrückstandes (3,55 g) erfolgte durch Säulenchromatographie an 4 Stunden bei 420°C aktiviertem Aluminiumoxid der Brockmann-Aktivität 1,5 im Verhältnis 1 : 45. Zuerst wurde mit *n*-Hexan-Benzol-Mischung 1 : 1 eluiert. Diese Fraktion enthielt bloß 2-Thiaadamantan und Bicyclo(3,3,1)non-2-en insgesamt in einer Menge von etwa 10%. Mit Benzol wurden 0,6 g reines 2-Thiaadamantan-4-on (*XVI*) eluiert. Die restliche Menge bestand aus einem Gemisch von 70% Substanz *I* und 30% Substanz *XVI*. 2-Thiaadamantan-4-on hatte den Smp. 328,6°C und sein Dinitrophenylhydrazon den Smp. 217°C. Für $C_9H_{12}OS$ (168,3) berechnet: 64,25% C, 7,19% H, 19,06% S; gefunden: 64,31% C, 7,14% H, 18,89% S.

LITERATUR

1. Landa S., Janků J.: diese Zeitschrift 34, 2014 (1969).
2. Janků J., Landa S.: diese Zeitschrift 35, 3481 (1970).

Übersetzt von M. Wichsová.