

Raumtemperatur; nach 2 Stdn. wurde 1 ccm Aceton zugefügt. Nach 10 Stdn. wurden noch 0.05 g festes NaHCO<sub>3</sub> 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°.

Dieselbe Substanz wird durch Oxydation von Coniferylalkohol-dinitrophenyläther mit Braunstein erhalten. 1.00 g Coniferylalkohol-dinitrophenyläther<sup>20)</sup> wurde in 55 ccm trockenem Aceton gelöst und mit 70 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Nach Zugabe von 10.0 g MnO<sub>2</sub> 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 1/4 Stde. vollständig war. Nach 1 Stde. wurde von MnO<sub>2</sub> abzentrifugiert, dieses mit Aceton/Tetrachlorkohlenstoff gewaschen, die Lösung filtriert und i. Vak. unter Stickstoff eingedampft. Ausbeute 90% d. Th. Anröhren mit wenig Methanol führte zur Kristallisation. Zweimalige verlustreiche Umkristallisation aus 50 ccm warmem Methanol lieferte blaßgelbe Prismen vom Schmp. 159–160° (Mischprobe).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (344.3) Ber. C 55.81 H 3.51 OCH<sub>3</sub> 8.14 Gef. C 55.72 H 3.62 OCH<sub>3</sub> 8.19

*R<sub>F</sub>*-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.

<sup>20)</sup> K. FREUDENBERG und G. ACHTZEHN, Chem. Ber. 88, 13 [1955].

## HERMANN STETTER und CLAUS WULFF

### Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur, XVIII<sup>1)</sup>

### 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 Monobromadamantan, für welches die Struktur eines *1-Brom-adamantans* (I) bewiesen werden konnte<sup>2)</sup>. Auch mit einem großen Überschuß von Brom bei Temperaturen bis zu 150° entsteht diese Verbindung als einziges Reaktionsprodukt.

<sup>1)</sup> XVII. Mitteil.: H. STETTER und E. RAUSCHER, Chem. Ber. 93, 1161 [1960].

<sup>2)</sup> H. STETTER, M. SCHWARZ und A. HIRSCHHORN, Chem. Ber. 92, 1629 [1959].

Vor kurzem<sup>3)</sup> 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. SEIWERTH<sup>4)</sup> ein Schmp. von 108° angegeben. Ein früher von uns durch direkte Bromierung ohne Katalysatorzusatz bei hoher Temperatur erhaltenes Dibrom-adamantan schmolz ebenfalls bei 108°<sup>2)</sup>, 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 Di-hydroxy-adamantan, doch mißlang die Carbonsäuresynthese nach KOCH und HAAF sowie die RITTER-Reaktion unter den üblichen Reaktionsbedingungen; beide sind bei I vorzüglich realisierbar<sup>2,3)</sup>.

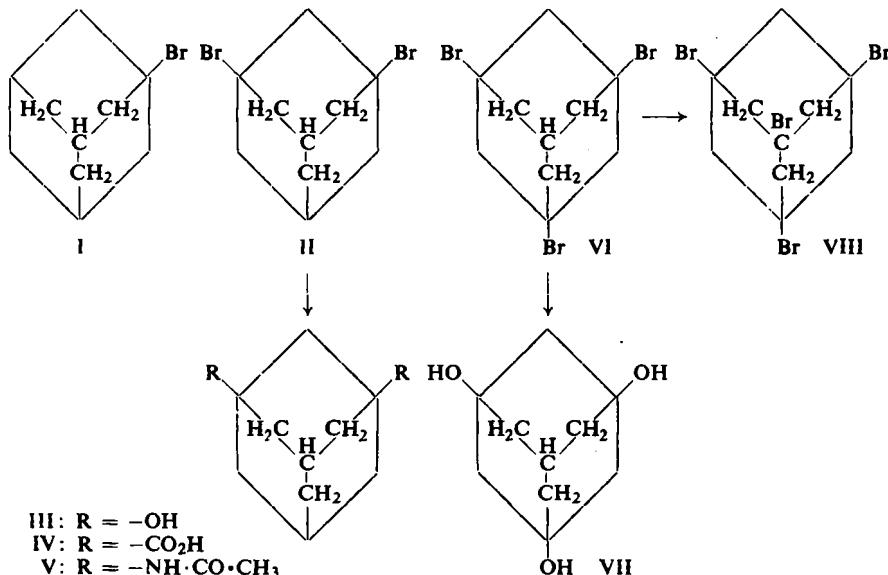
Dagegen konnten bei Zusatz von Silbersulfat zur Schwefelsäure in der Carbonsäuresynthese nach Koch und Haaf sowie in der Ritter-Reaktion mit Acetonitril eine Adamantan-dicarbonsäure und ein Bis-acetamino-adamantan isoliert werden. Es gelang, durch Vergleich mit einem nach V. PRELOG und R. SEIWERTH<sup>5)</sup> 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 früher<sup>4)</sup> angegebene niedrigere Schmelzpunkt für II auf geringe Verunreinigungen zurückzuführen ist. Bei dem von uns mit

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

<sup>4)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1769 [1941]. <sup>5)</sup> 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 Reaktionsträigkeit 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 austauscht<sup>2)</sup>, 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 Silbersulfatzzusatz. Bromiert man dieses Tribrom-adamantan im Einschlüßrohr 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 früher<sup>6)</sup> 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.

<sup>6)</sup> 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 Tetrahydronyclopentadien 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 *Adamantan*<sup>7)</sup> 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).

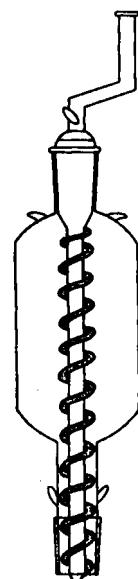


Ber. C 40.84 H 4.80 Br 54.36 Gef. C 40.93 H 5.11 Br. 54.34

**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).



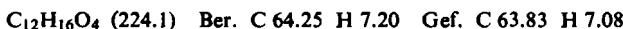
**Adamantan-dicarbonsäure-(1,3) (IV):** In einen 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und einem Einfüllstutzen versehen ist, gibt man 350 ccm konz. *Schwefelsäure*, 6 g II und tropfenweise unter Röhren innerhalb von 3 Stdn. 25 ccm wasserfreie *Ameisensäure*. Gleichzeitig versetzt man in kleinen Portionen mit 5 g *Silbersulfat*. Darauf röhrt 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<sup>a,5</sup>, 276–278<sup>b,8</sup>.

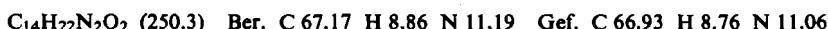


Zur Identifizierung wurden mit unserer Säure und einem nach I. c.<sup>5)</sup> hergestellten Präparat mit Diazomethan der *Dimethylester* hergestellt. Schmp. in beiden Fällen 61–62°, keine Schmelzpunktsdepression (Lit.: Schmp. 57<sup>c,4</sup>, 60.5–61.5<sup>d,8</sup>). Die IR-Spektren erwiesen sich ebenfalls als identisch. Auch das nach I. c.<sup>4)</sup> hergestellte Säurechlorid schmolz in beiden Fällen bei 90° (Lit.<sup>4)</sup>: 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 röhrt 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.



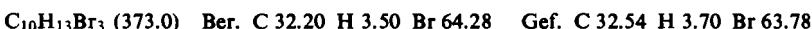
*1,3-Bis-acetamino-adamantan (V)*: Die Lösung von 2.3 g Silbersulfat in 10 ccm konz. Schwefelsäure versetzt man unter Eiskühlung tropfenweise mit 15 ccm *Acetonitril*. Man entfernt dann das Eisbad, gibt unter Rühren 2.0 g II hinzu, röhrt 1 Stde. bei Raumtemp. und darauf 10 Min. bei 40°. Das ausgefallene Silberbromid wird abfiltriert und das Filtrat in Eiswasser eingetragen. Man bringt mit Kalilauge auf ein *pH* 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).



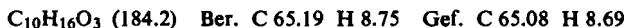
*1,3-Diamino-adamantan-dihydrochlorid*: 400 mg V werden mit 15 ccm konz. Salzsäure 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und darauf bis zur Trockne eingeengt. Der gelbe Rückstand wird in wenig absol. Äthanol gelöst und durch Zugabe von absol. Äther zur Kristallisation gebracht. Diese Reinigung wird mehrmals wiederholt. Die Kristalle schmelzen nicht bis 310°.



*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).



*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 eingeengt. 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°.



<sup>8)</sup> 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 Natriumhydrogensulfit 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.<sup>6)</sup>: 246–247°). Keine Schmelzpunktsdepression mit einer Probe des Synthesematerials. Außerdem sind die Löslichkeiten völlig gleich.

$C_{10}H_{12}Br_4$  (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, XXII<sup>1)</sup>

## Über den Verlauf der Spaltung von Triphenylphosphinoxyd mit Natrium

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 8. März 1960)

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

In einer vorangehenden Veröffentlichung<sup>2)</sup> hatten wir uns im Anschluß an eine gleichartige Untersuchung von F. HEIN, H. PLUST und H. POHELMANN<sup>3)</sup> auch mit der Reduktion von Triphenylphosphinoxyd 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 Phosphinoxyden mit Natriumhydroxyd<sup>4)</sup> bzw. Natriumhydrid<sup>5)</sup> zu Kohlenwasserstoffen und Phosphin- bzw. Phosphinigsäuren ließen es als möglich erscheinen, daß Triphenylphosphinoxyd 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

<sup>1)</sup> XXI. Mitteil.: H. HOFFMANN, R. GRÜNEWALD und L. HORNER, Chem. Ber. 93, 861 [1960].

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

<sup>3)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 272, 25 [1953].

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

<sup>5)</sup> P. BECK, Dissertat. Univ. Mainz 1958, unveröffentlicht.