

Hermann Stetter und Wolf-Dieter Last

Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur, XLIV¹⁾

Über Adamantan-phosphonsäure-(1)-dichlorid

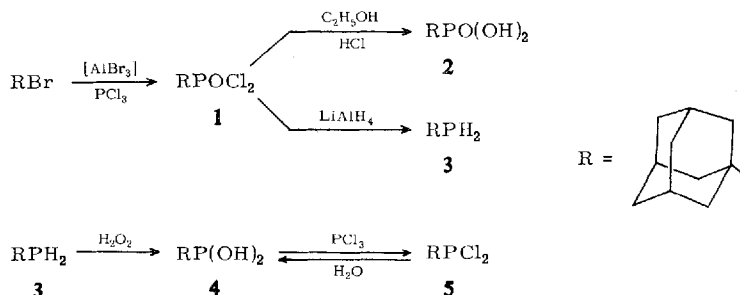
Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 28. April 1969)

Die Reaktion von 1-Brom-adamantan mit Phosphortrichlorid in Gegenwart von Aluminiumbromid führt zur Bildung von Adamantan-phosphonsäure-(1)-dichlorid (**1**). Die Eigenschaften der Verbindung und die Darstellung weiterer phosphorhaltiger 1-Adamantan-Verbindungen werden beschrieben.

Durch Direktsubstitution des Adamantans mit Thionylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid läßt sich Adamantan-sulfinssäure-(1)-chlorid¹⁾ darstellen. Die Reaktion verläuft nach einem ionischen Kettenmechanismus unter intermediärer Bildung des Adamantyl-(1)-Carboniumions. Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen wurde auch die Möglichkeit einer Reaktion des Adamantans mit Phosphortrihalogeniden in Gegenwart von *Friedel-Crafts*-Katalysatoren diskutiert. Nimmt man bei der Umsetzung von Adamantan mit Phosphortrichlorid in Gegenwart von Aluminiumbromid ebenfalls einen ionischen Reaktionsmechanismus an, so sollte Dichlor-adamantyl-(1)-phosphin (**5**) entstehen.

In Gegenwart von *Friedel-Crafts*-Katalysatoren reagierte Adamantan jedoch nicht mit Phosphortrichlorid. Adamantan wurde bei allen Versuchen unverändert zurück-erhalten. Dagegen führte die Reaktion von 1-Brom-adamantan mit Phosphortrichlorid in Gegenwart von Aluminiumbromid in 82proz. Ausbeute in Analogie zu einem



¹⁾ XLIII. Mittel.: H. Stetter, M. Krause und W.-D. Last, Chem. Ber. 102, 3357 (1969), vorstehend.

allgemeinen Darstellungsverfahren für aliphatische Phosphonsäuredichloride²⁾ zu Adamantan-phosphonsäure-(1)-dichlorid (**1**). **1** ließ sich in Gegenwart von Pyridin nach analogen Vorschriften³⁾ weder verestern, noch zur Bildung von Amiden heranziehen. Sogar die Hydrolyse, die normalerweise bei Raumtemperatur erfolgt²⁾, gelang erst nach mehrstündigem Erwärmen. Besser verlief die Verseifung unter gleichzeitiger Zugabe von Äthanol und wäßrigem Chlorwasserstoff. Nach dieser Vorschrift⁴⁾ war Adamantan-phosphonsäure-(1) (**2**) glatt erhältlich.

Die Reduktion von **1** mit Lithiumalanat in Äther lieferte unter sorgfältigem Sauerstoffausschluß in maximal 84proz. Ausbeute Adamantyl-(1)-phosphin (**3**). Oxydation mit Luft oder Wasserstoffperoxid⁵⁾ ergab daraus die Phosphonigsäure **4**. Als Nebenprodukt entstand dabei jedoch in jedem Fall durch weitergehende Oxydation die Phosphonsäure **2**.

Auch das schon eingangs erwähnte Dichlor-adamantyl-(1)-phosphin (**5**) konnte durch Umsetzung von **4** mit Phosphortrichlorid zu 62% isoliert werden. Schonende Hydrolyse bei Raumtemperatur lieferte in glatter Reaktion wieder **4** zurück.

Beschreibung der Versuche

Umsetzung von Adamantan mit PCl_3 in Gegenwart von $AlBr_3$: 13.6 g (0.1 Mol) Adamantan, 40 g (0.15 Mol) $AlBr_3$ und 200 ccm PCl_3 werden 5 Stdn. unter Rühren und Rückfluß erwärmt. Das überschüss. PCl_3 wird i. Vak. abdestilliert und der braunrot gefärbte Rückstand nach Zugabe von 200 ccm CCl_4 vorsichtig mit Wasser zersetzt. Die org. Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand bei 100°/3 Torr sublimiert. Ausb. 12.2 g unumgesetztes Adamantan.

*Adamantan-phosphonsäure-(1)-dichlorid (**1**)*: 21.5 g (0.1 Mol) 1-Brom-adamantan, 40 g (0.15 Mol) $AlBr_3$ und 200 ccm PCl_3 werden 5 Stdn. unter Rühren und Rückfluß erwärmt. Nach dem Abkühlen wird filtriert, der Rückstand mit 100 ccm Benzin gewaschen, in 300 ccm CCl_4 suspendiert und unter Eiskühlung vorsichtig mit Wasser zersetzt. Die org. Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Der Rückstand wird bei 135–136°/2 Torr destilliert, wobei das farblose Produkt in der Vorlage erstarrt. Zur Analyse wird bei 70–80°/1 Torr sublimiert und aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 21.7 g (82%), Schmp. 102–103° (im zugeschmolzenen Röhrchen).

$C_{10}H_{15}Cl_2OP$ (253.1) Ber. C 47.45 H 5.97 Cl 28.01 P 12.24
Gef. C 47.25 H 5.95 Cl 27.86 P 12.32

*Umsetzung von **1** mit Äthanol in Pyridin*: 12.7 g (0.05 Mol) **1** werden zusammen mit 9.2 g (0.2 Mol) Äthanol und 7.9 g (0.1 Mol) Pyridin 3 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Anschließend wird unter Zusatz von verd. Salzsäure auf Eis gegossen, abfiltriert und aus Aceton umkristallisiert. Schmp. 101–102°, Ausb. 10.8 g unumgesetztes **1**.

*Umsetzung von **1** mit Piperidin in Benzol*: 12.7 g (0.05 Mol) **1** und 17 g (0.2 Mol) Piperidin, gelöst in 200 ccm absol. Benzol, werden 48 Stdn. unter Rühren und Rückfluß erwärmt. Dann wird filtriert und das Filtrat zur Trockene eingeeengt. Schmp. 101–102°, Ausb. 12.1 g unumgesetztes **1**.

²⁾ K. Sasse in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. XII/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.

³⁾ A. D. F. Toy, J. Amer. chem. Soc. **70**, 186 (1948); G. O. Doak und L. D. Freedman, ebenda **76**, 1621 (1954).

⁴⁾ P. C. Crofts und G. M. Kosolapoff, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3379 (1953).

⁵⁾ M. C. Hoff und P. Hill, J. org. Chemistry **24**, 356 (1959).

Adamantan-phosphonsäure-(1) (2): a) 5 g **1** werden 6 Stdn. mit 100 ccm *Wasser* unter Rückfluß erhitzt. Die wäbr. Lösung wird in der Kälte filtriert und der Rückstand aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 2.9 g (68%), Schmp. 297—305° (Zers.).

b) 25.3 g (0.1 Mol) **1** in 100 ccm Äthanol werden mit 200 ccm konz. *Salzsäure* versetzt und 5 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und der Rückstand aus Eisessig mehrfach umkristallisiert. Ausb. 21 g (97%), Schmp. 308—310° (Zers.).

$C_{10}H_{17}O_3P$ (216.2) Ber. C 55.55 H 7.92 P 14.32 Gef. C 55.32 H 8.07 P 13.79

Adamantyl-(1)-phosphin (3): Unter Stickstoff wird eine Lösung von 25.3 g (0.1 Mol) **1** in 150 ccm absol. Äther innerhalb von 2 Stdn. zu einer Suspension von 7 g $LiAlH_4$ in 400 ccm absol. Äther getropft. Nach 1 stdg. Rühren unter Rückfluß wird das überschüss. $LiAlH_4$ durch Zugabe von 200 ccm verd. Salzsäure zerstört, die org. Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und unter Stickstoff eingengt. Der Rückstand wird i. Vak. unter Stickstoff fraktioniert. Ausb. 14.1 g (84%), Sdp.₁ 75°.

$C_{10}H_{17}P$ (168.2) Ber. C 71.40 H 10.18 Gef. C 71.20 H 10.25

Adamantan-phosphonigsäure-(1) (4)

a) 8.4 g **3** werden mit 50 ccm 30proz. *Wasserstoffperoxid* vorsichtig bis zum Einsetzen der Reaktion auf etwa 50° erwärmt. Dann wird mit Wasser auf die Hälfte verdünnt, kurz aufgekocht und heiß filtriert. Nach dem Abkühlen können 2.5 g (25%) **4** isoliert werden. Schmp. 167—168°. Der Rückstand wird mit $CHCl_3$ ausgekocht und dann aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält 3.6 g (33%) **2**, Schmp. 295—298° (Zers.).

b) 2.4 g (0.01 Mol) **5** werden in 50 ccm *Wasser* 10 Stdn. intensiv bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird filtriert und der Rückstand mehrfach aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 1.9 g (95%) **4**, Schmp. 171—173°.

$C_{10}H_{17}O_2P$ (200.2) Ber. C 59.99 H 8.55 P 15.47 Gef. C 59.75 H 8.48 P 15.56

Dichlor-adamantyl-(1)-phosphin (5): 10 g (0.05 Mol) **4** werden in kleinen Portionen innerhalb von 10 Min. zu 75 ccm PCl_3 gegeben. Man rührt noch 5 Min. weiter, trennt die entstandene phosphorige Säure ab, engt i. Vak. ein und destilliert den Rückstand bei 100 bis 101°/0.2 Torr. Zur Analyse wird bei 50°/0.5 Torr mehrfach sublimiert. Ausb. 7.4 g (62%), Schmp. 54—55° (im zugeschmolzenen Röhrchen).

$C_{10}H_{15}Cl_2P$ (237.1) Ber. C 50.65 H 6.38 Cl 29.91 P 13.06
Gef. C 50.57 H 6.48 Cl 29.86 P 12.94