

4. *C-Methylpyridin-chrom(0)-tricarboxyl*: In ein Sublimationsrohr mit Kühlfinger, der mit Methanol/Trockeneis gekühlt wird, gibt man 0.5 g *N-Methylpyridinium-jodopentacarboxylo-chromat*. Man evakuiert an der Quecksilberpumpe und erhitzt auf 130–140°. Nach etwa 1 stdg. Erhitzen schabt man das an den Kühlfinger sublimierte rotbraune, schmierige Produkt ab und erhitzt den schwarzen Rückstand noch ein zweites Mal etwa 1/2 Stde. auf 150°. Die gesammelten Sublimate löst man in etwas N₂-gesätt. Benzol und filtriert unter N₂ über wenig Al₂O₃. Das Filtrat wird eingedampft und der rote Rückstand durch zweimalige Sublimation i. Hochvak. von Cr(CO)₆ und organischen Verunreinigungen getrennt. Ausb. ca. 10–15 mg (3.7–5.4% d. Th.).

CH₃C₅H₄NCr(CO)₃ (229.2) Ber. Cr 22.72 C 47.17 H 3.09 N 6.11 O 20.95
Gef. Cr 23.05 C 46.72 H 3.54 N 6.01 O 21.50

HERMANN STETTER und ELLI RAUSCHER

Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur, XVII¹⁾

Zur Kenntnis der Adamantan-carbonsäure-(1)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 11. Februar 1960)

Es werden eine Reihe von Reaktionen der Adamantan-carbonsäure-(1), ihres Säurechlorides und des Äthylesters beschrieben.

Nachdem die Adamantan-carbonsäure-(1) durch die Synthese nach H. KOCH und W. HAAF aus 1-Brom-adamantan leicht zugänglich geworden war²⁾, haben wir mit dieser Säure eine Reihe von Reaktionen durchgeführt.

Das kristallisierte Anhydrid der Adamantan-carbonsäure-(1) konnte durch Erhitzen der Säure mit Acetanhydrid erhalten werden. Die Umsetzung des Säurechlorids I mit Hydrazin ergab *N,N'*-Bis-[adamantan-carbonsäure-(1)]-hydrazid (II). Adamantan-carbonsäure-(1)-hydrazid (IV) wurde durch Hydrazinolyse des Adamantan-carbonsäure-(1)-äthylesters (III) in siedendem Diäthylenglykol erhalten. Das hieraus zugängliche *N*-[*p*-Toluolsulfonyl]-*N'*-[adamantan-carbonsäure-(1)]-hydrazid (V) wurde der MCFADYEN-STEVENSON-Reaktion³⁾ unterworfen. Der zu erwartende Adamantan-aldehyd-(1) (VI) konnte dabei nur in geringen Mengen nachgewiesen werden. In befriedigender Ausbeute wurde dieser Aldehyd durch Criegee-Spaltung von 1.2-Di-[adamantyl-(1)]-äthylenglykol (VIII) erhalten. Die Darstellung von VIII erfolgte durch Acyloin-Kondensation von Adamantan-carbonsäure-(1)-äthylester (III) und Lithiumalanat-Reduktion des auf diesem Wege in ausgezeichneten Ausbeuten zugänglichen Acyloins VII. Durch Chromat-Oxydation ließ sich das Acyloin VII leicht

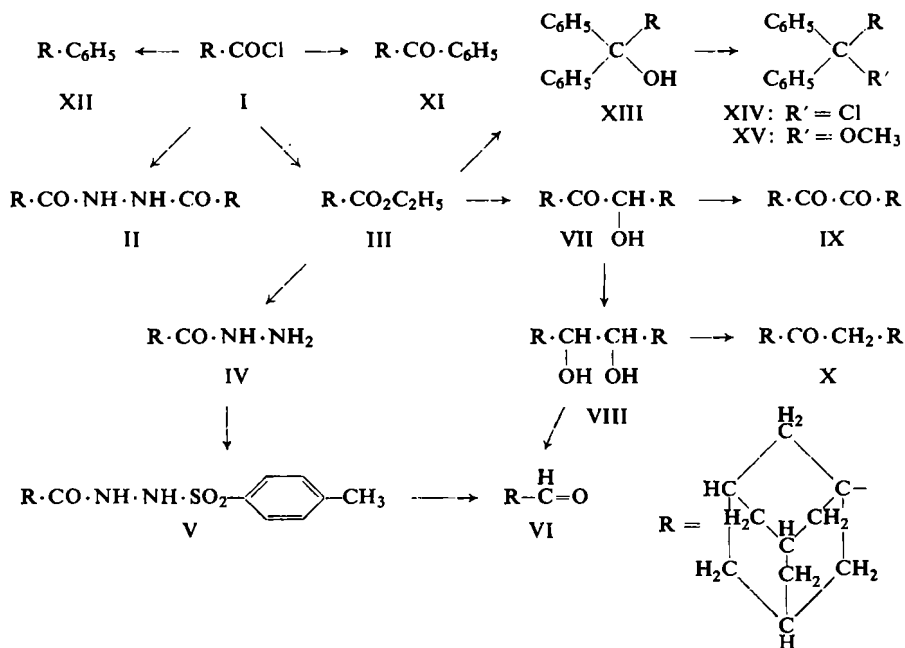
¹⁾ XVI. Mitteil.: H. STETTER, J. MAYER, M. SCHWARZ und C. WULFF, Chem. Ber. 93, 226 [1960].

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

³⁾ O. BAYER, in Methoden der Organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 7/1, S. 297, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1954.

zum Diketon IX dehydrieren. Die Behandlung von 1,2-Di-[adamantyl-(1)]-äthylenglykol mit Schwefelsäure lieferte durch Umlagerung das Keton X.

Der Versuch, durch Friedel-Crafts-Reaktion von Adamantan-carbonsäure-(1)-chlorid (I) mit Benzol Phenyl-[adamantyl-(1)]-keton (XI) zu gewinnen, führte auch bei tiefen Temperaturen unter Decarboxylierung zu 1-Phenyl-adamantan (XII). Das durch die Friedel-Crafts-Reaktion nicht zugängliche Keton XI konnte durch Umsetzung von Adamantan-carbonsäure-(1)-chlorid (I) mit Phenyl-cadmium glatt erhalten werden.



Durch Reaktion von Adamantan-carbonsäure-(1)-äthylester (III) sowie des Ketons XI mit Phenylmagnesiumbromid wurde in normalem Reaktionsverlauf Diphenyl-[adamantyl-(1)]-carbinol (XIII) und daraus mit Thionylchlorid Diphenyl-[adamantyl-(1)]-chlormethan (XIV) erhalten. Obwohl dieses Chlorid sich als sehr reaktiv bei der Solvolyse erweist und z. B. mit Methanol sehr leicht zu Diphenyl-[adamantyl-(1)]-carbinol-methyläther (XV) reagiert, waren bisher alle Versuche zur Dehalogenierung, die zu dem aus sterischen Gründen interessanten Diphenyl-[adamantyl-(1)]-methylradikal führen sollten, ergebnislos.

Wir danken der RUHRCHEMIE AG, Oberhausen, herzlich für das uns in großzügiger Weise überlassene Tetrahydrodicyclopentadien. Ferner danken wir dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, für die gewährten Sachmittel.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE⁴⁾

Adamantan-carbonsäure-(1): Es zeigte sich, daß der Erfolg der früher beschriebenen Darstellungsmethode²⁾ sehr stark abhängig ist von der Reinheit des angewendeten n-Hexans. Die Vorschrift wurde deshalb unter Verzicht auf den Hexan-Zusatz in folgender Weise abgeändert.

12 g feinstgepulvertes *1-Brom-adamantan* werden in 360 ccm konz. Schwefelsäure (reinst), die im Eisbad auf +10° gekühlt wurden, suspendiert. Nach dem Entfernen des Eisbades läßt man unter einem gut ziehenden Abzug und unter kräftigem Rühren 50 ccm wasserfreie *Ameisensäure* langsam zutropfen. Das Reaktionsgemisch färbt sich rotbraun, während das *1-Brom-adamantan* allmählich in Lösung geht. Nach etwa 4 Stdn. ist die Reaktion beendet. Die schwefelsäure Lösung wird über Glaswolle filtriert, auf Eis gegossen und die ausgefallene Säure wie früher isoliert und gereinigt. Die Ausbeute beträgt auch hier 96% d. Th.

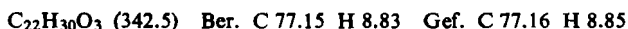
Adamantan-carbonsäure-(1)-chlorid (I): Das Säurechlorid läßt sich einfacher, als früher angegeben wurde, mittels Thionylchlorids gewinnen.

10 g der *Säure* werden mit 20 ccm *Thionylchlorid* 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wird abdestilliert, zuletzt i. Vak. Um die letzten Reste des Thionylchlorids zu entfernen, setzt man 10 ccm Benzol hinzu und destilliert ab. Der Zusatz wird nochmals wiederholt. Man erhält das Säurechlorid als farblose, kristalline Masse in fast quantitat. Ausbeute. Es wurde in dieser Form für die weiteren Umsetzungen verwendet.

Adamantan-carbonsäure-(1)-anilid: Das aus 3.6 g *Adamantan-carbonsäure-(1)* hergestellte *Säurechlorid I* wird in 25 ccm absol. Äther gelöst und zu einer Lösung von 4.0 g frisch dest. *Anilin* in 30 ccm absol. Äther unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise zugegeben. Es fällt sofort ein voluminöser Niederschlag aus. Man rührt noch 30 Min. und destilliert den Äther ab. Der Rückstand wird mit verd. Salzsäure und Wasser extrahiert und aus verd. Methanol umkristallisiert. Ausb. 4.2 g (84% d. Th.), Schmp. 197°.



Anhydrid der Adamantan-carbonsäure-(1): 10.0 g *Adamantan-carbonsäure-(1)* werden mit 20 ccm Acetanhydrid versetzt und in einem Ölbad erhitzt, wobei die gebildete Essigsäure über eine kleine Kolonne abdestilliert wird. Sobald die Destillationstemp. 120° erreicht hat, werden nochmals 10 ccm Acetanhydrid zugesetzt und die Destillation in gleicher Weise wiederholt. Das überschüssige Acetanhydrid wird i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten kristallin. Nach dem Abpressen auf einer Glasfritte kristallisiert man aus Petroläther um. Ausb. 6.0 g, Schmp. 229°.



Adamantan-carbonsäure-(1)-hydrazid (IV): 10 g *Adamantan-carbonsäure-(1)-äthylester* (III)²⁾ werden mit 25 ccm 80-proz. *Hydrazinhydrat* in 100 ccm Diäthylenglykol 30–40 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird mit 300 ccm Wasser verdünnt und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt. Ausb. 8.7 g (92% d. Th.), Schmp. 156–157° (aus Methanol/Wasser).



N,N'-Bis-[adamantan-carbonsäure-(1)]-hydrazid (II): In einem Dreihalskolben wird eine Lösung von 1.44 g Natriumhydroxyd in 15 ccm Wasser und 2.0 g *Hydrazinsulfat* vorgelegt und unter Rühren eine Lösung von 1.35 g Natriumhydroxyd in 4.0 ccm Wasser sowie eine Lösung von 6.1 g *I* in 10 ccm absol. Äther getrennt tropfenweise zugegeben, wobei die Lösung

⁴⁾ Alle Schmelzpunkte sind unter dem Mikroskop bestimmt und korrigiert.

stets alkalisch bleiben soll. Man rührt nach beendeter Zugabe noch kurze Zeit, saugt den Niederschlag ab und kristallisiert aus Methanol/Wasser um. Ausb. 7.2 g (66% d. Th.), Schmp. 255–256°.

$C_{22}H_{32}N_2O_2$ (356.5) Ber. N 7.86 Gef. N 8.11

N-[*p*-Toluolsulfonyl]-*N'*-[adamantan-carbonsäure-(1)]-hydrazid (V): 6.0 g IV werden in 60 ccm trockenem Pyridin gelöst. Unter Rühren und Eiskühlung gibt man innerhalb von 15 Min. 6.0 g *p*-Toluolsulfonsäurechlorid portionsweise hinzu, setzt das Rühren noch 2 Stdn. fort (bei Raumtemp.) und gießt die gelbe Lösung in 400 ccm 2*n* HCl. Das zuerst ausfallende Öl wird schnell kristallin und kann aus Methanol/Wasser umkristallisiert werden. Ausb. fast quantit., Schmp. 192°.

$C_{18}H_{24}N_2O_3S$ (358.0) Ber. N 8.04 Gef. N 8.13

Acyloin VII: 5.0 g Natrium werden unter kräftigem Rühren in 200 ccm absol. Xylol unter einer Atmosphäre von reinstem, trockenem Stickstoff, der in der üblichen Weise von Sauerstoff-Spuren befreit wird, suspendiert, wobei die Temperatur knapp unterhalb des Siedepunktes liegen soll. Sobald die Suspension eine violette Farbe angenommen hat, läßt man innerhalb von 2 Stdn. eine Lösung von 22.5 g III in 50 ccm absol. Xylol hinzutropfen. Dann wird noch 1 Stde. unter Rühren erhitzt. Nach dem Erkalten gibt man zu der eiskühlten Lösung unter Rühren eine Lösung von 10 ccm konz. Schwefelsäure in 50 ccm Wasser tropfenweise zu, überführt die Lösung in einen Scheidetrichter und fügt soviel Wasser hinzu, bis sich die Schichten trennen. Die wäßrige Phase wird mit Xylol extrahiert und die vereinigten Xylolschichten mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Xylols kristallisiert man den Rückstand aus Eisessig um. Ausb. 14.5 g (82% d. Th.), Schmp. 223–224°. Leicht löslich in Benzol und Tetrahydrofuran, wenig löslich in Äthanol und Eisessig.

$C_{22}H_{32}O_2$ (328.5) Ber. C 80.44 H 9.83 Gef. C 80.63 H 10.09

1.2-Di-[adamantyl-(1)]-äthylenglykol (VIII): In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter läßt man zu einer siedenden Lösung von 0.5 g Lithiumalanat in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran innerhalb einer Stde. unter Rühren eine Lösung von 6.5 g VII zutropfen. Nach einer weiteren halben Stde. läßt man erkalten und zersetzt das überschüssige Lithiumalanat mit wenig Wasser. Der Niederschlag wird abgesaugt und nochmals mit siedendem Tetrahydrofuran extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man aus den vereinigten Filtraten einen festen Rückstand, der aus Eisessig unter Zusatz von wenig Wasser umkristallisiert werden kann. Ausb. 6.2 g (95% d. Th.), Schmp. 257–265°.

Wahrscheinlich handelt es sich hier um ein Isomerengemisch, das nicht weiter getrennt wurde.

$C_{22}H_{34}O_2$ (330.5) Ber. C 79.95 H 10.37 Gef. C 79.90 H 10.29

Adamantan-aldehyd-(1) (VI)

1. *Durch Mc Fadyen-Stevens-Reaktion aus V*: 11.0 g V werden mit 200 ccm Äthylenglykol im Ölbad auf 160–165° erhitzt. Nach Zugabe von 11 g wasserfreiem Natriumcarbonat tritt eine kräftige Stickstoffentwicklung ein, die nach 5 Min. beendet ist. Man fügt nun 200 ccm Wasser hinzu, läßt erkalten und extrahiert mit Äther. Der Ätherextrakt wird mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der zähflüssige Rückstand i. Hochvak. destilliert. Man erhält 2.5 g Destillat vom Sdp._{0.01} 130 bis 140°. Das Destillat wird in Äthanol gelöst und mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin⁵⁾ versetzt. Das ausgefallene Hydrazon läßt sich aus Essigsäureäthylester/Äthanol umkristallisieren. Ausb. 1.4 g, Schmp. 225°.

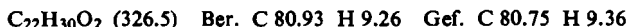
$C_{17}H_{20}N_4O_4$ (344.4) Ber. N 16.27 Gef. N 16.74

2. *Durch Criegee-Spaltung von VIII*: Zu einer Lösung von 2.0 g VIII in 150 ccm absol. Benzol und 1 ccm Eisessig gibt man unter Rühren bei 60° innerhalb von 30 Min. 4 g Bleitetraacetat in kleinen Portionen zu. Das ausgeschiedene Bleidiacetat wird nach dem Erkalten abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingeengt. Der teilweise kristalline Rückstand wird in Äthanol gelöst und mit einer Lösung von überschüssigem 2.4-Dinitrophenylhydrazin⁵⁾ versetzt, wobei sich das 2.4-Dinitrophenylhydrazon als voluminöser Niederschlag abscheidet. Nach dem Umkristallisieren aus Essigsäureäthylester/Äthanol erhält man 2.6 g (62% d. Th.) vom Schmp. 225°.

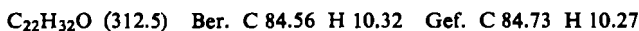
Das auf die gleiche Weise hergestellte *Semicarbazon* zeigt einen Schmp. von 226°.



Diketon IX: 4.0 g VII werden in einem Gemisch aus 80 ccm Eisessig und 0.5 g konz. Schwefelsäure gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 0.8 g *Chromtrioxyd* in 10 ccm 70-proz. Essigsäure versetzt. Dabei soll die Temp. 30–50° betragen. Die grüne Lösung wird nun auf Eis gegossen und ausgeäthert. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat erhält man aus dem Ätherextrakt einen gelben Rückstand, der aus Eisessig unter Zusatz von wenig Wasser umkristallisiert werden kann. Ausb. 2.6 g (65% d. Th.), Schmp. 219°. Das IR-Spektrum zeigt keine OH-Bande.



Keton X: 1.0 g VIII wird in 10 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und 2 Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Man gießt dann in Eiswasser, saugt den Niederschlag ab und kristallisiert aus Äthanol um. Ausb. ca. 90% d. Th., Schmp. 277–278°. Das IR-Spektrum zeigt keine OH-Bande, während die C=O-Bande vorhanden ist.



Phenyl-[adamantyl-(1)]-keton (XI): In einem Dreihalskolben, der mit Anschütz-Aufsatz, Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr versehen ist, bereitet man in einer Atmosphäre von reinstem Stickstoff eine Grignard-Lösung aus 2.5 g Magnesiumspänen und 16.2 g *Brombenzol* in 100 ccm absol. Äther. Unter Eiskühlung fügt man unter Rühren zu dieser Grignard-Lösung 9.7 g trockenes *Cadmiumchlorid*. Nach dem Entfernen des Eisbades läßt man die Temperatur auf Raumtemp. steigen und erhitzt anschließend noch 90 Min. unter Rückfluß. Sobald der Gilman-Test negativ ausfällt, destilliert man den Äther ab und gibt 50 ccm absol. Benzol hinzu. Zu der benzolischen Suspension läßt man innerhalb von 10 Min. eine Lösung von 14.8 g I in 50 ccm absol. Benzol Zutropfen und erhitzt anschließend noch 1 Stde. unter schwachem Rückfluß und Rühren. Man kühlt nun im Eisbad und gibt unter Rühren zuerst Eis, dann 20-proz. Schwefelsäure hinzu, so daß eine klare Schichtentrennung entsteht. Die benzolische Schicht wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Benzols bleibende Rückstand wird mit wenig Methanol versetzt und in einer Aceton/Trockeneis-Mischung gekühlt. Die hierbei erhaltene feste Substanz wird aus wenig Methanol umkristallisiert. Ausb. 9.0 g (53% d. Th.), Schmp. 55–56°.



Bei der Friedel-Crafts-Reaktion von I mit Benzol wurde als einziges Reaktionsprodukt 1-Phenyl-adamantan erhalten.

Oxim von XI: 0.5 g XI werden mit 0.5 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 2.0 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Äthanol 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit dem

⁵⁾ Nach R. L. SHRINER und R. C. FUSON, *The Systematic Identification of Organic Compounds*, S. 171, John Wiley & Sons, New York 1948.

gleichen Volumen Wasser versetzt und der Niederschlag abgetrennt. Ausb. quantit., Schmp. 224° (aus Dioxan).

$C_{17}H_{21}NO$ (255.4) Ber. N 5.49 Gef. N 5.39

2,4-Dinitrophenylhydrazon von XI: 0.5 g XI werden in 10 ccm Äthanol gelöst und mit einer Lösung von 0.5 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin⁵⁾ versetzt. Der sich bildende Niederschlag wird nach einigem Stehenlassen abgesaugt und aus Essigsäureäthylester/Äthanol umkristallisiert. Ausb. quantit., Schmp. 242—244°.

$C_{23}H_{24}N_4O_4$ (420.5) Ber. N 13.33 Gef. N 13.08

Diphenyl-[adamantyl-(1)]-carbinol (XIII): In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler bereitet man aus 2.0 g Magnesiumspänen und 12.5 g Brombenzol in 35 ccm absol. Äther eine Lösung von *Phenylmagnesiumbromid*. Zu dieser Lösung läßt man innerhalb von 30 Min. unter Eiskühlung eine Lösung von 7.0 g III in 15 ccm absol. Äther zutropfen und erhitzt anschließend noch 3—4 Stdn. unter Rühren und Rückfluß. Nach dem Erkalten wird zunächst Eiswasser und dann verd. Salzsäure unter Rühren zugegeben. Die wäßrige Schicht wird nochmals ausgeäthert und die vereinigten Ätherextrakte mit Hydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid und Abdestillieren des Äthers erhält man einen sirupösen Rückstand, der beim Anreiben mit wenig Methanol kristallin erstarrt. Ausb. 5.8 g (52% d. Th.), Schmp. 127—128° (aus Petroläther).

$C_{23}H_{26}O$ (318.4) Ber. C 86.74 H 8.23 Gef. C 86.56 H 8.45

In 70-proz. Ausbeute erhält man XIII, wenn man 5.0 g XI mit einer Grignard-Lösung aus 16.2 g Brombenzol und 2.5 g Magnesium wie oben zur Reaktion bringt und aufarbeitet.

Diphenyl-[adamantyl-(1)]-chlormethan (XIV): 5.0 g XIII werden mit 30 ccm *Thionylchlorid* und 20 ccm Acetylchlorid versetzt, wobei bereits bei Raumtemp. die Substanz unter HCl-Entwicklung in Lösung geht. Die Lösung wird noch 30 Min. schwach zum Sieden erhitzt und dann i. Vak. eingengt. Der Rückstand kann aus Petroläther umkristallisiert werden. Ausb. 3.8 g (73% d. Th.), Schmp. 150—152°.

$C_{23}H_{25}Cl$ (336.9) Ber. C 82.01 H 7.48 Gef. C 81.95 H 7.67

Diphenyl-[adamantyl-(1)]-carbinol-methyläther (XV): 0.5 g XIV werden in 5 ccm absol. Tetrahydrofuran gelöst. Zu dieser zum schwachen Sieden erhitzten Lösung gibt man innerhalb von 10 Min. 3 ccm absol. *Methanol*, wobei sich ein kristalliner Niederschlag abscheidet. Man erhitzt noch 1 Stde. unter Rückfluß und saugt die Kristalle nach dem Erkalten ab. Ausb. 0.45 g (90% d. Th.), Schmp. 202° (aus Petroläther).

$C_{24}H_{28}O$ (332.5) Ber. C 86.70 H 8.49 Gef. C 86.66 H 8.52