

Wolfgang Rundel

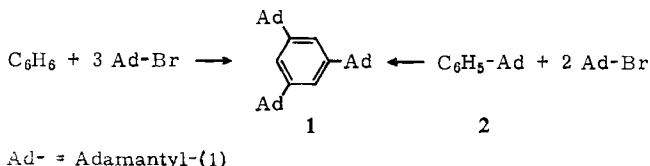
Notiz über die Darstellung von 1.3.5-Tri-adamantyl-(1)-benzol

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 10. Februar 1966)

Als Ausgangsprodukt für weitere Synthesen wurde 1.3.5-Tri-adamantyl-(1)-benzol (1) benötigt, dessen Darstellung in Anlehnung an die bekannte Synthese von Phenyladamantan (2)¹⁾ durch Friedel-Crafts-Reaktion aus 2 bzw. Benzol und 1-Brom-adamantan möglich sein sollte. Doch konnte mit sublimiertem Eisen(III)-chlorid weder in Schwefelkohlenstoff noch in Nitrobenzol ein einheitliches Reaktionsprodukt erhalten werden²⁾.

Geeignet erwies sich dagegen Aluminiumchlorid in flüssigem Schwefeldioxyd als Reaktionsmedium. So konnte, sowohl ausgehend von Phenyladamantan als auch von Benzol direkt, mit 2 bzw. 3 Äquivalenten 1-Brom-adamantan 1 vom Schmp. 425° in einer Ausbeute von 35–40% gewonnen werden:



Der Konstitutionsbeweis für 1 stützt sich auf das ermittelte Molekulargewicht, das NMR-Spektrum, das mit 8,2, 8,0 und ca. 7,95 τ (Adamantyl-(1)) und 2,8 τ (Phenyl) dem des Phenyladamantans 2 bis auf das veränderte Intensitätsverhältnis $H_{\text{aromat.}} : H_{\text{aliph.}}$ weitgehend gleicht³⁾, und das IR-Spektrum (860, 705/cm = symm. trisubstituiertes Benzol).

Herrn Prof. Dr. Eugen Müller danke ich für die großzügige Unterstützung der Versuche, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Hilfe und den Firmen Dehydag und Henkel & Cie für die Überlassung von Chemikalien.

Beschreibung der Versuche

1.3.5-Tri-adamantyl-(1)-benzol (1): In ca. 80–100 ccm verflüssigtem Schwefeldioxyd löst man 1,6 g leicht zerkleinertes, wasserfreies Aluminiumchlorid (Schwefeldioxyd sieden lassen!). In die wieder gekühlte Lösung gibt man nacheinander 1,0 g Phenyladamantan und 2,0 g 1-Brom-adamantan (bzw. 0,35 g Benzol p. a. und 3,0 g 1-Brom-adamantan) und läßt unter gelegentlichem Umschütteln 48 Stdn. bei –20 bis –25° verschlossen stehen. Anschließend läßt man den größten Teil Schwefeldioxyd absieden, zersetzt durch Einwerfen von Eisstückchen und nach völligem Auftauen mit 2*n* HCl, saugt ab, wäscht säurefrei, trocknet und kocht das farblose, pulverige Rohprodukt (2,2–2,5 g) mit ca. 100 ccm Methanol gut aus. Den noch heiß abgesaugten, getrockneten Rückstand extrahiert man erschöpfend mit Cyclohexan aus

¹⁾ H. Stetter, M. Schwarz und A. Hirschhorn, Chem. Ber. 92, 1629 (1959): aus 1-Bromadamantan und überschüssigem Benzol mit wasserfreiem Eisen(III)-chlorid.

²⁾ Dagegen war (in Schwefelkohlenstoff) aus Phenol [4-Hydroxy-phenyl]-adamantan vom Schmp. 177,5–178° zu 75% erhältlich.

³⁾ Phenyladamantan: 8,25, 8,1, 7,96 und 2,89 τ ; R. C. Fort und P. v. R. Schleyer, J. org. Chemistry 30, 789 (1965).

der Hülse⁴⁾ und chromatographiert die eingeeengte Lösung mit Cyclohexan an ca. 100 g Aluminiumoxyd (neutral, Akt.-St. I). Nach Entfernen von etwas Vorlauf und einer weniger reinen Endfraktion erhält man 0.8–0.9 g (35–40%) weitgehend reines **1**. (In der Säule verbleiben mit Äther eluierbare, glasig erstarrende Anteile.)

Weitere Reinigung erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel (Säule oder Platte/Cyclohexan) oder Kristallisation aus Toluol (mikrokristallines Pulver) oder Chloroform (12fache Menge; chloroformhaltige farblose Kristalle, die an der Luft schnell unter Abgabe des Kristallsolvens zerfallen), Schmp. 425–428° (unkorr., reine Proben o. Zers.), kaum flüchtig.

$C_{36}H_{48}$ (480.7) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 90.03 H 9.93

Mol.-Gew. 450 (in Benzol n. Beckmann); 480 (massenspekt.)

Aus zu früh (nach ca. 12 Stdn.) aufgearbeiteten Ansätzen konnten geringe Mengen *p*-Diadamantyl-benzol (von Cyclohexan nach **1** eluiert) herauschromatographiert werden: aus Toluol farblose Flitter vom Schmp. 296–298°, Mol.-Gew. 346 (massenspekt.), IR: 795/cm (*p*-disubstit. Benzol).

⁴⁾ Es hinterbleibt ein gequollener Rückstand, der beim Unterlassen dieser Operation die nachfolgende Chromatographie sehr erschwert.