

HERMANN STETTER und PETER GOEBEL

Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur, XXII¹⁾

Zur Kenntnis des Adamantyl-(1)-acetylens

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen
(Eingegangen am 17. Oktober 1961)

Die Herstellung des Adamantyl-(1)-acetylens, ausgehend von 1-Brom-adamantan und Vinylbromid über die Stufe des 1.1-Dibrom-2-[adamantyl-(1)]-äthans, wird beschrieben. Aus dieser Verbindung wurden eine Reihe charakteristischer Derivate hergestellt.

Da tertiäre Halogenverbindungen in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren besonders glatt an Olefine addiert werden können²⁾, sollte versucht werden, unter ähnlichen Reaktionsbedingungen auch 1-Brom-adamantan (I) an Olefine zu addieren.

Die Addition von I an Äthylen in Gegenwart von Aluminiumbromid ergab 1-Brom-2-[adamantyl-(1)]-äthan (II). Noch glatter verlief die Addition an Vinylbromid. 1.1-Dibrom-2-[adamantyl-(1)]-äthan (III) konnte in 80-proz. Ausbeute erhalten werden.

III stellte ein brauchbares Ausgangsmaterial zur Herstellung des Adamantyl-(1)-acetylens (V) dar. Je nach Reaktionsbedingungen wurden bei der Behandlung mit Kaliumhydroxyd in Diäthylenglykol 1-Brom-2-[adamantyl-(1)]-äthylen (IV) oder Adamantyl-(1)-acetylen (V) erhalten.

Das auf diesem Wege leicht zugängliche Adamantyl-(1)-acetylen (V) wurde näher untersucht. Die Hydratisierung ergab in glatter Reaktion Adamantyl-(1)-methylketon (VI), das bereits früher³⁾ auf anderen Wegen erhalten worden war. Auch die Addition von Methanol zum Enoläther VII gelang unter den üblichen Reaktionsbedingungen.

Die Grignard-Verbindung von V konnte mit Kohlendioxyd in Adamantyl-(1)-propionsäure (VIII) übergeführt werden. Mit Aceton und Benzophenon wurden die Carbinole IX und X erhalten. X erleidet mit Schwefelsäure die Meyer-Schuster-Umlagerung⁴⁾ zum ungesättigten Keton XI.

Die Dimerisierung von V gelang mit neutralem Kupfer(II)-acetat in Pyridin⁵⁾. 1.4-Di-[adamantyl-(1)]-diacetylen (XII) konnte in 80-proz. Ausbeute erhalten werden.

1) XXI. Mittell.: H. STETTER und J. MAYER, Chem. Ber. **95**, 667 [1962].

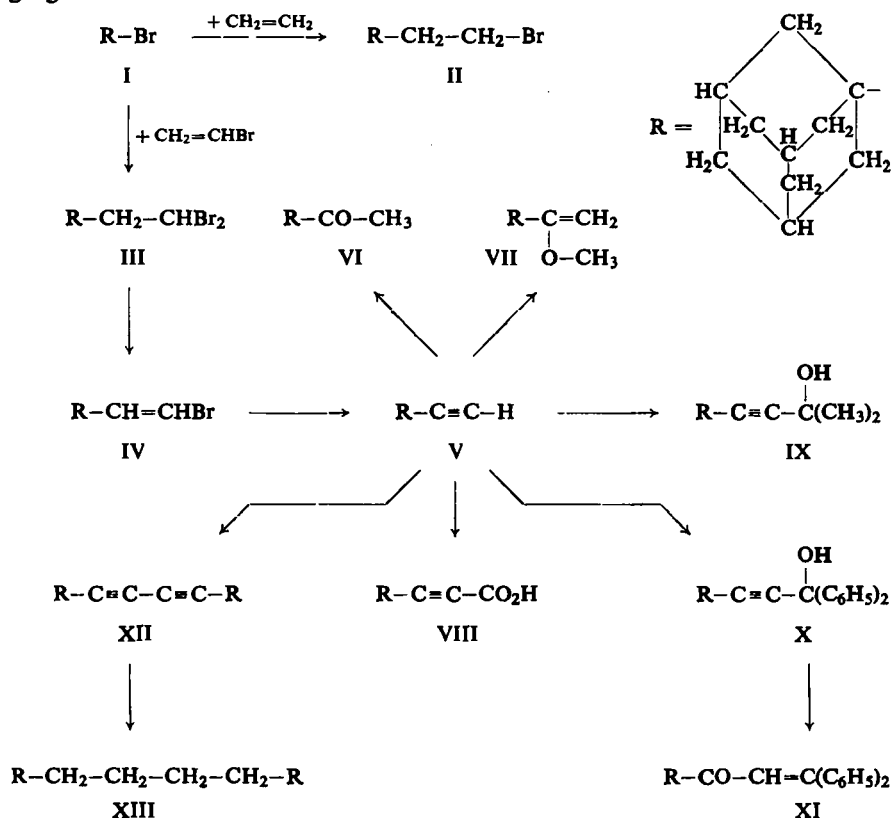
2) Siehe z. B. L. SCHMERLING, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1152 [1945]; **68**, 1650 [1946]; A. BRÄNDSTRÖM, Acta chem. scand. **13**, 608, 610 [1959].

3) H. STETTER und E. RAUSCHER, Chem. Ber. **93**, 2054 [1960]; S. HÁLA und S. LANDA, Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 2692 [1960].

4) K. H. MEYER und K. SCHUSTER, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 819 [1922].

5) F. SONDHEIMER, Y. AMIEL und R. WOLOVSKY, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4247 [1957].

Aus XII ist durch katalytische Hydrierung 1.4-Di-[adamantyl-(1)]-butan (XIII) zugänglich.



Wir danken dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, für die gewährten Sachmittel. Ein weiterer Dank gilt der RUHRCHEMIE AG., Oberhausen-Holteln, für das in großzügiger Weise zur Verfügung gestellte Tetrahydrodicyclopentadien.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1-Brom-2-[adamantyl-(1)]-äthan (II): In einem 150-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Gaseinleitungsrohr und einem Gasableitungsrohr mit Blasenähler versehen ist, wird eine Lösung von 10 g *1-Brom-adamantan*⁶⁾ in 15 ccm Hexan im Kältebad auf -20 bis -25° gekühlt. Unter Rühren gibt man darauf 4 g gepulvertes Aluminiumbromid hinzu und leitet Äthylen so ein, daß die Gasaufnahme am Blasenähler kontrolliert werden kann. Die Reaktion setzt unter leichter Dunkelfärbung ein und ist nach 1 Stde. beendet. Die Reaktionslösung wird vom Katalysator in eine Mischung von Äther und Wasser abdekantiert. Die äther. Schicht wird abgetrennt und die wäßr. Phase noch einmal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte werden mit Wasser und verd. Natriumcarbonatlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid destilliert man den Äther ab. Der ölige Rückstand wird bei ca.

⁶⁾ H. STETTER, M. SCHWARZ und A. HIRSCHHORN, Chem. Ber. 92, 1629 [1959].

1 Torr destilliert. Bei 40–50° Badtemperatur sublimiert zuerst 1 g Adamantan weg, zwischen 80 und 110° destilliert eine farblose, ölige Flüssigkeit, die in der Vorlage erstarrt. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol erhält man Kristalle vom Schmp. 68–69°; Ausb. 6.5 g (57% d. Th.).

$C_{12}H_{19}Br$ (243.2) Ber. C 59.34 H 7.87 Br 32.79 Gef. C 59.25 H 8.00 Br 33.48

1.1-Dibrom-2-[adamantyl-(1)]-äthan (III): In einem 150-ccm-Zweihalskolben mit Rührer und Trockenröhrchen wird ein Gemisch von 15 g *1-Brom-adamantan* und 20 ccm *Vinylbromid* im Kältebad auf –65° gekühlt. Unter Rühren gibt man 4.5 g gepulvertes Aluminiumbromid portionsweise zu und rührt noch 3 Stdn. bei gleicher Temp. weiter. Darauf gießt man das Reaktionsgemisch in eine Mischung von 30 ccm Wasser und 30 ccm Äther. Man schüttelt kräftig durch, trennt die äther. Phase ab, zieht die wäbr. Schicht noch einmal mit Äther aus und wäscht die vereinigten äther. Extrakte mit Wasser und verd. Natriumcarbonatlösung. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid und dem Abdestillieren des Lösungsmittels destilliert man den Rückstand i. Vak. Ausb. 18.2 g (81% d. Th.), Sdp.₂ 117–118°.

$C_{12}H_{18}Br_2$ (322.1) Ber. C 44.74 H 5.63 Br 49.62 Gef. C 44.84 H 5.71 Br 49.28

1-Brom-2-[adamantyl-(1)]-äthylen (IV): Eine Lösung von 0.7 g fein gepulvertem Kaliumhydroxyd in 10 ccm Diäthylenglykol wird nach Zugabe von 4.0 g *III* 6 Stdn. im Ölbad auf 220° erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 30 ccm Wasser und extrahiert mit Äther. Der Ätherextrakt wird zweimal mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Rückstand wird i. Vak. sublimiert. Man erhält farblose, lange Nadeln vom Schmp. 114–117°, die aus Methanol umkristallisiert werden. Ausb. 2.0 g (67% d. Th.), Schmp. 117–118°.

$C_{12}H_{17}Br$ (241.2) Ber. C 59.75 H 7.08 Gef. C 59.73 H 6.89

Adamantyl-(1)-acetylen (V): 15 g gepulvertes Kaliumhydroxyd in 30 ccm Diäthylenglykol werden mit 15 g *III* 9 Stdn. im Ölbad unter Rückfluß erhitzt. Dabei sublimiert das sich bildende *V* in den Kühler und muß ab und zu in das Reaktionsgemisch zurückgegeben werden. Nach Beendigung der Reaktionszeit destilliert man, bis keine festen Anteile mehr übergehen. Das Destillat wird mit Äther extrahiert, die äther. Phase mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers erstarrt der Rückstand nach kurzer Zeit. Er wird i. Vak. bei 70–80° sublimiert und evtl. aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 6.0 g (80% d. Th.), Schmp. 83°.

$C_{12}H_{16}$ (160.2) Ber. C 89.96 H 10.04 Gef. C 89.31 H 9.97

Adamantyl-(1)-methyl-keton (VI): 500 mg *V* werden mit 250 mg HgO, 10 ccm Methanol und 10 ccm 20-proz. Schwefelsäure 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Das Keton kristallisiert dabei in langen Nadeln aus, die abfiltriert werden. Aus dem Filtrat läßt sich durch Zugabe von Wasser noch eine weitere Fraktion gewinnen. Schmp. 53–54° (aus Methanol/Wasser). *2.4-Dinitrophenylhydrazon*: Schmp. 219°. Die Verbindung ist in allen Eigenschaften mit dem früher³⁾ auf anderem Wege hergestellten Präparat identisch.

Enoläther VII: Die Lösung von 0.8 g Natrium in 20 ccm absol. Methanol erhitzt man im Einschlußrohr mit 2.0 g *V* 15 Stdn. auf 195°. Nach dem Erkalten gießt man in 50 ccm Wasser und nimmt das ausfallende Reaktionsprodukt in Äther auf. Der Ätherextrakt wird zweimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Rückstand wird i. Vak. fraktioniert. Ausb. 2.0 g (83% d. Th.), Sdp. 69–71°/1.5 Torr.

$C_{13}H_{20}O$ (192.3) Ber. C 81.20 H 10.48 O 8.32 Gef. C 81.78 H 10.02 O 8.53

Adamantyl-(1)-propionsäure (VIII): Aus 0.25 g Magnesium und 1.1 g Äthylbromid bereitet man in 10 ccm Äther eine Lösung der Grignard-Verbindung. Darauf läßt man eine Lösung

von 1.6 g *V* in 15 ccm absol. Äther zutropfen und erwärmt dann noch 2 Stdn. unter Rückfluß. Zu dieser Lösung gibt man nun unter Kühlung in einem Kältebad (Kohlendioxyd/Trichloräthylen) überschüssiges festes *Kohlendioxyd* und zersetzt nach 2stdg. Reaktion mit Eis und verd. Schwefelsäure. Die wäbr. Schicht wird noch einmal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte wäscht man dann noch einmal mit Wasser und extrahiert darauf die Säure durch viermaliges Ausschütteln mit verd. Natronlauge. Aus der Ätherschicht ließen sich 200 mg Ausgangssubstanz zurückgewinnen. Die vereinigten alkalischen Extrakte werden mit verd. Salzsäure angesäuert und die ausgefallene Säure mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen des Ätherextraktes über Calciumchlorid und dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein Öl, das beim Anreiben erstarrt. Die Säure kann aus Petroläther umkristallisiert werden. Ausb. 1.4 g (78% d. Th.), Schmp. 130–131°.

$C_{13}H_{16}O_2$ (204.3) Ber. C 76.42 H 7.89 Gef. C 76.37 H 8.08

2-Hydroxy-2-methyl-4-[adamantyl-(1)]-butin-(3) (IX): 1.6 g *V* werden, wie im vorstehenden Beispiel beschrieben wurde, in die Grignard-Verbindung übergeführt. Dieser Lösung läßt man unter Rühren und Kühlung mit Wasser 0.6 g über P_2O_5 destilliertes *Aceton*, gelöst in 5 ccm absol. Äther, zutropfen. Man erwärmt dann noch 1 Stde. unter Rückfluß und zersetzt nach dem Erkalten mit Eis und verd. Salzsäure. Man trennt die Phasen, äthert die wäbr. Schicht noch einmal aus, wäscht die äther. Extrakte einmal mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers erstarrt der ölige Rückstand beim Anreiben. Ausb. 1.85 g (85% d. Th.), Schmp. 80–81° (aus Methanol/Wasser).

$C_{15}H_{22}O$ (218.3) Ber. C 82.52 H 10.10 Gef. C 82.27 H 10.09

1-Hydroxy-1.1-diphenyl-3-[adamantyl-(1)]-propin-(2) (X): 1.6 g *V* und 1.9 g *Benzophenon* werden, wie bei IX beschrieben, zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Es wurden 2.9 g eines zähen, farblosen Öles erhalten, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Das Rohprodukt eignet sich für die Meyer-Schuster-Umlagerung ohne weitere Reinigung.

1-Oxo-1-[adamantyl-(1)]-3.3-diphenyl-propen-(2) (XI): 1.0 g des rohen *Carbinols X* werden in 5 ccm Eisessig gelöst und unter Eiskühlung mit 0.5 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Nach 3stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. gießt man das Gemisch auf Eis. Das sich hierbei abscheidende Öl wird nach längerem Stehenlassen fest. Der Kristallkuchen wird scharf abgesaugt und auf Ton abgepreßt. Gelbe Nadeln vom Schmp. 119–121° (aus Methanol/Wasser), Ausb. 0.7 g (70% d. Th.).

Das IR-Spektrum zeigt die für die α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen charakteristischen Banden.

$C_{25}H_{26}O$ (342.5) Ber. C 87.67 H 7.64 Gef. C 87.78 H 7.86

1.4-Di-[adamantyl-(1)]-diacetylen (XII): 2 g *V* in 60 ccm Pyridin werden mit 16.0 g neutralem Kupfer(II)-acetat 4 Stdn. auf 55–60° erwärmt und über Nacht stehengelassen. Man destilliert darauf das Pyridin i. Vak. ab und gibt 200 ccm 7-proz. Salzsäure zum Rückstand. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser und verd. Ammoniak ausgewaschen und darauf mit Methanol ausgekocht. Beim Umkristallisieren aus Dioxan erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 348–350° (Zers.). Ausb. 1.6 g (80% d. Th.).

$C_{24}H_{30}$ (318.5) Ber. C 90.50 H 9.50 Gef. C 90.24 H 9.51

1.4-Di-[adamantyl-(1)]-butan (XIII): 0.7 g XII nehmen in 50 ccm Tetrahydrofuran unter Zusatz von ca. 2 g Raney-Nickel 85% des berechneten *Wasserstoffs* auf. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Äthanol mehrfach umkristallisiert. Man erhält 500 mg (70% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 130–132°.

$C_{24}H_{38}$ (326.5) Ber. C 88.27 H 11.73 Gef. C 88.14 H 11.51