

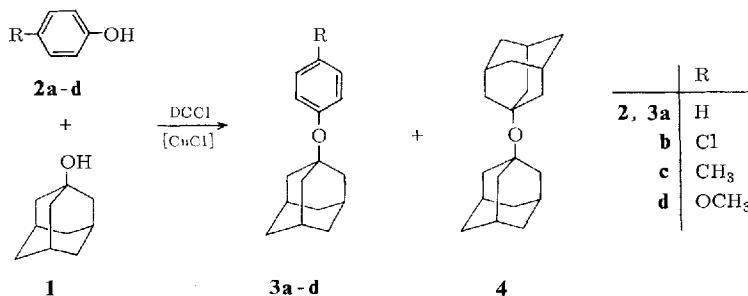
Notiz zur Synthese von 1-Adamantylaryläthern

Udo Kraatz

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, D-5300 Bonn, Meckenheimer Allee 168

Eingegangen am 25. April 1973

Um das Isomerenverhältnis bei der Nitrierung tertärer Alkylaryläther zu bestimmen¹⁾, benötigten wir 1-Adamantyl(*p*-methoxyphenyl)äther (**3d**). Dabei fanden wir, daß bislang in der Literatur noch keine 1-Adamantylphenyläther der Art **3a–d** beschrieben sind²⁾. Lediglich mit dem sehr reaktiven Pikrylchlorid⁴⁾ oder -fluorid⁵⁾ war 1-Hydroxyadamantan zu den entsprechenden Äthern umgesetzt worden. Unter den Bedingungen der Williamsonschen Äthersynthese reagierte 1-Bromadamantan überhaupt nicht mit Natriumphenolaten wie etwa *tert*-Butylbromid^{1,6)}, hingegen aber mit Natriumbenzylat unter Ätherbildung³⁾. Stattdessen beobachtet man mit 1-Bromadamantan und Phenolen in Gegenwart molarer Mengen Natrium (Bildung der Phenolate) in Xylo!Dimethylformamid eine Kernalkylierung am Aromaten zu *o*-(1-Adamantyl)phenolen⁷⁾. So prüften wir als eine weitere Möglichkeit die Synthese von Alkylaryläthern mit Hilfe von Dicyclohexylcarbodiimid (DCCI), wie sie von Vowinkel beschrieben wurde⁸⁾. Unter diesen Bedingungen erhielten wir mit 1-Hydroxyadamantan (**1**) und den Phenolen **2a–d** die gewünschten Äther **3a–d**, wenn auch nur zu 10–27% (s. Tab.). Dies war allerdings zu erwarten, da nach dieser Methode *tert*-Butylalkohol mit **2a** oder **2d** die entsprechenden *tert*-Butylaryläther nur mit 31 bzw. 36 proz. Ausbeute liefert^{1,8)}. Als Nebenprodukt entsteht bei diesen Umsetzungen in ca. 10 proz. Ausbeute der Di(1-adamantyl)äther (**4**).



Die IR-Spektren (CHCl₃) von **3a–d** zeigen die intensive Ätherschwingung (C—O—C) bei 1055 cm⁻¹ und für **4** bei 1075 cm⁻¹. Bei 1-Methoxyadamantan wird die Ätherschwingung

¹⁾ A. Schüttler, U. Kraatz und F. Korte, noch unveröffentlicht.

²⁾ Bei der im Subject- und Formelindex C. A. **56–65** (1961–1966) als Phenoxyadamantan aufgeführten Verbindung handelt es sich in Wirklichkeit um Benzoyloxyadamantan³⁾.

³⁾ P. T. Lansbury und V. A. Pattison, J. Org. Chem. **27**, 1932 (1962).

⁴⁾ M. L. Sinnott und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. B **1971**, 965.

⁵⁾ M. L. Sinnott und M. C. Whiting, J. C. S. Chem. Commun. **1968**, 1617.

⁶⁾ L. J. Goldsworthy, J. Chem. Soc. **1936**, 1148.

⁷⁾ S. H. Ong, J. C. S. Chem. Commun. **1970**, 1180.

⁸⁾ E. Vowinkel, Chem. Ber. **99**, 1479 (1966).

bei 1085 cm^{-1} beobachtet⁹⁾. Im NMR-Spektrum (CDCl_3) liefern die alicyclischen C—H-Protonen ein breites Signal bei τ 7.6–8.0 (3 H) und zwei Dubletts ($J \sim 2\text{ Hz}$) bei $\tau = 8.15$ (6 H) bzw. bei $\tau = 8.35$ (6 H), während die aromatischen Protonen im Bereich τ 2.5 bis 3.1 erscheinen.

Experimenteller Teil

10 mmol Hydroxyadamantan¹⁰⁾ werden mit 10 mmol Dicyclohexylcarbodiimid und 100 mg Kupfer(I)-chlorid auf 70°C erwärmt. Der Kolben wird dicht verschlossen, da sonst Hydroxyadamantan heraussublimiert. Nach 20 h Röhren erhitzt man auf 100°C , gibt 10 mmol des entsprechenden Phenols **2a–d** hinzu und lässt ca. 20 h reagieren. Nach dem Abkühlen wird das dunkle Produkt in Benzol gelöst und 3 mal mit 20 proz. Kalilauge ausgeschüttelt, damit freie phenolische Bestandteile entfernt werden. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und das Benzol i. Vak. entfernt. Der verbliebene gelbbraune, ölige Rückstand wird dann an Kieselgel (0.03 mm) im System Benzol chromatographiert.

Der Di(1-adamantyl)äther wird zuerst von der Säule erhalten.

-äther	% Ausb.	Schmp. ^{a)}	Summenformel (Mol.-Masse) ^{b)}	Analyse		
				C	H	Cl
1-Adamantylphenyl- (3a)	20	99–101°C	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}$ (228.3)	Ber. 84.16 Gef. 84.24	8.83 8.86	— —
1-Adamantyl(<i>p</i> -chlor- phenyl)- (3b)	27	83–85°C	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{ClO}$ (262.8)	Ber. 73.15 Gef. 73.44	7.24 7.35	13.52 13.32
1-Adamantyl(<i>p</i> -tolyl)- (3c)	25	41–43°C	$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}$ (242.4)	Ber. 84.25 Gef. 84.32	9.15 9.02	— —
1-Adamantyl(<i>p</i> -methoxy- phenyl)- (3d)	22	49–51°C	$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (258.4)	Ber. 79.03 Gef. 78.89	8.58 8.64	— —
Di(1-adamantyl) (4)	10	179–182°C	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}$ (286.4)	Ber. 83.86 Gef. 83.90	10.56 10.63	— —

^{a)} Die Äther lassen sich aus wenig Methanol umkristallisieren.

^{b)} Die Massenspektren bestätigen in allen Fällen die berechnete Molmasse.

⁹⁾ J. A. van Zorg, J. Strating und H. Wynberg, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **89**, 781 (1970).

¹⁰⁾ H. W. Geluk und J. L. Schlatmann, Tetrahedron **24**, 5361 (1968).