

# ÜBER ADAMANTAN UND DESSEN DERIVATE XXV.\*

## DERIVATE DER 2-ADAMANTYLMALONSÄURE

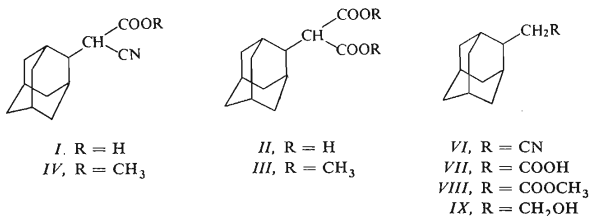
S.LANDA, J.VAIS und J.BURKHARD

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

Eingegangen am 18. Mai 1972

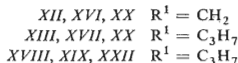
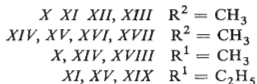
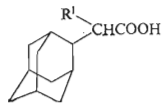
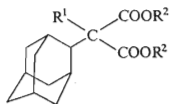
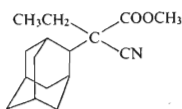
2-Adamantylcyanessigsäure liefert bei der alkalischen Hydrolyse 2-Adamantylmalonsäure. Die Veresterung mit Methanol in Gegenwart von  $H_2SO_4$  führt zu einem Gemisch von 2-Adamantylcyanessigsäure-methylester und 2-Adamantylmalonsäure-dimethylester. Die Reaktion kann man auch so führen, daß 2-Adamantylcyanessigsäure-methylester praktisch quantitativ entsteht. Die Methylester der beiden Säuren bilden mit Natriumhydrid Natriumsalze, die sich mit Alkylhalogeniden alkylieren lassen. Die Alkyl-(2-adamantyl)malonsäure-ester liefern bei der Hydrolyse die freien Säuren, die unter Bildung von  $\alpha$ -(2-Adamantyl)alkansäuren decarboxyliert werden.

In der vorangehenden Mitteilung haben wir einige Reaktionen von Derivaten der Adamantylidenmalonsäure beschrieben, u. a. die Reduktion zur 2-Adamantylcyanessigsäure<sup>1</sup>. Die vorliegende Mitteilung befaßt sich mit weiteren Reaktionen der letztgenannten Säure sowie mit Reaktionen der aus ihr gebildeten 2-Adamantylmalonsäure-Derivate (Schema 1). 2-Adamantylcyanessigsäure (I) liefert bei der alkalischen Hydrolyse quantitativ 2-Adamantylmalonsäure (II), die man in der üblichen Weise verestern kann (mit Diazomethan oder mit Methanol in Gegenwart von Mineralsäuren). Beim Erhitzen zum Schmelzpunkt erfolgt leicht Decarboxylierung unter Bildung von 2-Adamantylessigsäure (VII). Bei der Reaktion von 2-Adamantyl-



SCHEMA 1

\* XXIV. Mitteilung: diese Zeitschrift 38, 1263 (1973).



cyanessigsäure mit Methanol in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verläuft die Veresterung der Carboxylgruppe weitaus schneller als die Methanolyse der Nitrilgruppe, und die Reaktion läßt sich zu einem Zeitpunkt abbrechen, bei dem das Produkt praktisch aus dem reinen 2-Adamantylcyanessigsäure-methylester (*IV*) besteht. Bei Verlängerung der Reaktionszeit entsteht auch 2-Adamantylmalonsäure-dimethylester (*III*). Für dessen Bereitung ist es aber weniger zeitaufwendig, zuerst Säure *I* alkalisch zu hydrolysieren und erst die erhaltene 2-Adamantylmalonsäure (*II*) zu verestern. 2-Adamantylcyanessigsäure wird beim Erhitzen mit Kupferstaub zum Nitril der 2-Adamantyllessigsäure (*VI*) decarboxyliert. Dieses geht durch Kochen mit einem Gemisch aus Essigsäure und Schwefelsäure in 2-Adamantyllessigsäure (*VII*) über. Durch Reduktion der Säure *VII* mit  $\text{LiAlH}_4$  entsteht 2-(2-Adamantyl)äthan-1-ol (*IX*). Zum Unterschied von den üblichen Malonsäureestern bildet 2-Adamantylmalonsäure-ester (*III*) Alkalimetallsalze weniger leicht. Er reagiert weder mit Natrium-methylat in Methanol noch mit Methylmagnesiumjodid. Das Natriumsalz der Verbindung *III* entsteht durch Reaktion mit  $\text{NaOH}$  bei Temperaturen über  $100^\circ\text{C}$ . Das so gebildete Salz läßt sich mit Alkylhalogeniden alkylieren. In gleicher Weise wie den Malonsäureester *III* kann man auch 2-Adamantylcyanessigsäure-ester (*IV*)

TABELLE I

Diester der Alkyl-(2-adamantyl)malonsäuren und Methylester der Äthyl-(2-adamantyl)cyanessigsäure

Dimethylester der Säure	Ausbeute %	Smp., $^\circ\text{C}$	Berechnet		Gefunden	
			% C	% H	% C	% H
Methyl-(2-adamantyl)malonsäure	93	71,6—73,4	68,54	8,63	68,68	8,74
Äthyl-(2-adamantyl)malonsäure	84	81,0—82,6	69,36	8,90	69,13	8,71
Propyl-(2-adamantyl)malonsäure	92	65,3—66,9	70,10	9,15	69,99	9,01
Allyl-(2-adamantyl)malonsäure	92	48,3—49,7	70,56	8,55	70,61	8,41
Methylester der Äthyl-(2-adamantyl)cyanessigsäure	53	78,5—79,8	73,53	8,87	73,62	8,86

alkylieren. Bei dieser Reaktion erfolgt zum Teil Hydrolyse der Ausgangsverbindung, und als Nebenprodukt entsteht 2-Adamantylcyanessigsäure. Alkyl-(2-adamantyl)-malonsäure-ester werden leicht zu den betreffenden Säuren hydrolysiert, die beim Erhitzen zum Schmelzpunkt decarboxyliert werden und  $\alpha$ -(2-Adamantyl)alkansäuren liefern.

### EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Schmelzpunktsangaben sind korrigiert. Die Struktur der Verbindungen wurde massenspektrometrisch, gaschromatographisch und mittels der Elementaranalyse überprüft. Die Gaschromatographie wurde in einer 50 m langen, mit SE-30 gefüllten Kapillarsäule, je nach der Natur der analysierten Verbindungen, bei 170–200°C ausgeführt. Die Daten über die Zusammensetzung der Gemische wurden aus den Chromatogrammen berechnet und sind in Gewichtsprozenten angegeben. Die Massenspektren wurden mit dem Massenspektrometer LKB 9 000 aufgenommen.

#### 2-Adamantylmalonsäure (II)

47,1 g (215 mmol) Verbindung *I* wurden 2 Stunden mit 80 g NaOH in 500 ml Wasser gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde mit 10%iger Salzsäure angesäuert und die ausgeschiedene Fällung abgesaugt. Es wurden 50,2 g (98%) 2-Adamantylmalonsäure (II) erhalten; Smp. (aus Methanol) 169,6°C (Zers.). Für  $C_{13}H_{18}O_4$  (238,3) berechnet: 65,53% C, 7,61% H; gefunden: 65,38% C, 7,60% H.

#### 2-Adamantylmalonsäure-dimethylester (III)

Ein Gemisch von 6,0 g (25,2 mmol) Verbindung *II*, 250 ml Methanol und 15 ml konz.  $H_2SO_4$  wurden 18 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dann wurde der Großteil des Methanols abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen, mit Wasser, 5%iger Natronlauge und wieder mit Wasser gewaschen, getrocknet und der Äther abgedunstet. Das Produkt wurde im Vakuum sublimiert. Ausbeute 6,0 g (90%) 2-Adamantylmalonsäure-dimethylester (III), Smp. 81,5–82,7°C. Für  $C_{18}H_{22}O_4$  (266,3) berechnet: 67,64% C, 8,33% H; gefunden: 67,49% C, 8,30% H. Den Diester *III* kann man auch durch Reaktion einer ätherischen Lösung der Säure *II* mit ätherischen Diazomethanlösung in praktisch quantitativer Ausbeute bereiten.

#### 2-Adamantylcyanessigsäure-methylester (IV)

45 g (205 mmol) Verbindung *I* wurden in 450 ml Methanol gelöst und die Lösung mit 20 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde  $1\frac{1}{2}$  Stunden unter Rückfluß gekocht und schließlich der Großteil des Methanols abdestilliert. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser, 5%iger Natronlauge und wieder mit Wasser gewaschen und der Äther abgedunstet. Das Produkt wurde im Vakuum destilliert. Ausbeute 44,3 g (93%) 2-Adamantylcyanessigsäure-methylester, der der chromatographischen Analyse nach 3,5% 2-Adamantylmalonsäure-dimethylester enthält. Die Elutionszeit und das Massenspektrum des Produktes sind mit der Elutionszeit und dem Massenspektrum des durch Reaktion der äthanolischen Lösung der Verbindung *I* mit Diazomethan erhaltenen Produktes identisch. Sdp. 157°C/0,5 Torr, Smp. 64,3–65,5°C. Für  $C_{14}H_{19}NO_2$  (233,3) berechnet 6,01% N; gefunden 5,89% N. In einem Vergleichsversuch wurde die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches an Proben gaschromatographisch verfolgt, die in Intervallen von jeweils 5 Stunden entnommen wurden. Nach 50 Stunden enthielt das Gemisch 23% Verbindung *IV* und 77% Verbindung *III*, und bei weiterem Kochen ändert sich seine Zusammensetzung nur sehr langsam.

TABELLE II

## Alkyl-(2-adamantyl)malonsäuren

Säure	Aus- beute %	Smp., °C (Zers.)	Berechnet		Gefunden	
			% C	% H	% C	% H
Methyl-(2-adamantyl)malonsäure	91	172,2—173,1	66,64	7,99	66,60	8,07
Äthyl-(2-adamantyl)malonsäure	72	178,6—179,0	67,64	8,33	67,69	8,40
Propyl-(2-adamantyl)malonsäure	87	188,9—189,2	68,54	8,63	68,64	8,77
Allyl-(2-adamantyl)malonsäure	79	152,5—154,5	69,04	7,97	68,82	7,88

TABELLE III

 $\alpha$ -(2-Adamantyl)alkansäuren

Säure	Aus- beute %	Smp., °C	Berechnet		Gefunden	
			% C	% H	% C	% H
2-Adamantylelessigsäure	97	120,6—121,4	74,19	9,34	74,26	9,41
$\alpha$ -(2-Adamantyl)propionsäure	83	160,8—162,6	74,96	9,68	75,07	6,60
$\alpha$ -(2-Adamantyl)buttersäure	72	144,7—147,3	75,63	8,33	75,58	8,24
$\alpha$ -(2-Adamantyl)valeriansäure	88	99,3—100,7	76,22	10,24	76,04	10,31
1-(2-Adamantyl)-3-buten-1-carbonsäure	91	118,1—119,4	76,88	9,46	77,01	9,51

## Nitril der 2-Adamantylelessigsäure (VI)

0,95 g (4,3 mmol) Verbindung *I* wurden mit 1,0 g Kupferstaub vermischt, das Gemisch in der Sublimationsapparatur auf 180°C erhitzt und bei dieser Temperatur so lange gehalten, bis CO<sub>2</sub> nicht mehr entwich (etwa 10 Minuten). Das Produkt wurde dann im Vakuum sublimiert und 0,59 g (74%) 2-Adamantylelessigsäure-nitril (VI) erhalten; Smp. 38,6—39,8°C. Für C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N (175,3) berechnet: 7,99% N; gefunden: 7,87% N.

## 2-Adamantylelessigsäure und ihr Methylester (VII und VIII)

0,25 g (1,4 mmol) Verbindung *VI* wurden mit einem Gemisch von 6 ml Schwefelsäure, 9 ml Essigsäure und 2 ml Wasser 3 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit 10%iger Natronlauge extrahiert, die alkalische Lösung wieder angesäuert und ausgeäthert. Der nach Abdunsten des Äthers anfallende Rückstand wurde im Vakuum sublimiert; Ausbeute 0,19 g (68%) 2-Adamantylelessigsäure (VII), Smp. 120,6—121,4°C. Für C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (194,3) berechnet: 74,19% C, 9,34% H; gefunden: 74,26% C, 9,41% H. Verbindung *VII* (1,18 g; 6,1 mmol) wurde in gleicher Weise wie die Säuren *I* und *II* mit Diazomethan in den Methylester übergeführt; Ausbeute 1,10 g

(87%), Sdp. 147°C/10 Torr. Für  $C_{13}H_{20}O_2$  (208,3) berechnet: 74,96% C, 9,68% H; gefunden: 75,11% C, 9,72% H.

#### 2-(2-Adamantyl)äthan-1-ol (IX)

Zu einer Suspension von 1,5 g (39,5 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in abs. Äther wurde unter Rühren eine Lösung von 7,5 g (38,7 mmol) Säure VII in abs. Äther zugetropft und das Reaktionsgemisch 1 Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde vorsichtig mit Wasser und 5%iger HCl zersetzt und ausgeäthert. Der Ätherauszug wurde aufeinanderfolgend mit 5%iger Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet, der Äther abgedunstet und der Rückstand im Vakuum sublimiert. Ausbeute 6,7 g (96%) 2-(2-Adamantyl)äthan-1-ol (IX), Smp. 68,8—70,3°C (Hexan). Für  $C_{12}H_{20}O$  (180,3) berechnet: 79,95% C, 11,18% H; gefunden: 79,86% C, 11,12% H.

#### Alkylierung von Adamantylmalonsäure-dimethylester und 2-Adamantylcyanessigsäure-methylester

Die Lösung der Verbindung III (bzw. IV) in abs. Toluol wurde mit Natriumhydrid versetzt (1,1 mol NaOH pro mol Verbindung III) und das Gemisch 2 Stunden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wurde Alkylhalogenid zugefügt (2 mol pro mol Verbindung III) und das Gemisch wieder 2 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser zersetzt und ausgeäthert. Der Ätherauszug wurde getrocknet und die Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde gaschromatographisch analysiert (das Produkt enthielt in der Regel 4—6% 2-Adamantyllessigsäure-methylester) und aus Hexan umkristallisiert. Bei der Alkylierung des 2-Adamantylcyanessigsäure-methylesters wurde nach Ansäuern des Waschwassers durch Ausäthern 2-Adamantylcyanessigsäure erhalten. Die Ausbeuten und Schmelzpunkte der bereiteten, aus Hexan umkristallisierten Verbindungen sind in Tabelle I aufgeführt.

#### Alkalische Hydrolyse der substituierten 2-Adamantylmalonsäure-dimethylester

Der Ester wurde mit einem zehnfachen molaren NaOH-Überschuß in 20 ml eines Gemisches aus 20% Methanol und 80% Wasser 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, mit HCl angesäuert, die Fällung der Säure abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Die Ausbeuten und Schmelzpunkte der Säuren sind in Tabelle II aufgeführt.

#### Decarboxylierung der substituierten 2-Adamantylmalonsäuren

Die Säure wurde in der Sublimationsapparatur auf 180—200°C bis zum Aufhören der  $CO_2$ -Entwicklung erhitzt. Dann wurde das Produkt bei der gleichen Temperatur vakuumsublimiert. Die Ausbeuten und Schmelzpunkte der gewonnenen Säuren sind in Tabelle III aufgeführt.

*Für die Aufnahme und Interpretation der Massenspektren danken wir Dipl.-Ing. J. Mitera und RNDr. V. Kubelka aus der Abteilung für Massenspektrometrie, Technische Hochschule für Chemie, Prag.*

#### LITERATUR

1. Burkhard J., Vais J., Landa S.: diese Zeitschrift, im Druck.

Übersetzt von R. Wicks.