

ÜBER ADAMANTAN UND DESSEN DERIVATE XXIII.*
OXYDATION VON 2-(2-ADAMANTYL)ÄTHAN-1-OL
MIT BLEITETRAACETAT

J.BURKHARD, J.JANKŮ und S.LANDA

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

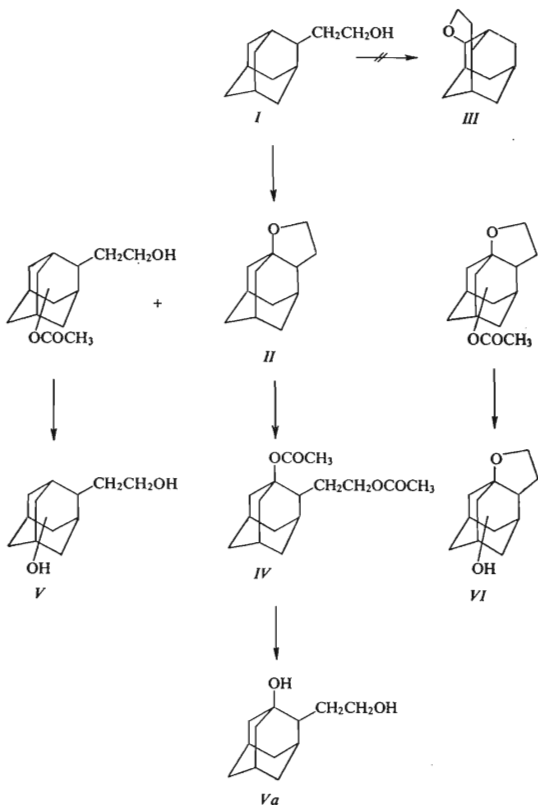
Eingegangen am 30. September 1971

Die Arbeit befaßt sich mit der Oxydation von 2-(2-Adamantyl)äthan-1-ol (*I*) mit Bleitetraacetat und mit der Identifizierung der Oxydationsprodukte. Das Hauptreaktionsprodukt ist 1,2-(Epoxyäthano)adamantan (*III*). Als Nebenprodukte treten Acetoxyderivative des Ausgangsalkohols auf, in denen die Acetoxygruppen an die tertiären Atome des Adamantanskeletts gebunden sind. In kleiner Menge entsteht auch ein Acetoxyderivat der Verbindung *III*, dessen Struktur nicht ermittelt wurde.

Bei der Oxydation von 2-(1 Adamantyl)äthan-1-ol mit Bleitetraacetat erhielten Michael und McKervery¹ als Hauptprodukt Adamantano[2,1-*b*]tetrahydrofuran [2,1-(Epoxyäthano)adamantan]. Mit der Oxydation derselben Verbindung befaßten sich auch Lunn, Podmore und Szinai^{2,3} und gelangten zu ähnlichen Ergebnissen. Bei der Oxydation von 2-(2-Adamantyl)äthan-1-ol (*I*) mit Bleitetraacetat können die beiden Verbindungen 1,2-(Epoxyäthano)adamantan (*II*) und 2,4-(Epoxyäthano)adamantan⁴ (*III*) entstehen. Die Modellbetrachtung zeigte, daß in Verbindung *II* der fünfgliedrige Ring etwas deformiert ist, während die Verbindung *III* praktisch keine Spannung aufweist. Die Oxydation der Verbindung *I* mit Bleitetraacetat ergab ein Gemisch von mehreren Substanzen, das durch Kombination der Gaschromatographie (Abb. 1) und Massenspektrometrie analysiert wurde. Das Massenspektrum der Substanz *I* enthält die höchste Masse 178, die die Molekülmasse ist. Die chromatographische Welle 2 enthält zwei Verbindungen, von denen eine der unreaktierte Ausgangsalkohol *I* ist. Die Substanzen 3 und 4 besitzen einander sehr ähnliche Spektren mit der höchsten Masse 178, die nicht die Molekülmasse ist, sondern das Fragment einer Substanz, die noch dazu eine CH₃COO-Gruppe enthält. Dieses Reaktionsgemisch wurde mit alkoholischer Kalilauge hydrolysiert. Gaschromatographisch wurde festgestellt, daß sich die Elutionszeiten der Substanz *I* und des Hauptteils der chromatographischen Welle 2 (Abb. 1) nicht veränderten, während bei den übrigen Verbindungen eine Verschiebung der Elutionszeiten eintrat. Das

* XXII. Mitteilung; Neftechim., im Druck.

Substanzgemisch nach der Hydrolyse wurde durch Elutionschromatographie an Al_2O_3 in vier Fraktionen zerlegt. Erhalten wurden die reine Verbindung 1 (Fraktion A), reines 2-(2-Adamantyl äthan-1-ol (Fraktion B) und 2-(2-Adamantyl)äthan-1-ol im Gemisch mit einer Verbindung (Fraktion C), die nach dem Massenspektrum das Hydroxyderivat der Verbindung 1 ist, wobei – gemäß der Anwesenheit der Ionen



SCHEMA 1

M-57 im Massenspektrum — die OH-Gruppe an eines der tertiären Kohlenstoffatome des Adamantanskeletts gebunden ist. Fraktion D enthielt der Gaschromatographie nach vier Stoffe, wobei mehr als 80% dieser Fraktion auf zwei chromatographische Wellen vom gleichen Massenspektrum, das der Formel *V* entsprach, entfielen. Die OH-Gruppe ist an ein tertiäres Atom des Adamantanskeletts gebunden (das Massenspektrum enthält das Bruchstück M-57, das für tertiäre Hydroxyderivate des Adamantans charakteristisch ist). Es können drei derartige Verbindungen bestehen (*Va*: das 1,2-Derivat — ein Gemisch der optischen Antipoden, *Vb*, *Vc*: zwei Isomere des 1,4-Derivats), und es ist nicht ausgeschlossen, daß zwei dieser Verbindungen die gleiche Elutionszeit aufweisen können (einen ähnlichen Fall haben wir bei den Estern der 2-Methyladamantancarboxylsäuren angetroffen^{5,6}).

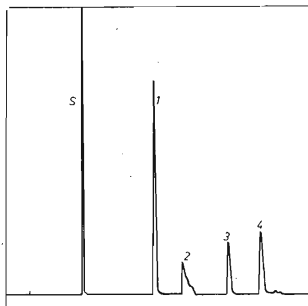


ABB. 1

Chromatogramm des nach der Oxydation der Verbindung *I* mit Bleitetraacetat erhaltenen Reaktionsgemisches

S Lösungsmittel, *1*—*4* siehe im Text.

Weder das Massen- noch das NMR-Spektrum der reinen Substanz *I* (Abb. 1) konnte bisher zwischen der Struktur *II* und *III* entscheiden. Deshalb wurde Verbindung *I* mit Acetanhydrid in Gegenwart von Borfluorid-Ätherat in das Dialkoholdiacetat übergeführt, dem auf Grund des NMR-Spektrums die Struktur *IV* zugeteilt wurde (ein einfaches Triplett bei 3,97—2 Protonen in Nachbarschaft zur CH_3COO -Gruppe). Das Diacetat wurde durch Hydrolyse in den entsprechenden Dialkohol *Va* überführt, dessen Massenspektrum mit den Massenspektren der Diole aus dem Oxydationsgemisch nach der Hydrolyse identisch war und dessen Elutionszeit mit der Elutionszeit einer dieser Verbindungen übereinstimmte. Aus obigen Ausführungen und besonders aus der Struktur des Diacetats *IV* geht eindeutig hervor, daß bei der Oxydation von 2-(2-Adamantyl)äthan-1-ol mit Bleitetraacetat als Hauptprodukt 1,2-(Epoxyäthanol)adamantan (*II*) entsteht. Die Erklärung dafür muß man im Reaktionsmechanismus^{7,8} (sechsgliedriger cyclischer Übergangszustand) suchen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Oxydation von 2-(2-Adamantyl)äthan-1-ol mit Bleitetraacetat. Die Lösung von 5,00 g (27,8 mmol) 2-(2-Adamantyl)äthan-1-ol in 150 ml Benzol wurde gerührt und mit 15,5 g (35,0 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{COO}_4\text{Pb}$ fünf Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wurde das Gemisch in kaltes Wasser gegossen, die Benzolschicht abgetrennt und die wäßrige Schicht noch zweimal ausgeäthert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser, 5%iger KHCO_3 -Lösung und wieder mit Wasser gewaschen, getrocknet und die Lösungsmittel abgedunstet. Der gelbliche ölige Rückstand (5,10 g) wurde gaschromatographisch analysiert (Gaschromatograph Chrom II, 50 m lange, mit SE-30 gefüllte Kapillarsäule, 180°C). 5,00 g des Rohproduktes wurden in 50 ml Äthanol gelöst, die Lösung mit 6,5 g KOH versetzt und das Gemisch vier Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wurde der Großteil des Äthanol abdestilliert, der abgekühlte Rückstand mit Wasser verdünnt und dreimal ausgeäthert. Es wurden 4,10 g Produkt erhalten, das an Al_2O_3 (Brockmannaktivität II, 140 g, Säulendurchmesser 12 mm) getrennt wurde. Die Substanzen wurden aufeinanderfolgend mit Benzol, Äther und Methanol eluiert. Fraktion A (Benzol) — reine Substanz I; Fraktion B (Benzol) 2-(2-Adamantyl)äthan-1-ol; Fraktion C (Äther) 2-(2-Adamantyl)äthan-1-ol + Verbindung VI; Fraktion D (Methanol) — wenigstens vier Verbindungen, wobei die beiden Hauptverbindungen (Isomere der Verbindung V) mehr als 80% dieser Fraktion ausmachen.

Spaltung der Substanz I. Zu der auf -30°C gekühlten Lösung von 0,90 g (5,06 mmol) der Substanz I in 10 ml Acetanhydrid wurden 1,5 ml BF_3 -Ätherat gefügt. Das Gemisch wurde 3 Stunden bei 20°C stehengelassen und dann auf Eis gegossen, mit 10%iger wäßriger KHCO_3 -Lösung neutralisiert und zweimal ausgeäthert. Aus dem nach Abdunsten des Äthers anfallenden Rückstand (1,25 g) wurden durch Elutionschromatographie an Al_2O_3 (95 g, Aktivität II, Benzol) 0,80 g reines Diacetat IV erhalten.

Hydrolyse des Diacetats IV. 0,45 g (1,6 mmol) Verbindung IV wurden mit 10 ml 10%iger alkoholischer Kalilauge 3 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dann wurde das Gemisch mit 10 ml Wasser verdünnt und das Äthanol mit dem Wasser bis 90°C abdestilliert. Nach dem Erkalten wurde die ausgeschiedene Substanz abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0,25 g Diol Va, Smp. (korr.) $97,6-98,8^\circ\text{C}$ (aus Benzol).

Für die Aufnahme der Massenspektren mit dem Massenspektrograph LKB 9000 und deren Interpretation danken wir RNDr. V. Kubelka und Dipl.-Ing. J. Mitera. Für die Interpretation der mit dem Gerät Tesla BS 477 aufgenommenen NMR-Spektren danken wir Dipl.-Ing. P. Trška.

LITERATUR

1. Michael A., McKervey A.: Chem. Ind. (London) 1967, 1791.
2. Lunn W. H. W., Podmore W. D., Szinai S. S.: J. Chem. Soc. C 1968, 1657.
3. Lunn W. H. W.: J. Chem. Soc. C 1970, 2124.
4. IUPAC, *Nomenclature of Organic Chemistry*, Sections A. B. u. C. Butterworths, London 1971.
5. Burkhard J., Vais J., Vodička L., Landa S.: J. Chromatog. 42, 207 (1969).
6. Vais J., Burkhard J., Landa S.: Z. Chem. 9, 268 (1969).
7. Mihailović M. Lj., Čeković Ž., Maksimović D., Jeremić D., Lorenc Lj., Mamuzić R. I.: Tetrahedron 21, 2799 (1965).
8. Mihailović M. Lj., Čeković Ž., Jeremić D.: Tetrahedron 21, 2813 (1965).

Übersetzt von M. Wichsová.