

ZUR KENNTNIS DER 1.3.5.7-TETRASUBSTITUIERTEN ADAMANTANE

Hermann Stetter und Michael Krause
Institut für Organische Chemie der
Technischen Hochschule Aachen

(Received 14 February 1967)

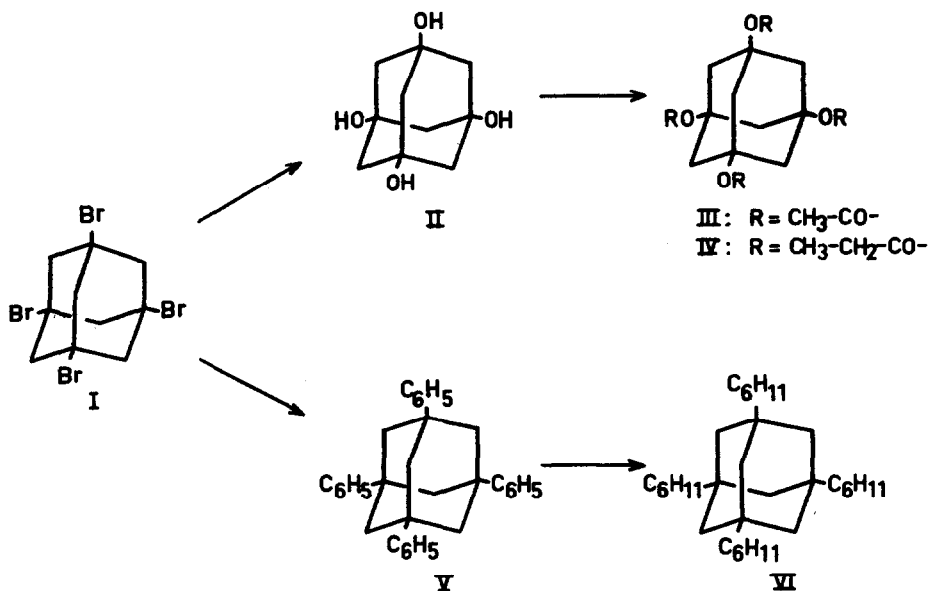
In einer früheren Veröffentlichung dieser Reihe (1) konnte gezeigt werden, daß sich Adamantan in Gegenwart vom Aluminiumbromid bei Temperaturen oberhalb von 150° in 1.3.5.7-Tetrabrom-adamantan(I) überführen läßt. Während 1-Brom-adamantan in Folge der Stabilität des Adamantyl(1)-Carboniumions sich als verhältnismäßig reaktiv erweist, beobachtet man in der Reihe beginnend beim 1-Brom-adamantan über das 1.3-Dibrom-adamantan und das 1.3.5-Tribrom-adamantan zum 1.3.5.7-Tetrabrom-adamantan in Folge des zunehmenden induktiven Effektes der Halogene auf die Ausbildung des Carboniumions eine starke Abnahme der Reaktionsfähigkeit.

1.3.5.7-Tetrabrom-adamantan(I) erweist sich als sehr wenig reaktiv. Versuche zur Durchführung der Carbonsäuresynthese nach Koch und Haaf sowie der Ritter-Reaktion, die beim 1-Brom-adamantan(2) und beim 1.3-Dibrom-adamantan (1) mit sehr guten Ausbeuten realisierbar sind, konnten bisher beim 1.3.5.7-Tetrabrom-adamantan(I) nicht erfolgreich durchgeführt werden.

Die Hydrolyse zum 1.3.5.7-Tetrahydroxy-adamantan(II) (Schmp. $317-320^{\circ}$ unter Zersetzung) ließ sich nur mit einem Gemisch von Silbersulfat

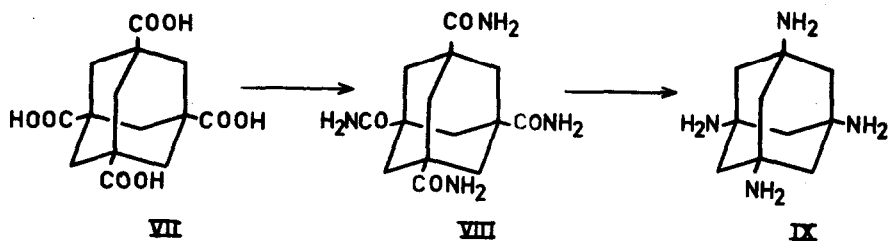
und konz. Schwefelsäure bei 80° durchführen. (Ausbeute 84 % d. Theorie). Aus II wurden mit Essigsäureanhydrid und Propionsäureanhydrid der Essigsäureester III (Schmp. $160,5 - 162^{\circ}$) und der Propionsäureester IV (Schmp. $92,5^{\circ}$) erhalten.

Keine Schwierigkeiten machte die Friedel-Crafts-Reaktion von 1.3.5.7-Tetrabrom-adamantan(I) mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumbromid als Katalysator. 1.3.5.7-Tetraphenyl-adamantan(V) (Schmp. $403-404^{\circ}$) konnte in 77,5 proz. Ausbeute erhalten werden. Die Hydrierung von V mit Raney-Nickel als Katalysator bei 200° und 150 atü lieferte 1.3.5.7-Tetracyclohexyl-adamantan(VI) (Schmp. $391-392^{\circ}$).



1.3.5.7-Tetraamino-adamantan(IX) konnte ausgehend von Adamantan-tetracarbonsäure-(1.3.5.7) (VII) (3) hergestellt werden. Hierzu wurde die Tetracarbonsäure über das Säurechlorid in Adamantan-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)-tetraamid(VIII) (Schmp. 357° unter Zers.) überführt. Das

Tetraamid konnte durch Hofmann-Abbau in 80 proz. Ausbeute zum 1.3.5.7-Tetraamino-adamantan (IX) (Schmp.: 193-195^o) abgebaut werden.



Literatur

1. H. Stetter u. C. Wulff, Chem. Ber. 93, 1366 (1960)
2. H. Stetter, M. Schwarz u. A. Hirschhorn, Chem. Ber. 92, 1629 (1959)
H. Stetter, J. Mayer, M. Schwarz u. C. Wulff, Chem. Ber. 93, 226 (1960)
3. Herstellung nach H. Stetter, O.E. Bänder u. W. Neumann, Chem. Ber. 89, 1922 (1956) oder S. Landa u. Z. Kamýček, Collect. Czech. Chem. Commun. 24, 4004 (1959)