

Raumtemperatur; nach 2 Stdn. wurde 1 ccm Aceton zugefügt. Nach 10 Stdn. wurden noch 0.05 g festes NaHCO_3 sowie 0.15 g Dinitrofluorbenzol in 1 ccm Aceton zugegeben und weitere 3 Stdn. gerührt.

Mit 7.0 ccm Wasser fiel das Produkt in blaßgelben Flocken aus. Es wurde abgesaugt und mit 50-proz. Methanol und Wasser gewaschen, sodann 3 mal mit je 20 ccm heißem Methanol extrahiert; aus dem Filtrat wurden 0.29 g große blaßgelbe Rhomben erhalten. Schmp. $159-160^\circ$.

Dieselbe Substanz wird durch Oxydation von Coniferylalkohol-dinitrophenyläther mit Braunstein erhalten. 1.00 g Coniferylalkohol-dinitrophenyläther²⁰⁾ wurde in 55 ccm trockenem Aceton gelöst und mit 70 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Nach Zugabe von 10.0 g MnO_2 wurde gerührt. Während der Oxydation wurden im Abstand von 15 Min. Proben entnommen und im Gemisch I chromatographiert; sie zeigten, daß die Oxydation bereits nach $\frac{1}{4}$ Stde. vollständig war. Nach 1 Stde. wurde von MnO_2 abzentrifugiert, dieses mit Aceton/Tetrachlorkohlenstoff gewaschen, die Lösung filtriert und i. Vak. unter Stickstoff eingedampft. Ausbeute 90% d. Th. Anrühren mit wenig Methanol führte zur Kristallisation. Zweimalige verlustreiche Umkristallisation aus 50 ccm warmem Methanol lieferte blaßgelbe Prismen vom Schmp. $159-160^\circ$ (Mischprobe).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_7$ (344.3) Ber. C 55.81 H 3.51 OCH_3 8.14 Gef. C 55.72 H 3.62 OCH_3 8.19

R_F -Werte: In Gemisch I 0.71; in Cyclohexan, mit Dimethylformamid halb gesättigt, 0.73. Die IR-Spektren der auf beiden Wegen gewonnenen Präparate sind identisch.

²⁰⁾ K. FREUDENBERG und G. ACHTZEHN, Chem. Ber. **88**, 13 [1955].

HERMANN STETTER und CLAUS WULFF

Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur, XVIII¹⁾

Über die Bromierung des Adamantans

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 7. März 1960)

Die Bromierung des Adamantans verläuft nach einem ionischen Chemismus. Es wurde gefunden, daß Katalysatoren vom Friedel-Crafts-Typ diese Bromierung sehr stark katalysieren. Je nach Wahl des Katalysators und der Reaktionsbedingungen gelingt es, schrittweise alle tertiären Wasserstoffatome des Adamantans durch Brom zu substituieren, wobei 1.3.5.7-Tetrabrom-adamantan die Endstufe der Bromierung darstellt. Die Stellung des Halogens konnte für alle bromierten Adamantane bewiesen werden.

Die Einwirkung von Brom auf Adamantan ergibt ein einheitliches Monobrom-adamantan, für welches die Struktur eines 1-Brom-adamantans (I) bewiesen werden konnte²⁾. Auch mit einem großen Überschuß von Brom bei Temperaturen bis zu 150° entsteht diese Verbindung als einziges Reaktionsprodukt.

¹⁾ XVII. Mitteil.: H. STETTER und E. RAUSCHER, Chem. Ber. **93**, 1161 [1960].

²⁾ H. STETTER, M. SCHWARZ und A. HIRSCHHORN, Chem. Ber. **92**, 1629 [1959].

Vor kurzem³⁾ haben wir darauf hingewiesen, daß es sich hierbei nicht um eine radikalische Bromierung handeln kann, da der gültige Radikalketten-Mechanismus der Paraffinhalogenierung weder das Fehlen einer Beeinflussung durch Licht noch die Schwierigkeiten bei der Einführung von weiterem Halogen sowie die Selektivität zu erklären vermag. Es wurde deshalb ein ionischer Mechanismus entsprechend dem folgenden Formelschema gefordert, bei welchem positives Halogen und das Adamantylcarboniumion als Kettenträger wirken.



Das stärkste Argument für diesen ionischen Verlauf der Bromierung sehen wir darin, daß Katalysatoren vom Friedel-Crafts-Typ, wie z. B. Aluminiumbromid, Eisen(III)-bromid und Bortribromid, die Bromierung sehr stark katalysieren. Je nach Wahl des Katalysators und der Reaktionsbedingungen gelingt es auch, höher bromierte Adamantane zu erhalten.

Ein *Dibrom-adamantan* vom Schmp. 112–113° erhält man in hoher Ausbeute bei Verwendung von Bortribromid als Katalysator. Für 1.3-Dibrom-adamantan (II) wurde von V. PRELOG und R. SEIWERTH⁴⁾ ein Schmp. von 108° angegeben. Ein früher von uns durch direkte Bromierung ohne Katalysatorzusatz bei hoher Temperatur erhaltenes Dibrom-adamantan schmolz ebenfalls bei 108°²⁾, ist aber auf Grund der Schmelzpunktsdepression mit dem neuen Dibrom-adamantan nicht identisch.

Zur Konstitutionsermittlung wurde versucht, die Verbindung in bekannte Adamantan-Derivate überzuführen. Dabei zeigte es sich, daß der nucleophile Austausch des Halogens im Vergleich zu dem sehr reaktionsfähigen 1-Brom-adamantan (I) außerordentlich erschwert ist. Solvolyseversuche unter Zusatz von Silbersalzen in Alkohol/Wasser und Dioxan/Wasser ergaben unter verschärften Bedingungen zwar ein Dihydroxy-adamantan, doch mißlang die Carbonsäuresynthese nach KOCH und HAAFF sowie die RITTER-Reaktion unter den üblichen Reaktionsbedingungen; beide sind bei I vorzüglich realisierbar^{2,3)}.

Dagegen konnten bei Zusatz von Silbersulfat zur Schwefelsäure in der Carbonsäuresynthese nach Koch und Haaf sowie in der Ritter-Reaktion mit Acetonitril eine Adamantan-dicarbonsäure und ein Bis-acetamino-adamantan isoliert werden. Es gelang, durch Vergleich mit einem nach V. PRELOG und R. SEIWERTH⁵⁾ hergestellten Präparat der Adamantan-dicarbonsäure-(1.3) (IV) die Identität unserer Dicarbonsäure mit dieser Säure sicherzustellen. Sowohl die Säuren als auch die Dimethylester, die Säurechloride und die Dipiperidide zeigten gleiche Schmelzpunkte und gleiche IR-Spektren. Damit aber ist die Struktur unseres Dibrom-adamantans als 1.3-Dibrom-adamantan (II) und der daraus erhaltenen Verbindungen als 1.3-Dihydroxy-adamantan (III), Adamantan-dicarbonsäure-(1.3) (IV) und 1.3-Bis-acetamino-adamantan (V) gesichert.

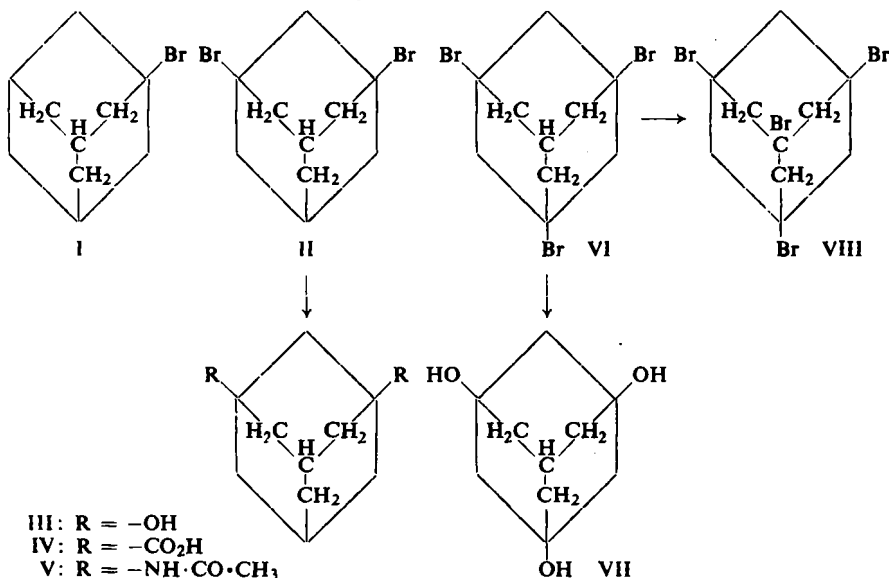
Auf Grund dieser Ergebnisse nehmen wir an, daß der früher⁴⁾ angegebene niedrigere Schmelzpunkt für II auf geringe Verunreinigungen zurückzuführen ist. Bei dem von uns mit

³⁾ H. STETTER, J. MAYER, M. SCHWARZ und C. WULFF, Chem. Ber. 93, 226 [1960].

⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1769 [1941].

⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1644 [1941].

dem Schmp. 108° erhaltenen Dibrom-adamantan dürfte es sich um ein Isomeres von II handeln, was verständlich erscheint, wenn man annimmt, daß bei hoher Temperatur der ionischen Bromierung zu I eine radikalische folgt.



Die bemerkenswerte Reaktionsträgheit von II findet ihre Parallele auch im Verhalten von V gegenüber kochender Salzsäure. Während 1-Acetamino-adamantan unter diesen Bedingungen den Acetamino-Rest sehr glatt gegen Chlor austauscht²⁾, wird hier durch Verseifung 1,3-Diamino-adamantan erhalten. Der starke Abfall der Reaktivität der Halogene in II könnte prinzipiell durch einen induktiven Effekt erklärt werden, doch muß in diesem Falle die Größe dieses Effektes überraschen. Wir beabsichtigen, durch weitere Untersuchungen diese Verhältnisse zu klären.

Ein einheitliches *Tribrom-adamantan* konnte bei der durch Aluminiumbromid oder Eisen(III)-bromid katalysierten Bromierung des Adamantans erhalten werden. Diese Verbindung erwies sich noch weniger reaktionsfähig als II. Es konnte zwar mit Schwefelsäure-Silbersulfat eine Solvolyse zu einem Trihydroxy-adamantan durchgeführt werden, doch versagten hier sowohl die Carbonsäuresynthese nach Koch und Haaf als auch die Ritter-Reaktion unter Silbersulfatzusatz. Bromiert man dieses Tribrom-adamantan im Einschlußrohr unter Zusatz von Aluminiumbromid bei 150° weiter, so erhält man ein Tetrabrom-adamantan, das sich in allen Eigenschaften als identisch erweist mit dem von uns früher⁶⁾ durch Synthese erhaltenen 1,3,5,7-Tetrabrom-adamantan (VIII). Damit ist aber auch die Konstitution des Tribrom-adamantans (VI) und Trihydroxy-adamantans (VII) gesichert.

Die hohe Selektivität der katalysierten Halogenierung, bei welcher ausschließlich die tertiären Wasserstoffatome im Adamantan substituiert werden, erscheint sehr überraschend. Es ist uns in keinem Falle gelungen, durch Verschärfung der Reaktionsbedingungen ein höher bromiertes Adamantan zu erhalten.

⁶⁾ H. STETTER, O. E. BÄNDER und W. NEUMANN, Chem. Ber. 89, 1922 [1956].

Wir danken dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, herzlich für die gewährten Sachmittel. Ferner sind wir der RUHRCHEMIE AG, Oberhausen, für die großzügige Überlassung von Tetrahydrodicyclopentadien zu großem Dank verpflichtet. Fräulein H. ENDERLE danken wir für geschickte experimentelle Hilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Apparatives: Da bei den Bromierungen des Adamantans der Kohlenwasserstoff über längere Zeiträume gleichmäßig zu dem Bromierungsgemisch zugefügt werden mußte, wurde das in der Abbildung wiedergegebene Gerät, das von einem Glasbläser leicht gefertigt werden kann, konstruiert. Durch Drehen des Schneckenganges ist es leicht möglich, das Adamantan im geschlossenen System in kleinen Portionen zuzugeben.

1.3-Dibrom-adamantan (II): In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und dem in der Abbildung wiedergegebenen Gerät gibt man 40 ccm trockenes Brom und 5 g Bortribromid, wobei eine leichte Erwärmung auftritt. Zu dieser Lösung werden nun innerhalb einer Stde. unter Rühren 9 g Adamantan⁷⁾ zugegeben. Es tritt nur schwache HBr-Entwicklung ein. Anschließend erwärmt man noch 2 Stdn. auf dem Dampfbad und läßt über Nacht stehen. Nach dem Eingießen in 300 ccm Eiswasser gibt man 100 ccm Kohlenstofftetrachlorid hinzu und beseitigt das überschüssige Brom durch Zugabe von festem Natriumhydrogensulfit unter Eiskühlung. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Lösung nochmals mit 30 ccm Kohlenstofftetrachlorid extrahiert. Nach dem Waschen der vereinigten Extrakte mit Wasser und Trocknen über Calciumchlorid destilliert man das Lösungsmittel ab. Der krist. Rückstand wird aus n-Hexan umkristallisiert. Ausb. 17.6 g (79% d. Th.), Schmp. 112–113° (im zugeschm. Röhrchen).

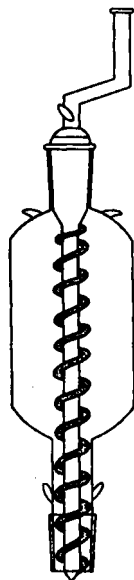
$C_{10}H_{14}Br_2$ (294.1)

Ber. C 40.84 H 4.80 Br 54.36 Gef. C 40.93 H 5.11 Br. 54.34

1.3-Dihydroxy-adamantan (III): 9 g II werden in einem Gemisch von 50 ccm Dioxan und 20 ccm Wasser unter Zusatz von 12 g Silbernitrat 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die heiße Lösung wird filtriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand mit Chloroform extrahiert. Nach dem Einengen des Extraktes wird der krist. Rückstand aus Chloroform umkristallisiert. Ausb. 72% d. Th., Schmp. 315° (im zugeschm. Röhrchen).

$C_{10}H_{16}O_2$ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.13 H 9.59

Adamantan-dicarbonsäure-(1.3) (IV): In einen 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und einem Einfüllstutzen versehen ist, gibt man 350 ccm konz. Schwefelsäure, 6 g II und tropfenweise unter Rühren innerhalb von 3 Stdn. 25 ccm wasserfreie Ameisensäure. Gleichzeitig versetzt man in kleinen Portionen mit 5 g Silberulfat. Darauf rührt man noch 1 Stde. und filtriert vom Silberbromid auf einer Glassinternutsche ab. Das Filtrat wird in 1000 ccm Eiswasser gegossen, wobei sich die Säure abscheidet. Nach dem Absaugen löst man den Niederschlag in verd. Natronlauge, filtriert und fällt mit Salzsäure. Die weitere Reinigung



Apparat zur
Bromierung
von
Adamantan

⁷⁾ Herst. nach P. v. R. SCHLEYER, J. Amer. chem. Soc. 79, 3292 [1957].

erfolgt durch Umkristallisieren aus Methanol. Ausb. 3.7 g (80% d. Th.), Schmp. 276° (im zugeschm. Röhrchen). Lit.: Schmp. 279°⁵⁾, 276–278°⁸⁾.

$C_{12}H_{16}O_4$ (224.1) Ber. C 64.25 H 7.20 Gef. C 63.83 H 7.08

Zur Identifizierung wurden mit unserer Säure und einem nach l. c.⁵⁾ hergestellten Präparat mit Diazomethan der *Dimethylester* hergestellt. Schmp. in beiden Fällen 61–62°, keine Schmelzpunktsdepression (Lit.: Schmp. 57°⁴⁾, 60.5–61.5°⁸⁾). Die IR-Spektren erwiesen sich ebenfalls als identisch. Auch das nach l. c.⁴⁾ hergestellte Säurechlorid schmolz in beiden Fällen bei 90° (Lit.⁴⁾: 90°). Als weiteres charakteristisches Derivat wurde aus beiden Proben das Dipiperidid hergestellt.

Adamantan-dicarbonsäure-(1.3)-dipiperidid: Einer Lösung von 2 g *Piperidin* in 25 ccm Äther läßt man unter Rühren innerhalb von 30 Min. eine Lösung von 300 mg des Säurechlorides zutropfen und rührt noch weitere 30 Min. Man gibt nun bis zur sauren Reaktion verd. Salzsäure hinzu, trennt die Ätherschicht ab und kristallisiert den Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthers aus Petroläther um. Schmp. in beiden Fällen 162–163°, keine Schmelzpunktsdepression.

$C_{22}H_{34}N_2O_2$ (358.5) Ber. N 7.81 Gef. N 7.79

1.3-Bis-acetamino-adamantan (V): Die Lösung von 2.3 g Silbersulfat in 10 ccm konz. Schwefelsäure versetzt man unter Eiskühlung tropfenweise mit 15 ccm *Acetonitril*. Man entfernt dann das Eisbad, gibt unter Rühren 2.0 g *II* hinzu, rührt 1 Stde. bei Raumtemp. und darauf 10 Min. bei 40°. Das ausgefallene Silberbromid wird abfiltriert und das Filtrat in Eiswasser eingetragen. Man bringt mit Kalilauge auf ein p_H von ca. 9 und extrahiert kontinuierlich mit Chloroform. Der krist. Rückstand des Chloroformextraktes wird aus Chloroform umkristallisiert. Ausb. 1.2 g (70% d. Th.), Schmp. 226–227° (im zugeschm. Röhrchen).

$C_{14}H_{22}N_2O_2$ (250.3) Ber. C 67.17 H 8.86 N 11.19 Gef. C 66.93 H 8.76 N 11.06

1.3-Diamino-adamantan-dihydrochlorid: 400 mg *V* werden mit 15 ccm konz. Salzsäure 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und darauf bis zur Trockne eingeeengt. Der gelbe Rückstand wird in wenig absol. Äthanol gelöst und durch Zugabe von absol. Äther zur Kristallisation gebracht. Diese Reinigung wird mehrmals wiederholt. Die Kristalle schmelzen nicht bis 310°.

$C_{10}H_{18}N_2 \cdot 2 HCl$ (241.2) Ber. N 11.61 Gef. N 11.50

1.3.5-Tribrom-adamantan (VI): 40 ccm *Brom*, 3 g Aluminiumbromid (oder Eisen(III)-bromid) und 10 g *Adamantan* werden, wie bei der Herstellung von *II* beschrieben wurde, zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Es tritt bei Zugabe des Adamantans sofort eine starke Bromwasserstoffentwicklung ein. Zur Reinigung wird aus Methanol und dann aus *n*-Hexan umkristallisiert. Ausb. 80% d. Th., Schmp. 126–127° (im zugeschm. Röhrchen).

$C_{10}H_{13}Br_3$ (373.0) Ber. C 32.20 H 3.50 Br 64.28 Gef. C 32.54 H 3.70 Br 63.78

1.3.5-Trihydroxy-adamantan (VII): Zu einer Lösung von 5 g Silbersulfat in 15 ccm konz. Schwefelsäure gibt man 5 ccm Wasser und fügt nach dem Erkalten 3 g *VI* hinzu. Das Gemisch wird 3 Stdn. unter Rühren auf 100° erwärmt. Nach dem Erkalten filtriert man das ausgefallene Silberbromid ab. Das Filtrat wird mit Kalilauge neutralisiert und i. Vak. zur Trockne eingeeengt. Das Salzgemisch wird im Extraktor mit Äthanol extrahiert. Nach dem Einengen des Extraktes kristallisiert man den Rückstand aus Dioxan um. Ausb. 65% d. Th. Die Kristalle schmelzen nicht bis 360°.

$C_{10}H_{16}O_3$ (184.2) Ber. C 65.19 H 8.75 Gef. C 65.08 H 8.69

⁸⁾ S. LANDA und Z. KAMYCEK, Collect. czechoslov. chem. Commun. 24, 1320 [1959].

1.3.5.7-Tetrabrom-adamantan (VIII): 3.3 g VI werden mit 2 g Aluminiumbromid und 5 ccm trockenem Brom 2 Stdn. im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Rohrinhalt in Eiswasser gegossen und mit 50 ccm Kohlenstofftetrachlorid versetzt. Das überschüssige Brom wird durch Zugabe von festem Natriumhydrogensulfid entfernt, die Kohlenstofftetrachlorid-Schicht abgetrennt und die wäßrige Schicht nochmals mit Kohlenstofftetrachlorid extrahiert. Nach dem Einengen der vereinigten Extrakte wird der Rückstand aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 3.0 g (75% d. Th.), Schmp. 246–248° (im zugeschm. Röhrchen) (Lit.⁶⁾: 246–247°. Keine Schmelzpunktsdepression mit einer Probe des Synthesematerials. Außerdem sind die Löslichkeiten völlig gleich.

C₁₀H₁₂Br₄ (451.9) Ber. C 26.58 H 2.67 Br 70.74 Gef. C 26.32 H 2.68 Br 70.84

LEOPOLD HORNER und PETER BECK

Phosphororganische Verbindungen, XXII¹⁾

Über den Verlauf der Spaltung von Triphenylphosphinoxid mit Natrium

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 8. März 1960)

Bei der Umsetzung von Triphenylphosphinoxid mit 1 Grammatom Natrium in Toluol entstehen diphenylphosphinigsäures Natrium, Benzol und Diphenylbenzyl-phosphinoxid. Der Reaktionsmechanismus wird erörtert.

In einer vorangehenden Veröffentlichung²⁾ hatten wir uns im Anschluß an eine gleichartige Untersuchung von F. HEIN, H. PLUST und H. POHLEMANN³⁾ auch mit der Reduktion von Triphenylphosphinoxid mit metallischem Natrium beschäftigt. Damals war es weder den genannten Autoren noch uns gelungen, tiefer in das Reaktionsgeschehen einzudringen.

Die von uns beobachtete Spaltung von Phosphinoxiden mit Natriumhydroxyd⁴⁾ bzw. Natriumhydrid⁵⁾ zu Kohlenwasserstoffen und Phosphin- bzw. Phosphinigsäuren ließen es als möglich erscheinen, daß Triphenylphosphinoxid durch metallisches Natrium in diphenylphosphinigsäures Natrium und Phenylnatrium gespalten wird.



Die hydrolytische Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und die Messung des entwickelten Wasserstoffs ergaben aber, daß nur 1 Grammatom Natrium pro Mol

¹⁾ XXI. Mittell.: H. HOFFMANN, R. GRÜNEWALD und L. HORNER, Chem. Ber. 93, 861 [1960].

²⁾ L. HORNER, P. BECK und H. HOFFMANN, Chem. Ber. 92, 2086 [1959].

³⁾ Z. anorg. allg. Chem. 272, 25 [1953].

⁴⁾ L. HORNER, H. HOFFMANN und H. G. WIPPEL, Chem. Ber. 91, 64 [1958].

⁵⁾ P. BECK, Dissertat. Univ. Mainz 1958, unveröffentlicht.