

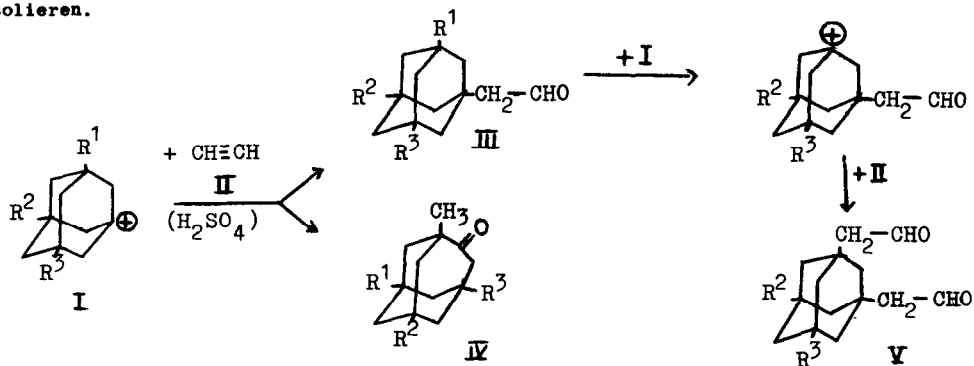
SYNTHESE VON 1-ADAMANTYL-ACETALDEHYDEN UND HOMOADAMANTAN-4-ONEN AUS ACETYLEN

K. Bott

Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG, Marl.

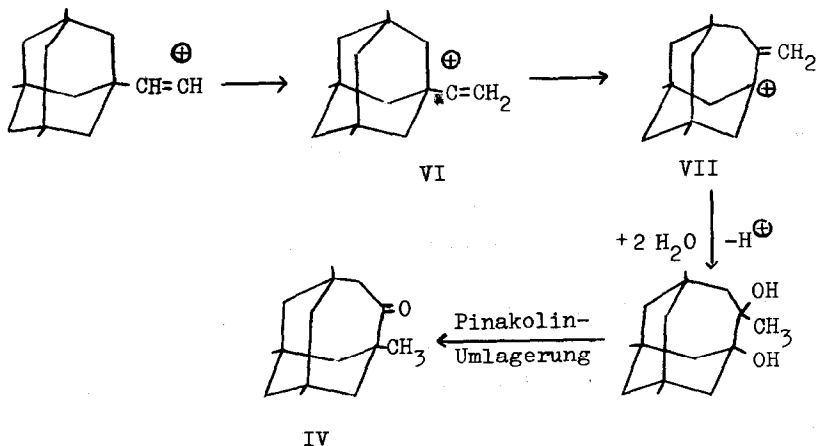
(Received in Germany 17 March 1969; received in UK for publication 2 April 1969)

Wie kürzlich berichtet wurde (1), soll 1-Brom-adamantan mit Acetylen (II) in Schwefelsäure zu 1-Adamantyl-methyl-keton (Ausbeute 40 %) reagieren, während der erwartete 1-Adamantyl-acetaldehyd nicht nachgewiesen werden konnte. Wir sehen uns deshalb zur Mitteilung eigener Ergebnisse veranlasst, nach denen sich das 1-Hydroxy-adamantan und seine Brückenkopf-Methyl-derivate in 90- bis 95-proz. Schwefelsäure mit II zu einem Gemisch von 75 % 1-Adamantyl-acetaldehyden III und 25 % Homoadamantan-4-onen IV umsetzen. Bei diesen Reaktionen, die schon zwischen 4° und 7 °C in wenigen Minuten quantitativ ablaufen, lassen sich III und IV in Gesamtausbeuten von 88 bis 94 % isolieren.



Hydroxyadamantane mit unsubstituierten Brückenkopfstellungen muss man gelöst zu der in einer Acetylenatmosphäre vorgelegten Schwefelsäure zutropfen, um einen Hydridaustausch zwischen I und III zu vermeiden, bei welchem neben dem betreffenden Adamantan vorwiegend 1.3-Adamantan-bis-acetaldehyde V gebildet werden. Die Trennung der Aldehyde III von den Ketonen IV erfolgte sowohl mittels präparativer Gaschromatographie als auch durch selektive Fällung der Aldehydsemicarbasone bei Raumtemperatur.

Während die Identifizierung der 1-Adamantyl-acetaldehyde III anhand der Oxydation zu den 1-Adamantan-essigsäuren (2) als sicher gilt, beruht die Strukturzuordnung der Homoadamantanone IV auf einer Übereinstimmung spektroskopischer Daten mit der Annahme eines Synthesablaufs über folgende Zwischenstufen:



Die Umlagerung des energiereichen Vinyl-Kations VI in das tertiäre 3-Homoadamantyl-Kation VII ist besonders begünstigt, wenn sich auch in VII die Allyl-Mesomerie aus sterischen Gründen nicht entfalten kann. Im NMR-Spektrum (CCl_4) von IVa erscheinen die Methyl-Protonen als Singulett bei $\mathcal{T} = 9.01$ und die α -Methylen-Protonen der Carbonylgruppe als Multiplett bei $\mathcal{T} = 7.46$. Letztere treten bei IVc erwartungsgemäss als Singulett ($\mathcal{T} = 7.69$) auf.

3.5.7-Trimethyl-adamantyl-(1)-acetaldehyd (IIIc) und 1.3.6.8-Tetramethyl-homoadamantan-4-on (IVc):

Man kühlt eine Lösung von 16.0 g 1-Hydroxy-3.5.7-trimethyladamantan in 600 ccm 95-proz. Schwefelsäure auf 5 °C ab und rührt diese Mischung in einer Acetylenatmosphäre bei Normaldruck. Durch die Verbindung mit einem Acetylenvorratsgefäss hält man den Druck im Reaktionskolben konstant. Nach etwa 4 bis 6 Minuten kommt die Acetylenaufnahme zum Stillstand, und es wird sofort durch Aufgießen auf gemahlenes Eis hydrolysiert. Die Destillation des in Äther aufgenommenen Reaktionsprodukts liefert 17.4 g (Sdp._{0.2} 74 - 76 °C) eines Aldehyd-Ketongemisches, das aus 73 % IIIc und 24 % IVc, entsprechend einer Gesamtausbeute von 94 %, besteht.

TABELLE: Charakterisierung der Aldehyde III und Ketone IV

Aldehyd bzw. Keton	R ¹	R ²	R ³	Fp (°C)	$\tilde{\nu}$ (CO) (cm ⁻¹)
Semicarbazon von IIIa	H	H	H	216 - 217	-
IVa Oxim von IVa	H	H	H	124 - 125 185 - 186	1688 [a] -
IIIb Semicarbazon von IIIb	H	CH ₃	CH ₃	flüssig 193 - 194	1715 -
IVb Oxim von IVb	H	CH ₃	CH ₃	flüssig [b] 171 - 172 [c]	1685 -
IIIc Semicarbazon von IIIc	CH ₃	CH ₃	CH ₃	flüssig 208 - 209	1710 -
IVc Oxim von IVc	CH ₃	CH ₃	CH ₃	37 - 38 185 - 186	1688 [a] -

[a] Rekrystallisierter Schmelzfilm.

[b] Das Keton liegt aufgrund der unterschiedlichen Brückenkopfsubstitution in Form zweier Isomere vor.

[c] Bestimmt nach verlustreicher Umkristallisation aus Äthanol.

Herrn Prof. Dr. H. Hellmann bin ich für das entgegengebrachte Interesse zu Dank verpflichtet. Für die Ausführung der Analysen danke ich Herrn Dr. L. Rohrschneider, Herrn Dr. F. Salzer und Herrn Ing. G. Peitscher.

LITERATUR:

- (1) T. Sasaki, S. Eguchi u. T. Toru, Chem. Commun. 1968, 780.
- (2) K. Bott, Chem. Ber. 101, 564 (1968).