

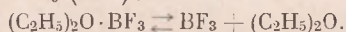
УДК 547.67

ХИМИЯ

Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ, Э. А. ШОКОВА, С. И. КНОПОВА

ПРЕВРАЩЕНИЯ АДАМАНТАНОЛОВ-1 И -2 В ПРИСУТСТВИИ ЭФИРАТА ТРЕХФТОРИСТОГО БОРА

В работе ⁽¹⁾ сообщалось о превращениях изомерных адамантанолов-1 и -2 в присутствии комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$. Настоящая работа посвящена исследованию превращений тех же спиртов в присутствии эфирата трехфтористого бора. В настоящее время наиболее доказанной и практически общепринятой является точка зрения на эфират трехфтористого бора как на соединение с координационной связью $\text{O} \rightarrow \text{B}$, выступающее в различных реакциях как донор BF_3 (^{2a-7}):



Связь $\text{O} \rightarrow \text{B}$ в эфирате непрочная (~ 14 ккал) и потому указанная диссоциация, от которой, по мнению большинства авторов (^{2b, 2в}), зависит каталитическая активность эфирата, происходит достаточно легко ⁽³⁾; высвобождающийся BF_3 ведет себя как типичная кислота Льюиса. Сам эфират трехфтористого бора менее активный катализатор, чем BF_3 , и его активность и кислотность увеличиваются с увеличением концентрации BF_3 в растворе ^(4, 8). Изучение превращений изомерных адамантанолов-1 и -2 в присутствии эфирата трехфтористого бора проводилось аналогично ⁽¹⁾ в двух растворителях: в *n*-гексане и в сероуглероде; при мольном соотношении адамантанол: катализатор от 4:1 до 1:1 и времени контакта от 5 мин. до 9 час. Анализ продуктов реакции осуществляли методом г.ж.х., я.м.р. C^{13} , и.к. и масс-спектроскопией.

Общим для превращений адамантанола-1 в присутствии как $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, так и эфирата BF_3 , является образование 1-фторадамантана ⁽¹⁰⁾, названного нами в ⁽¹⁾ соединением X. 1-фторадамантан был выделен из реакционной смеси, и его структура четко установлена.

Превращения адамантанола-1 в кипящем *n*-гексане в присутствии эфирата BF_3 начинаются при мольном соотношении 1-НО-Ад: катализатор = 3:1, тогда как в присутствии комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ адамантанол-1 изменяется уже при соотношении 1-НО-Ад: катализатор = 4:1 ⁽¹⁾. В присутствии эфирата BF_3 предпочтительной оказывается реакция образования 1-фторадамантана. Так, при соотношении спирт: катализатор = 3:1 он практически является единственным продуктом реакции (10–15% после двухчасового кипячения в *n*-гексане). Это было использовано нами для выделения и идентификации 1-фторадамантана.

С увеличением количества катализатора в реакционной смеси появляется адамантан, количество его резко увеличивается при введении в реакцию эквимолекулярных количеств адамантанола-1 и эфирата BF_3 . Уже через 5 мин. после начала кипячения в продуктах реакции содержится 19% адамантана, количество его увеличивается с увеличением времени контакта и достигает к 6 час. 76%. За то же время в присутствии комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ адамантана образуется $\sim 60\%$ ⁽¹⁾, однако в этом случае адамантан в заметных количествах образуется уже при соотношении спирт: катализатор = 4:1 ⁽¹⁾.

Количество 1-фторадамантана и при соотношении 1-НО-Ад: эфират = 1:1 не превышает 18%, т. е. при любом из взятых соотношений 1-НО-Ад: катализатор (3:1, 2:1, 1:1) обмен оксигруппы адамантанола-1 на анион фтора происходит приблизительно в равной степени. При кипя-

чении в сероуглероде адамантанол-1 в присутствии эфира BF_3 не изменяется ни при одном из взятых нами соотношений спирт:катализатор (3:1, 2:1, 1:1). В отличие от превращений адамантанола-1 в присутствии комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, при реакции адамантанола-1 с эфиром BF_3 в продуктах превращений нет ни адамантана, ни адамантандиола-1,3.

Адамантанол-2 в присутствии эфира BF_3 не изменяется ни при каких из взятых нами соотношений спирт:катализатор ни в гексане, ни в сероуглероде.

Если источником фтор-аниона для образования 1-фторадамантана из адамантанола-1 может служить только BF_3 либо комплексно-связанный, либо образующийся при диссоциации эфира, то образование адамантана в реакции адамантанола-1 с эфиром BF_3 , по-видимому, можно было бы объяснить следующим образом.

Во-первых, адамантан мог бы образоваться, так же как в реакции адамантанола-1 с комплексом $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ (¹), за счет межмолекулярного гидридного сдвига с одновременным образованием адамантандиолов или за счет реакции диспропорционирования с одновременным образованием адамантана. Однако отсутствие в продуктах реакции кетона и адамантандиола-1,3 исключает эти возможности. Образование 1,6-, 1,4-, а также адамантандиолов-2,3 представить себе в наших условиях трудно, так как адамантанол-2 в условиях реакции не изменяется.

Во-вторых, источником гидрид-иона мог быть растворитель (*n*-гексан). Это хорошо бы согласовалось с тем фактом, что адамантанол-1 не изменяется при проведении реакции в сероуглероде. Однако анализ *n*-гексана после проведения в нем реакции адамантанола-1 с эфиром BF_3 показал, что ни гексенов, ни гексанолов, которые должны были образоваться при участии *n*-гексана в реакции, растворитель не содержал.

И, наконец, в третьих, источником гидрид-иона мог быть эфир из эфира трехфтористого бора. Возможность восстановления трифенилкарбинола в трифенилметан эфиром BF_3 при комнатной температуре была показана Э. З. Утянковой в 1969 г. (⁶), а возможность восстановления карбониевой соли трифенилфторметана и BF_3 в трифенилметан различными 1,3-диоксанами еще раньше Меервейном с сотрудниками (¹¹).

В изучаемой нами реакции адамантанола-1 с эфиром BF_3 , вероятно, также возможно, что адамантанол-1 образует комплекс с BF_3 (так же как алифатические и ароматические спирты (¹²)), имеющий структуру поной пары (⁹), который выступает как акцептор гидрид-иона из эфира. Вероятно, возможно также восстановление карбониевой соли 1-фторадамантана с BF_3 эфиром, образующимся при диссоциации эфира BF_3 , аналогично (¹¹). В результате реакции из эфира образуется ацетальдегид, который затем под действием BF_3 полимеризуется (⁶). Действительно, в тех условиях, когда в реакции адамантанола-1 с эфиром BF_3 образуется адамантан, в продуктах реакции всегда присутствует некоторое количество смолообразного вещества.

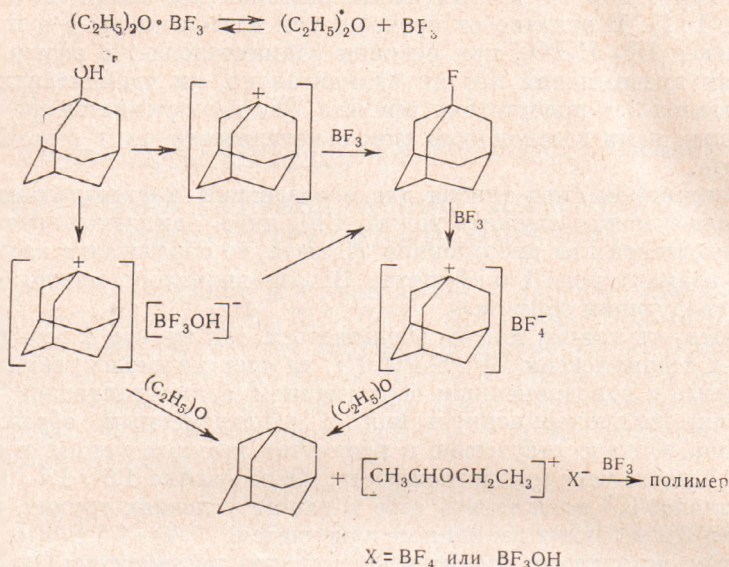
Превращения адамантанола-1 в кипящем *n*-гексане в присутствии эфира BF_3 представлены на схеме 1.

Отмеченный выше факт, что адамантанол-2 не изменяется ни в каких из выбранных нами условий, возможно, связан с тем, что активность эфира BF_3 как катализатора мала для образования втор.-адамантильного катиона или понно-построенного комплекса $[\text{2-Ad}]^+[\text{BF}_3\text{OH}]^-$.

Таким образом, в настоящей работе впервые отмечен факт обмена оксигруппы в адамантанол-1 на фтор в присутствии эфира BF_3 и показано, что адамантанол-1 в кипящем *n*-гексане в зависимости от количества эфира BF_3 превращается либо в 1-фторадамантан, либо в смесь 1-фторадамантана с адамантаном. Предложен механизм превращений.

Эфир трехфтористого бора $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ получался пропусканием BF_3 в абсолютный эфир до насыщения. Т. кип. 126–128°. Лит. данные (¹³): 126–128°.

Схема 1



Получение и выделение 1-фторадамантана. В трехгорлую колбу с механической мешалкой и обратным холодильником помещали 3 г (0,0191 моля) адамантанола-1, 300 мл *n*-гексана и 0,88 г (0,0064 моля) эфирата BF_3 . Смесь кипятили при перемешивании в течение 2 час., охлаждали водой со льдом и разлагали ледяной водой. Отделяли гексановый слой и выпавший осадок не вступившего в реакцию адамантанола-1. Водный слой экстрагировали последовательно *n*-гексаном и эфиром. Объединенные гексановые вытяжки промывали водой до нейтральной реакции, сушили сульфатом магния, раствор концентрировали и охлаждали водой со льдом. Вновь выпадал осадок адамантанола-1, который отфильтровывали. Маточник упаривали, твердый остаток возгоняли в вакууме. Этот остаток (1,39 г из 9 г адамантанола-1), по данным г.ж.х. (микронабивная колонка длиной 3 м, диаметром 1 мм, наполненная хромсорбом W, содержащим 15% по весу Карбоваксмоностеарата; 160°; газ-носитель — азот; детектор пламенно-ионизационный; хроматограф «Цвет-4») содержал 49% непрореагировавшего адамантанола-1, 31% 1-фторадамантана, 15% адамантана и 5% неидентифицированного соединения. Эта смесь использовалась нами для выделения 1-фторадамантана (эфирный экстракт содержал только непрореагировавший адамантанол-1). 1,39 г смеси растворяли в 50 мл *n*-гексана, некоторая часть смеси (0,31 г, по данным г.ж.х., адамантанол-1) не растворилась, осадок отфильтровывали, фильтрат пропускали через колонку, наполненную окисью алюминия второй степени активности. Колонка охлаждалась водой со льдом. Высота колонки 400 мм, диаметр 25 мм. Фракции отбирали очень медленно, с постоянной скоростью. Адамантан и 1-фторадамантан вымывали *n*-гексаном, адамантанол-1 эфиром. Остаток из каждой фракции после отгонки растворителя анализировался методом г.ж.х. Всего было собрано 50 фракций. Фракции с 1 по 11 представляли собой чистый растворитель, фракции с 11 по 25 содержали смесь адамантана и 1-фторадамантана, фракции 26—47 содержали только 1-фторадамантан. Всего было выделено 0,45 г чистого 1-фторадамантана белое кристаллическое, чрезвычайно летучее вещество, очищалось возгонкой в вакууме) с т. пл. 256°. Лит. данные (¹⁴): т. пл. 252°.

Найдено %:	C 77,58;	H 9,78;	F 12,64
$C_{10}H_{15}F$. Вычислено %:	C 77,88;	H 9,80;	F 12,32

Фтор определяли аммиачным методом ⁽¹⁵⁾.

Масс-спектр дает массовый пик m/e 154, это основной пик спектра; другие пики m/e 139, 135, 125, 119, 114, 97.

В п.-к. спектре (суспензия в вазелиновом масле), снятом на приборе ИКС-22, наблюдались полосы поглощения при 720(с), 802(сл), 920(с), 970(ср), 1075(с), 1105(сл) и 1300(сл) см^{-1} .

Спектр я.м.р. C^{13} , измеренный на спектрометре XL-100 (фирмы «Варпан») с рабочей частотой 25,2 Мгц содержит дублет C_α ($^1J_{\text{CF}} = 186$ гц) при 90,17 м.д., дублет C_β при 42,83 м.д. ($^2J_{\text{CF}} = 23,6$ гц), дублет C_γ при 31,27 м.д. ($^3J_{\text{CF}} = 10,0$ гц) и дублет C_δ при 35,98 м.д. ($^4J_{\text{CF}} = 2,3$ гц). Все сдвиги приведены относительно ТМС*. Спектр аналогичен приведенному в работе ⁽¹⁶⁾ для вещества заведомого строения.

Аналогично 1-фторадамантан был выделен из реакции адамантанола-4 с комплексом $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ ⁽¹⁾, оба образца оказались идентичными.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. А. Шокова, С. И. Кнопина и др., Нефтехимия, **13**, № 4 (1973). ² In: Friedel — Crafts and Related Reaction, Ed. G. Olah, N. Y. — London, 1963. а) G. Olah, I, Ch. II, p. 25; б) G. Olah, I, Ch. IV, p. 201. в) G. Olah, M. Meyer, I, Ch. VIII, p. 623. ³ А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, Соединения фтористого бора, как катализаторы в реакциях алкилирования, полимеризации и конденсации, М.—Л., 1949. ⁴ Э. З. Утянская, Г. Ф. Буря, М. И. Винник, ЖФХ, **41** (12), 3046 (1967). ⁵ Э. З. Утянская, М. И. Винник, ЖФХ, **42**, 384 (1968). ⁶ Э. З. Утянская, ДАН, **184**, № 4, 893 (1969). ⁷ R. Satchell, D. Satchell, J. Chem. Soc. B, **1967**, 36. ⁸ Г. Б. Манелис, М. И. Винник, Н. М. Чирков, ЖФХ, **33**, 1030 (1959). ⁹ А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, Применение BF_3 и его соединений как катализаторов в реакциях алкилирования и полимеризации (Докл. на IV международн. нефт. конгр. в Риме), Изд. АН СССР, 1955. ¹⁰ Э. А. Шокова, С. И. Кнопина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1973**, № 6. ¹¹ H. Meerwein, V. Hederich et al., Lieb. Ann., **635**, 1 (1960). ¹² А. В. Топчиев, С. В. Завгородний, Я. М. Паушкин, Фтористый бор и его соединения как катализаторы в органической химии, Изд. АН СССР, 1951. ¹³ С. В. Завгородний, Усп. хим., **2**, 178 (1937). ¹⁴ Ф. Н. Степанов, Ю. И. Сребродольский, Журн. орг. хим., **2**, 1633 (1966). ¹⁵ М. А. Володина, Т. А. Горшкова, А. П. Терентьев, ЖАХ, **24**, 1121 (1969). ¹⁶ T. Pehk, E. Lippmaa, Org. Magnetic Resonance, **3**, 783 (1971).

* Выражаем благодарность Н. М. Сергееву и Ю. А. Устынюку за снятие и расшифровку спектра я.м.р. C^{13} .