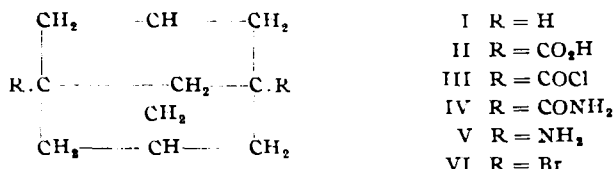


248. Vlado Prelog und Rativoj Seiwerth: Über eine neue, ergiebigere Darstellung des Adamantans.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Fakultät, Universität Zagreb, Kroatien.]
(Eingegangen am 29. September 1941.)

Unlängst haben wir die Synthese des interessanten, räumlich gebauten, tricyclischen Kohlenwasserstoffs Adamantan I durchgeführt, indem wir die Adamantan-dicarbonsäure-(1.3) II über Kupferbronze bei 400° decarboxylierten¹⁾. Die Ausbeuten bei dieser Reaktion (etwa 2% d. Th.) ließen viel zu wünschen übrig, daher suchten wir den Kohlenwasserstoff auf anderem Wege darzustellen. Dies gelang uns jetzt durch Anwendung folgender Reaktionen²⁾: Die Adamantan-dicarbonsäure-(1.3) wurde in ihr Dichlorid (III) und dieses in das Diamid (IV) übergeführt. Das Diamid wurde mit Natriumhypobromit zu 1.3-Diamino-adamantan (V) abgebaut. Aus dem Dibenzoyl-Derivat des Diamins wurde mit Phosphor-pentabromid das 1.3-Dibrom-adamantan (VI) dargestellt, welches mit Raney-Nickel in alkalischem Methylalkohol zu Adamantan (I) katalytisch hydriert wurde.



Alle erwähnten Reaktionen ließen sich in der Adamantan-Reihe mit guten Ausbeuten durchführen, so daß sich der Umweg reichlich lohnte.

Wir versuchten auch den Abbau des Silbersalzes der Adamantan-dicarbonsäure-(1.3) mit Brom³⁾ mit einer kleineren Menge der Säure und konnten auch auf diese Weise das 1.3-Dibrom-adamantan ohne Schwierigkeiten erhalten, was eine weitere Vereinfachung der Adamantan-Synthese bedeutet.

Das nach dem neuen Verfahren dargestellte Adamantan glich in allen seinen Eigenschaften dem früher erhaltenen Produkt. Diesmal konnte es, da eine größere Menge zur Verfügung stand, aus heißem Methylalkohol umgelöst und vollkommen rein erhalten werden. Der Schmp. 267.5—269° stimmt vorzüglich mit dem Wert, welcher für das natürliche Adamantan aus Naphtha von Landa und Macháček⁴⁾ angegeben wurde, überein.

Die Untersuchungen in der Adamantan-Reihe werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Adamantan-dicarbonsäure-(1.3) (II) wurde nach dem früher beschriebenen Verfahren gewonnen, diesmal mit etwas besserer Ausbeute. Aus

¹⁾ B. 74, 1644 [1941].

²⁾ J. v. Braun u. G. Lemke, B. 55, 3526 [1922].

³⁾ Über das Verfahren von C. Hunsdiecker, H. Hunsdiecker u. E. Vogt wurden auch negative Erfahrungen veröffentlicht. Wir versuchten es daher erst, nachdem genauere Reaktionsbedingungen von A. Lüttringhaus u. D. Schade angegeben wurden: B. 74, 1565 [1941]. Währenddessen wurde der Hofmannsche Abbau schon durchgeführt.

⁴⁾ Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 5, 1 [1933].

9.1 g Adamantan-dion-(2.6)-dicarbonsäure-(1.5) erhielten wir 4.62 g (57% d. Th.) der aus Eisessig umkrystallisierten, reinen Dicarbonsäure.

Ein Versuch, die Carboxyle nach Curtius abzubauen, wurde nicht zu Ende geführt, weil der Dimethylester der Säure mit Hydrazinhydrat unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen nicht reagierte.

Der Dimethylester wurde auf übliche Weise mit Diazomethan in äther. Suspension dargestellt. Farblose Prismen aus Petroläther, Schmp. 57°.

52.265 mg Sbst.: 127.2 mg CO₂, 37.5 mg H₂O.

C₁₄H₂₀O₄ (252.16). Ber. C 66.62, H 7.99. Gef. C 66.36, H 8.02.

Nach 3-stdg. Erhitzen im Dampfbade mit einem großen Überschuß von Hydrazinhydrat blieb der Ester unverändert zurück.

Das Dichlorid wurde durch Erhitzen von 2.65 g der feingepulverten Säure mit 10 ccm Thionylchlorid unter Rückfluß, bis eine klare Lösung entstanden war, dargestellt. Das Thionylchlorid wurde im Vak. der Wasserstrahlpumpe abgesaugt, wobei das Dichlorid schön krystallinisch zurückblieb. Ausbeute quantitativ. 100 mg wurden zur Analyse aus Petroläther umkrystallisiert, Schmp. 90°.

34.628 mg Sbst.: 69.8 mg CO₂, 16.6 mg H₂O.

C₁₂H₁₄O₂Cl₂ (261.02). Ber. C 55.16, H 5.10. Gef. C 54.97, H 5.35.

Diamid: 3 g des Dichlorids wurden in kleinen Portionen in eine eisgekühlte Ammoniaklösung (0.91) eingetragen, nachher wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, abgekühlt und das krystallinische Produkt abgesaugt. Ausb. 2.28 g (89% d. Th.). Aus Alkohol ungelöst, bildet das Diamid farblose, rhombenförmige Plättchen, Schmp. 255°.

4.111 mg Sbst.: 0.465 ccm N₂ (21°, 755 mm).

C₁₂H₁₈O₂N₂ (222.14). Ber. N 12.61. Gef. N 12.91.

1.3-Diamino-adamantan (V).

Dibenzoyl-Derivat: Eine Aufschlammung von 2.28 g des Dicarbonsäure-diamids in 13 ccm 10-proz. Natronlauge wurde in 27 ccm einer gekühlten Hypobromit-Lösung (aus 4.6 g Brom, 4.6 g Natriumhydroxyd und 30 ccm Wasser) langsam eingetragen. Nach kurzem Stehenlassen in der Kälte entstand eine klare Lösung, welche 1 Stde. auf 80° erhitzt wurde. Nach dem Erkalten ließ man 3.8 ccm Benzoylchlorid in kleinen Anteilen zutropfen, wobei das Dibenzoylderivat des Diamins krystallinisch ausfiel. Es wurde gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 3.12 g (82% d. Th.). Durch Umlösen aus Alkohol wurden unter dem Polarisationsmikroskop isotrope Plättchen, Schmp. 248°, erhalten.

4.138 mg Sbst.: 0.274 ccm N₂ (19°, 755 mm).

C₂₄H₂₆O₂N₂ (374.2). Ber. N 7.48. Gef. N 7.69.

Bei einem kleineren Ansatz wurde nach dem Hypobromit-Abbau die Base ausgeäthert und einige Salze des Diamins dargestellt.

Das Hydrochlorid wurde aus Wasser unter Zugabe von Alkohol ungelöst. Es schmilzt nicht bis 360°.

3.339 mg Sbst.: 0.344 ccm N₂ (22°, 757 mm).

C₁₀H₂₀N₂Cl₂ (239.05). Ber. N 11.71. Gef. N 11.88.

Das Chloroplatinat ist ziemlich wasserlöslich und krystallisierte aus konz. Lösungen, besonders gut nach Zugabe von Alkohol. Es schmilzt nicht

bis 360°. Die orangefarbenen Krystalle enthalten Krystallwasser, das erst nach scharfem Trocknen im Hochvak. bei 130° entweicht.

3.761 mg Sbst.: 1.260 mg Pt.

$C_{10}H_{20}N_2PtCl_6$ (575.13). Ber. Pt 33.95. Gef. Pt 35.50.

Das Pikrat bildet, aus viel Alkohol umgelöst, gelbe Krystalle, Schmp. 290—295°.

2.778 mg Sbst.: 0.431 ccm N_2 (18°, 754 mm).

$C_{22}H_{24}O_{14}N_8$ (624.25). Ber. N 17.95. Gef. N 17.85.

1.3-Dibrom-adamantan (VI).

a) Aus 1.3-Dibenzoylamino-adamantan: 3.12 g des scharf getrockneten Dibenzoyl-Derivates wurden mit 8 g Phosphorpentabromid innig gemischt und mit kleiner Flamme in eine mit Eis gekühlte Vorlage im Vak. überdestilliert. Das Destillat wurde mit einigen Kubikzentimetern 43-proz. Bromwasserstoffsäure versetzt und 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, um das Benzonitril zu verseifen. Das Reaktionsgemisch wurde dann vorsichtig mit Soda-Lösung neutralisiert und das 1.3-Dibrom-adamantan in Äther aufgenommen. Nach Abdampfen der getrockneten Lösung wurden die zurückgebliebenen Krystalle, welche noch etwas Benzonitril enthielten, auf Ton abgepreßt und bei 10 mm (Badtemperatur 100°) sublimiert. Ausb. 1.26 g (51% d. Th.). Zur Analyse wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert: Farblose, nach Campher riechende Krystalle, Schmp. 108°.

29.157 mg Sbst.: 43.4 mg CO_2 , 12.7 mg H_2O .

$C_{10}H_{14}Br_2$ (293.94). Ber. C 40.84, H 4.80. Gef. C 40.60, H 4.87.

b) Durch Abbau des Silbersalzes der Adamantan-dicarbon-säure-(1.3) mit Brom: Zu einer heißen Lösung von 260 mg Silbernitrat in 2 ccm Wasser ließ man eine neutrale heiße Lösung von 160 mg der Dicarbon-säure in n_{10} -Natronlauge zutropfen. Nach dem Erkalten wurde das ausgeschiedene Silbersalz abgesaugt, mit Wasser und Aceton gewaschen und scharf im Hochvak. getrocknet. Ausb. 260 mg weißes Silbersalz. Das Salz wurde in 2 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und anteilweise mit 330 mg Brom in 0.5 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Nach Beendigung der lebhaften Reaktion wurde kurze Zeit auf 70° erhitzt, von dem ausgeschiedenen Silberbromid filtriert und mit Äther gewaschen. Das Filtrat wurde mit Bisulfitlösung und Natronlauge gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand bei 10 mm (Badtemperatur 100°) sublimiert. Ausb. 49 mg 1.3-Dibrom-adamantan, welches durch Umlösen aus Methanol gereinigt wurde. Es gab mit dem früher erhaltenen Produkt keine Schmelzpunkterniedrigung.

Adamantan (I).

1.15 g 1.3-Dibrom-adamantan wurden in 10 ccm Methylalkohol suspendiert, eine Lösung von 1 g Natrium in 10 ccm Methylalkohol und Raney-Nickel aus 1.5 g Legierung zugegeben und in Wasserstoff geschüttelt. Es wurden 205 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm), einschließlich der vom Katalysator verbrauchten Menge, aufgenommen. Nach der Hydrierung wurde filtriert, der Katalysator mit Äther gewaschen und das Filtrat mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, wodurch der Kohlenwasserstoff in die Ätherschicht überging. Die Ätherauszüge wurden mit schwach angesäuertem Wasser gewaschen,

zuerst mit etwas Calciumchlorid, dann mit Natrium getrocknet und der Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthers bei gewöhnlichem Druck sublimiert (Badtemperatur 60—80°). Der Kohlenwasserstoff sublimierte in weißen, charakteristischen Krystallen, welche um 255° schmolzen. Die Ausbeute (342 mg, 64,5% d. Th.) an sublimiertem Stoff dürfte wegen der großen Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffs beim Arbeiten mit größeren Mengen noch höher liegen.

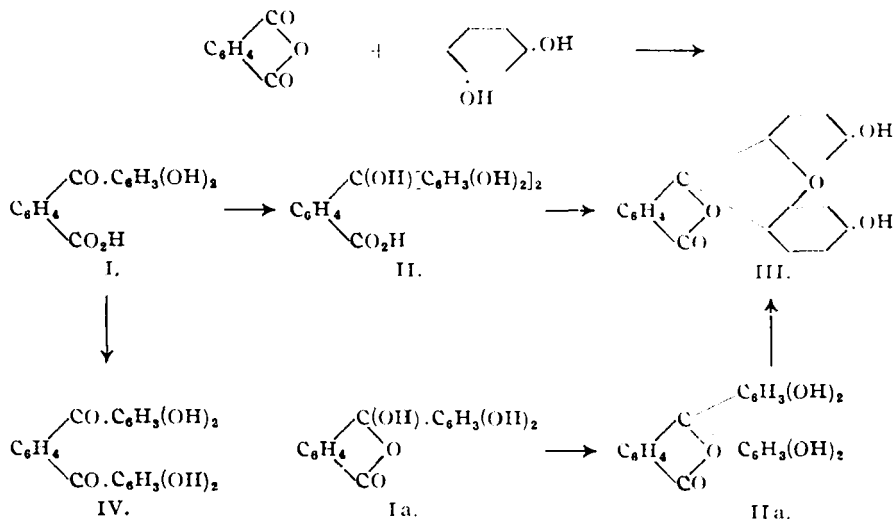
Das Adamantan läßt sich sehr gut aus heißem Methanol umkrystallisieren, wodurch es in schönen großen lichtbrechenden Oktaedern mit dem Schmp. 267,5—269° (zugeschmolzene Capillare) erhalten wird. Für das natürliche Adamantan wurde 268° angegeben⁴). Dadurch wird die Identität des synthetischen mit dem natürlichen Produkt noch weiter gestützt.

249. Julius von Braun†, Ernst Anton und Ferdinand Meyer: Die Umsetzung von Paraffindicarbonsäuren mit Resorcin.

[Aus d. Laborat. v. J. v. Braun, Heidelberg.]

(Eingegangen am 7. Juli 1941.)

Die nachstehend beschriebenen Versuche entsprangen dem Wunsch, zu entscheiden, welches wohl der eigentliche Bildungsmechanismus des Fluoresceins ist. Mit Sicherheit weiß man, daß die Ketosäure das erste Umsetzungsprodukt von Phthalsäureanhydrid mit Resorcin darstellt:



und nimmt für gewöhnlich an¹), daß weiterhin eine Anlagerung von Resorcin an das Carbonyl (I \rightarrow II) und schließlich Wasseraustritt zu III erfolgt. Seit aber von Meerwein²) gezeigt worden ist, daß γ - und δ -Carbonyl-carbon-

¹) Vergl. z. B. Wieland, Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers [1930], S. 319.

²) Journ. prakt. Chem. [2] 116, 229 [1927].