

OXYDATION CHROMIQUE DE L'ADAMANTANONE : PREPARATION DE L'ADAMANTANE DIONE-2,6
ET DE L'ACETOXY-5 ADAMANTANONE-2

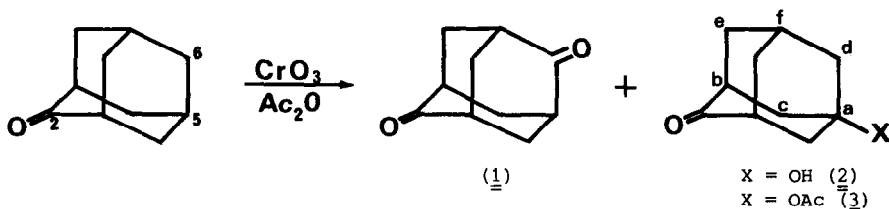
Claude MORAT⁺ et André RASSAT⁺

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Département de Recherche Fondamentale, Equipe de
Recherche Associée au C.N.R.S. n° 20, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble,
85 X, F 38041 GRENOBLE CEDEX, France.

Summary : chromic oxidation of adamantanone gives adamantane-2,6-dione (20%),
5-hydroxy adamantan-2-one (6%) and 5-acetoxy adamantan-2-one (36%).

On obtient l'adamantane dione-2,6 (1)¹ en 5 étapes à partir du formaldéhyde et du malonate de diméthyle avec un rendement total inférieur à 12%²⁻⁴. A partir de l'adamantane ou de l'adamantanone les rendements sont de 7 et 2% respectivement^{5,6}. L'oxydation chromique à froid de l'adamantane en milieu acétique⁷ donne l'adamantanol (71%) et l'adamantanone (9%) mais pas la dicétone.

L'oxydation directe de l'adamantanone par l'anhydride chromique (CrO₃) à froid en excès (6/1) dans l'anhydride acétique (Ac₂O) fournit l'adamantane dione-2,6 (1) avec 20% de rendement après purification sur colonne d'alumine.



Outre la dicétone, on élué 1'hydroxy-5 adamantanone-2 (2)⁸ (Rdt 6%) et 1'acétoxy-5 adamantanone-2 (3) (Rdt 36%).

Contrairement au mécanisme ionique qui conduit sur l'adamantane à des dérivés substitués presque exclusivement en tête de pont, le mécanisme radicalaire donne des substitutions sur les carbones méthyléniques en proportion importante⁹. Nos résultats montrent que les réactivités des positions - 6 et - 5 sont semblables (compte-tenu des répartitions statistiques). Ils sont en accord avec le mécanisme partiellement radicalaire proposé par ROCEK¹⁰ pour l'oxydation chromique des hydrocarbures.

PARTIE EXPERIMENTALE

On ajoute, pendant 1h, 15 g d'adamantanone dans 400 ml d'anhydride acétique à une solution de 60 g de Cr O₃ dans 150 ml d'anhydride acétique en refroidissant énergiquement pour éviter que la température dépasse 20°C; on laisse réagir pendant 10 jours à 20°C. On neutralise avec une solution saturée de bicarbonate de potassium, extrait le mélange en continu avec du dichlorométhane (2 x 21). On lave à l'eau la phase organique, la sèche avec du sulfate de sodium anhydre puis l'évapore à sec. On chromatographie les 12,5 g ainsi obtenus sur 3 colonnes de 400 g d'alumine WOELM (Neutre, Activité III). On élue successivement:

- 1'acétoxy-5 adamantanone-2 (3) (pentane-éther : 80-20% ; 7,5 g; F : 60°¹¹).

IR (liquide surfondu) : 2870 ; 1730 ; 1235 ; 1060 cm⁻¹. RMN ¹H (CDCl₃) : 2,64 (2H en α de CO) ; 2,40 (7H) ; 2,00 (4H + 3H de OAc) ppm. RMN ¹³C (C₆D₆) : 212,9 (CO) ; 169,4 (OAc) ; 77,5 (a) ; 47,2 (b) ; 41,3 (c) ; 40,0 (d) ; 38,0 (e) ; 30,2 (f) ; 22,0 (OAc) ppm. Micro-analyse et spectrographie de masse en accord avec la formule C₁₂H₁₆O₃.

- 1'adamantane dione-2,6 (1) (pentane-éther : 60-40% ; 3,3 g ; F : environ 325°¹², litt : 313-314°¹ ; 323°⁴ ; 308-312°⁵). RMN ¹H (CDCl₃) : 2,68 (CH₂) ; 2,35 (CH) ppm. RMN ¹³C (C₆D₆) : 211,4 (CO) ; 45,7 (CH) ; 39,5 (CH₂) ppm.

- 1'hydroxy-5 adamantanone-2 (2)⁸ (pentane-éther : 20-80% ; 1g ; F : sublimation à partir de 250°¹¹ ; litt: 319-322°⁸). RMN ¹³C (C₆D₆) : 215,0 (CO) ; 66,6 (a) ; 47,4 (b) ; 45,3 (c) ; 44,3 (d) ; 38,1 (e) ; 30,1 (f) ppm.

REFERENCES ET NOTES

- ¹ O.W. WEBSTER et L.H. SOMMER, J. Org. Chem., 29, 3103 (1964).
- ² S. LANDA et Z. KAMYCEK, Coll. Czech. Chem. Com., 24, 1320 (1959).
- ³ H. STETTER, H. HELD et A. SCHULTE-OESTRICH, Chem. Ber., 95, 1687 (1962).
- ⁴ J. JANKU^o et S. LANDA, Coll. Czech. Chem. Com., 35, 375 (1970).
- ⁵ H.W. GELUK et J.L.M.A. SCHLATMANN, Rec. Trav. Chim., 90, 516 (1971).
- ⁶ H.W. GELUK, Synthesis, 7, 374 (1972).
- ⁷ R.C. BINGHAM et P.v. R. SCHLEYER, J. Org. Chem., 36, 1198 (1971).
- ⁸ H.W. GELUK et J.L.M.A. SCHLATMANN, Tetrahedron, 24, 5369 (1968).
- ⁹ R.C. FORT, Jr. "Adamantane, the chemistry of diamond molecules". Dekker, New-York, 1976.
- ¹⁰ J. ROCEK, Tetrahedron Lett., 135 (1962).
- ¹¹ Mesuré sur platine chauffante.
- ¹² Mesuré dans un capillaire scellé.

+ Université Scientifique et Médicale de Grenoble.

(Received in France 31 August 1979)