

УДК 547.67

ХИМИЯ

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

## ПРЕВРАЩЕНИЯ АДАМАНТАНОЛОВ-1 И -2 В ПРИСУТСТВИИ БРОМИСТОГО АЛЮМИНИЯ И ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ОЛОВА

Настоящая работа посвящена изучению превращений изомерных адамантанолов-1 и -2 в присутствии двух катализаторов: бромистого алюминия и хлорного олова. Превращения адамантанолов-1 и -2 в присутствии  $\text{AlBr}_3$  изучались в двух растворителях: в *n*-гексане и в сероуглероде, при мольных соотношениях спирт : катализатор 4 : 1, 3 : 1 и 1 : 1 и времени реакции от 15 мин. до 9 час. Г.ж.х. анализ продуктов реакции проводился последовательно на колонках с двумя фазами: полиэтиленгликолем и карбовакс-моностеаратом на хромсорбе W, это позволяло расшифровывать смеси, содержащие одновременно адамантанон, адамантанол-1, адамантан и 1-бромадамантан (на полиэтиленгликоле делились адамантанон и 1-бромадамантан, но зато адамантанол-1 не делился с 1-бромадамантаном; на карбовакс-моностеарате делились адамантанол-1 и 1-бромадамантан, но адамантанон и 1-бромадамантан выходили одним пиком).

Адамантанол-1 уже при соотношении спирт : катализатор, равном 4 : 1, в кипящем *n*-гексане превращается в 1-бромадамантан, который является единственным продуктом реакции; через 3 часа в реакционной смеси его содержится ~15%. С увеличением количества бромистого алюминия (отношение спирт — катализатор равно 3 : 1 и 1 : 1) образование 1-бромадамантана продолжает оставаться основным направлением превращений, однако состав реакционной смеси усложняется: при отношении 3 : 1 в продуктах реакции появляется адамантан, а при отношении 1 : 1 еще ряд неидентифицированных продуктов (на хроматограмме 8 пиков). В обоих случаях в реакционной смеси обнаружены лишь следы адамантанона.

Более однозначно реакция идет в кипящем сероуглероде. При соотношении адамантанол-1 : бромистый алюминий 3 : 1 исходный спирт не изменяется, а с увеличением количества катализатора до отношения 1 : 1 он превращается в смесь 1-бромадамантана (основной продукт превращений) и адамантана.

Адамантанол-2 в присутствии  $\text{AlBr}_3$  изменяется лишь при соотношении спирт : катализатор, равном 1 : 1, после шестичасового кипячения в этих условиях в реакционной смеси было обнаружено 25% адамантана, остальное — непрореагировавший спирт. Результаты превращений изомерных адамантанолов в присутствии  $\text{AlBr}_3$  представлены в табл. 1.

В присутствии хлорного олова — катализатора менее активного, чем  $\text{AlBr}_3$  — адамантанол-1 после 6-часового кипячения в *n*-гексане при соотношении спирт :  $\text{SnCl}_4$  1 : 1 образует единственный продукт превращений — 1-хлорадамантан, количество которого в реакционной смеси составляет ~25%.

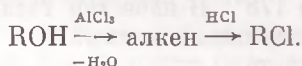
Таким образом, как в присутствии бромистого алюминия, так и в присутствии  $\text{PbCl}_4$  происходит обмен оксигруппы в адамантанол-1 на галоид (на бром в первом случае и на хлор во втором).

Ранее (<sup>1-3</sup>) нами было показано, что оксигруппа в адамантанол-1 обменивается и на фтор при проведении реакции в присутствии комплексных соединений трехфтористого бора  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ . Что касается путей образования 1-галоидаадамантанов, то нужно отметить следующую

Превращения изомерных адамантанолов-1 и-2 в присутствии  $AlBr_3$ 

| Растворитель | Т-ра реакции, °C | Исходный спирт | Продолжительность реакции, час. | Спирт: $AlBr_3$ , мол./мол. | Состав продуктов реакции, вес. % |                  |               |               |                        |
|--------------|------------------|----------------|---------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|------------------|---------------|---------------|------------------------|
|              |                  |                |                                 |                             | адамантан                        | 1-бром-адамантан | адамантанол-1 | адамантанол-2 | неидентифициров. соед. |
| n-Гексан     | 68—69            | Адамантанол-1  | 3                               | 3 : 1                       | —                                | 15               | 85            | —             | —                      |
|              |                  |                | 15                              | 3 : 1                       | 3                                | 36               | 61            | —             | —                      |
|              |                  |                | 1                               | 3 : 1                       | 5                                | 30               | 65            | —             | —                      |
|              |                  |                | 6                               | 3 : 1                       | 4                                | 46               | 45            | —             | —                      |
|              |                  |                | 9                               | 3 : 1                       | 9                                | 26               | 65            | —             | —                      |
|              |                  |                | 15                              | 1 : 1                       | 12                               | 56               | 31            | —             | 1                      |
|              |                  |                | 1                               | 1 : 1                       | 3                                | 44               | 25            | —             | 8                      |
|              |                  |                | 6                               | 1 : 1                       | 6                                | 12               | 58            | —             | 24                     |
|              |                  |                | 9                               | 1 : 1                       | 16                               | 13               | 58            | —             | 13                     |
|              |                  |                | 6                               | 3 : 1                       | —                                | —                | 100           | —             | —                      |
| Сероуглерод  | 46               |                | 9                               | 3 : 1                       | —                                | —                | 100           | —             | —                      |
|              |                  |                | 6                               | 1 : 1                       | 22                               | 62               | 5             | —             | 11                     |
|              |                  |                | 6                               | 3 : 1                       | —                                | —                | —             | 100           | —                      |
| n-Гексан     | 68—69            | Адамантанол-2  | 6                               | 1 : 1                       | 25                               | —                | —             | 75            | Следы                  |

щее. Из литературы известно, что образованием хлористых алкилов может сопровождаться алкилирование изопарафинов спиртами в присутствии хлористого алюминия (<sup>4, 5</sup>). По мнению Цукерваника (<sup>6</sup>), под действием хлористого алюминия сначала образуется соответствующий алкен, который, присоединяя  $HCl$ , образует хлористый алкил:



Поскольку дегидратация адамантанола-1 невозможна (<sup>7</sup>), то и галоид-адамантан образоваться таким путем не может. Норрис с сотрудниками (<sup>8, 9</sup>) считают, что хлористый алюминий, растворяясь при низкой температуре в спиртах с разогреванием, но без выделения хлористого водорода, образует комплексы оксониевого типа. При нагревании таких комплексов происходит выделение хлористого водорода и образование хлористого алкила:



Возможно, что образование 1-бромадамантана происходит именно таким путем, но вероятным является также и то, что адамантанол-1 под действием кислот Льюиса образует весьма реакционноспособный трет.-адамантильный катион, который стабилизируется «вырыванием» галоиданиона из бромистого алюминия или из  $PbCl_4$ .

Образование адамантана из изомерных адамантанолов связано скорее всего с межмолекулярным гидридным сдвигом (отрыв гидрид-иона от растворителя менее вероятен, так как больше всего адамантана образуется в сероуглероде). При этом наряду с адамантаном, по всей вероятности, образуются либо оксибром-, либо полибромпроизводные адамантана, выделить и идентифицировать которые весьма затруднительно.

Следует указать также, что превращения адамантанола-1 в присутствии  $AlBr_3$ , вероятно, осложняются и вторичными превращениями образующегося в результате реакции 1-бромадамантана. Подтверждением этому является тот факт, что чистый 1-бромадамантан в присутствии  $AlBr_3$ , при соотношении бромид : катализатор 1 : 1, в кипящем n-гексане образует, как видно из хроматограмм, те же самые неидентифицированные продукты реакции, что и адамантанол-1 в аналогичных условиях. Возможно, именно этим объясняется уменьшение количества 1-бромадамантана в реакцион-

ной смеси с увеличением времени реакции при отношении адамантанол-1 :  $\text{AlBr}_3$ , равном 1 : 1 (табл. 1). Не исключена возможность также расщепления и изомеризации в присутствии  $\text{AlBr}_3$  скелета адамантана, подобно процессу «аутомеризации», описанному Шлейером с сотрудниками<sup>(10)</sup>, в результате чего возможно образование и дальнейшие превращения соединений со структурой протоадамантана.

Таким образом, в присутствии бромистого алюминия адамантанол-1 превращается либо в 1-бромадамантан, либо в его смесь с адамантаном, либо (при эквимолекулярных количествах спирта и  $\text{AlBr}_3$ ) дает сложную многокомпонентную смесь продуктов реакции. Адамантанол-2 образует в аналогичных условиях только адамантан. В присутствии  $\text{SnCl}_4$  из адамантанола-1 образуется единственный продукт реакции — 1-хлорадамантан.

В трехгорлую колбу с мешалкой и обратным холодильником помещалось 0,5 г адамантанола и 50 мл растворителя (*n*-гексан или сероуглерод). К смеси при перемешивании прибавлялось определенное количество катализатора (катализатор применялся в виде раствора бромистого алюминия в *n*-гексане из расчета 1 г  $\text{AlBr}_3$  на 3,6 мл растворителя), и смесь кипятилась определенное время (см. табл. 1). По окончании реакции смесь охлаждалась и разлагалась холодной водой. Органический слой отделяли, а водный экстрагировали эфиром и *n*-гексаном при проведении реакции в *n*-гексане и только эфиром при проведении реакции в сероуглероде. Эфирно-гексановые или эфирно-сероуглеродные вытяжки промывали водой до нейтральной реакции, высушивали сульфатом магния, растворитель отгоняли, а остаток анализировали методом г.ж.х. на хроматографе «Цвет-4», последовательно на микронабивных колонках длиной 2 м, диаметром 1 мм, наполненных полиэтиленгликолем и карбовакс-моностеаратом на хромосорбе W при 178°. В качестве газа-носителя использовался азот, детектор был пламенно-ионизационный.

Условия опытов и результаты превращений представлены в табл. 1.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
16 III 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Э. А. Шокова, С. И. Кнопова и др., Нефтехимия, 13, № 4 (1973). <sup>2</sup> Э. А. Шокова, С. И. Кнопова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1430. <sup>3</sup> Б. А. Казанский, Э. А. Шокова, С. И. Кнопова, ДАН, 211, № 2 (1973). <sup>4</sup> Н. Н. Лебедев, Усп. хим., 21, 112, 1399 (1952). <sup>5</sup> И. П. Цукерваник, Н. Г. Сидорова, ЖОХ, 7, 641 (1937). <sup>6</sup> И. П. Цукерваник, ЖОХ, 5, 117 (1935). <sup>7</sup> L. Montgomery, J. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 82, 4750 (1960). <sup>8</sup> J. Norris, J. Ingraham, J. Am. Chem. Soc., 60, 1421 (1938). <sup>9</sup> J. Norris, D. Sturgis, J. Am. Chem. Soc., 61, 1443 (1939). <sup>10</sup> Z. Majerski, S. Liggero, P. von R. Schleyer, Chem. Commun., 23, 1956 (1970).