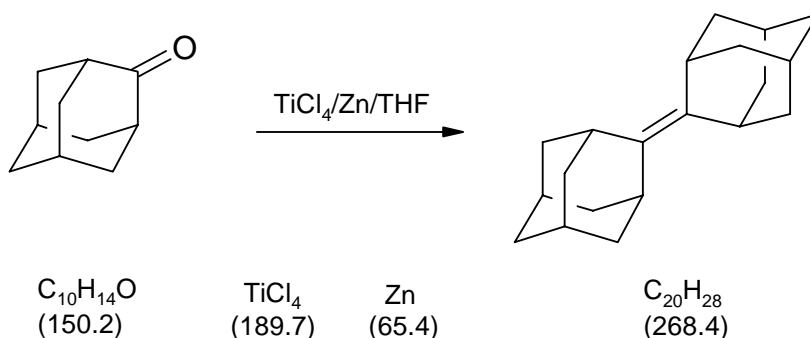


3012 Synthese von Adamantylidenadamantan aus Adamantanon



Literatur

D. Lenoir, *Synthesis*, **1989**, 883-896

Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

McMurry-Reaktion, Reduktive Kupplung, Alkensynthese
 Keton, Alken

Arbeitsmethoden

Arbeiten unter Schutzgas, Zutropfen mit Kolbenpipette, Zutropfen mit Tropftrichter, Rühren mit Magnetrührer, Erhitzen unter Rückfluss, Ausschütteln, Extrahieren, Abfiltrieren, Abrotieren, Umkristallisieren, Kühlen mit Eisbad, Heizen mit Ölbad

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 100 mmol)

Geräte

1000 mL Dreihalskolben, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Innenthermometer, Büchnertrichter, Absaugflasche, Blasenähler, Kolbenpipette, Schutzgasversorgung, Tropftrichter mit Druckausgleich, Scheidetrichter, Rotationsverdampfer, Eisbad, Ölbad

Chemikalien

2-Adamantanon (Schmp. 250-255 °C)	15.0 g (100 mmol)
Titan(IV)-chlorid (Sdp. 136 °C)	20.3 g (11.8 mL, 100 mmol)
Zinkstaub	14.3 g (218 mmol)
Tetrahydrofuran (Sdp. 66 °C) (absolut)	430 mL
Kaliumcarbonat	etwa 21 g
Cyclohexan (Sdp. 81 °C)	250 mL
Ethanol	
Natriumsulfat zum Trocknen	etwa 5 g

Durchführung der Reaktion

Die Reaktion muss unter Schutzgas durchgeführt werden. Die Zugabe von Titan-tetrachlorid sollte unter Aufsicht erfolgen.

Die Reaktionsapparatur besteht aus einem 1000 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Magnetrührstab und Vakuum- bzw. Schutzgasanschluss. Der Kolben wird im Vakuum ausgeheizt und mit Stickstoff belüftet. Man gibt 280 mL absolutes Tetrahydrofuran in den Kolben und kühlt im Eisbad auf etwa 0 °C Innentemperatur. Unter Stickstoffatmosphäre und unter Rühren lässt man bei einer Innentemperatur von 0 bis maximal 5 °C aus einer Kolbenpipette langsam 11.8 mL (20.3 g, 100 mmol) Titan-tetrachlorid zutropfen (Tropfgeschwindigkeit etwa 1 Tropfen pro 5 Sekunden). Zu dem gelben Reaktionsgemisch gibt man dann unter Rühren in mehreren kleinen Portionen 14.3 g (218 mmol) Zinkstaub. 5 Minuten nach der letzten Zinkzugabe lässt man aus einem Tropftrichter die Lösung von 15.0 g (100 mmol) 2-Adamantanon in 150 mL absolutem Tetrahydrofuran zutropfen und erhitzt anschließend 20 Stunden unter Rückfluss.

Aufarbeitung

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur gibt man 215 mL einer 10%igen wässrigen K_2CO_3 -Lösung zu und schüttelt 5 mal mit je 50 mL Cyclohexan aus. Die organischen Extrakte werden vereinigt, zweimal mit je 50 mL Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel abrotiert.
Rohausbeute: 12.3 g

Das Rohprodukt wird aus Ethanol mit wenig Cyclohexan umkristallisiert.
Ausbeute: 11.4 g (42.5 mmol, 85%); weißer Feststoff, Schmp. 189-190 °C

Anmerkungen

Bei einem 1 mmol Ansatz entsteht vorwiegend 2-Hydroxyadamantan.
Die Verwendung von *tert*-Butylmethylether anstelle von Tetrahydrofuran ist nicht möglich.

Abfallbehandlung**Entsorgung**

Abfall	Entsorgung
abrotiertes Lösungsmittelgemisch	Lösungsmittel, halogenfrei
wässrige Phase nach dem Ausschütteln	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
Natriumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

Ohne die Zeit zum Rückflusskochen etwa 3 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Nach Zugabe der Kaliumcarbonat-Lösung und nach dem Ausschütteln

Schwierigkeitsgrad

Schwierig

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 10 mmol)

Geräte

100 mL Dreihalskolben, heizbarer Magnetprüher, Magnetprührstab, Innenthermometer, Büchnertrichter, Absaugflasche, Blasenprüher, Kolbenpipette, Schutzgasversorgung, Tropftrichter mit Druckausgleich, Scheidetrichter, Rotationsverdampfer, Eisbad, Ölbild

Chemikalien

2-Adamantanon (Schmp. 250-255 °C)	1.5 g (10.0 mmol)
Titan(IV)-chlorid (Sdp. 136 °C)	2.03 g (1.18 mL, 10.0 mmol)
Zinkstaub	1.43 g (21.8 mmol)
Tetrahydrofuran (Sdp. 66 °C) (absolut)	40 mL
Kaliumcarbonat	etwa 2 g
Cyclohexan (Sdp. 81 °C)	etwa 50 mL
Ethanol	
Natriumsulfat zum Trocknen	etwa 1 g

Durchführung der Reaktion

Die Reaktion muss unter Schutzgas durchgeführt werden. Die Zugabe von Titantetrachlorid sollte unter Aufsicht erfolgen.

Die Reaktionsapparatur besteht aus einem 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Magnetprührstab und Vakuum- bzw. Schutzgasanschluss. Der Kolben wird im Vakuum ausgeheizt und mit Stickstoff belüftet. Man gibt 30 mL absolutes Tetrahydrofuran in den Kolben und kühlt im Eisbad auf etwa 0 °C Innentemperatur. Unter Stickstoffatmosphäre und unter Rühren lässt man bei einer Innentemperatur von 0 bis maximal 5 °C aus einer Kolbenpipette langsam 1.18 mL (2.03 g, 10.0 mmol) Titantetrachlorid zutropfen (Tropfgeschwindigkeit etwa 1 Tropfen pro 5 Sekunden). Zu dem gelben Reaktionsgemisch gibt man dann unter Rühren in mehreren kleinen Portionen 1.43 g (21.8 mmol) Zinkstaub. 5 Minuten nach der letzten Zinkzugabe lässt man aus einem Tropftrichter die Lösung von 1.50 g (10.0 mmol) 2-Adamantanon in 10 mL absolutem Tetrahydrofuran zutropfen und erhitzt anschließend 20 Stunden unter Rückfluss.

Aufarbeitung

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur gibt man 21.5 mL einer 10%igen wässrigen K_2CO_3 -Lösung zu und schüttelt 5 mal mit je 5-10 mL Cyclohexan aus. Die organischen Extrakte werden vereinigt, zweimal mit je 5 mL Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel abrotiert. Rohausbeute: 1.43 g

Das Rohprodukt wird aus Ethanol mit wenig Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 1.10 g (4.10 mmol, 82%); weißer Feststoff, Schmp. 189-190 °C

Anmerkungen

Bei einem 1 mmol Ansatz entsteht vorwiegend 2-Hydroxyadamantan.

Die Verwendung von *tert*-Butylmethylether anstelle von Tetrahydrofuran ist nicht möglich.

Abfallbehandlung**Entsorgung**

Abfall	Entsorgung
abrotiertes Lösungsmittelgemisch	Lösungsmittel, halogenfrei
wässrige Phase nach dem Ausschütteln	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
Natriumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

Ohne die Zeit zum Rückflusskochen etwa 3 Stunden.

Unterbrechungsmöglichkeit

Nach Zugabe der Kaliumcarbonat-Lösung und nach dem Ausschütteln.

Schwierigkeitsgrad

Schwierig

Analytik**GC**

Probenvorbereitung:

Ein Probe der Substanz wird mit 1 mL *tert*-Butylmethylether verdünnt und davon wird 1 µL eingespritzt.

GC-Bedingungen:

Säule: Macherey und Nagel, SE-54, 326-MN-30705-9, Länge 25 m, ID 0.32 mm, DF 0.25µm

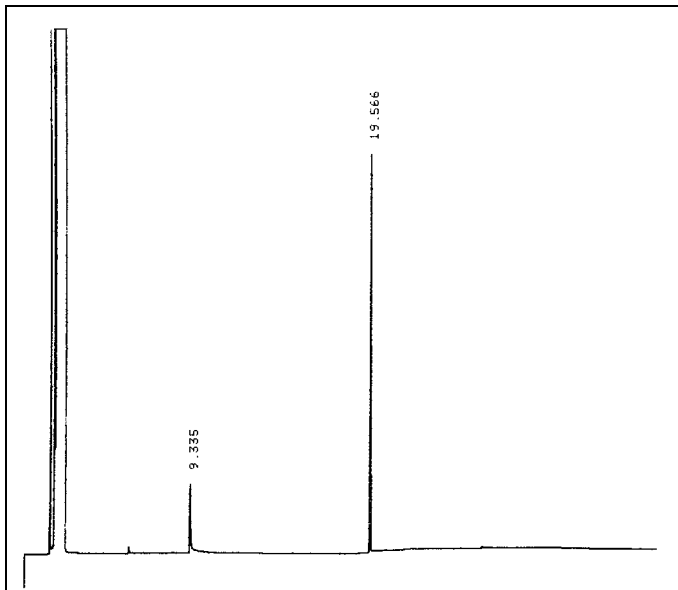
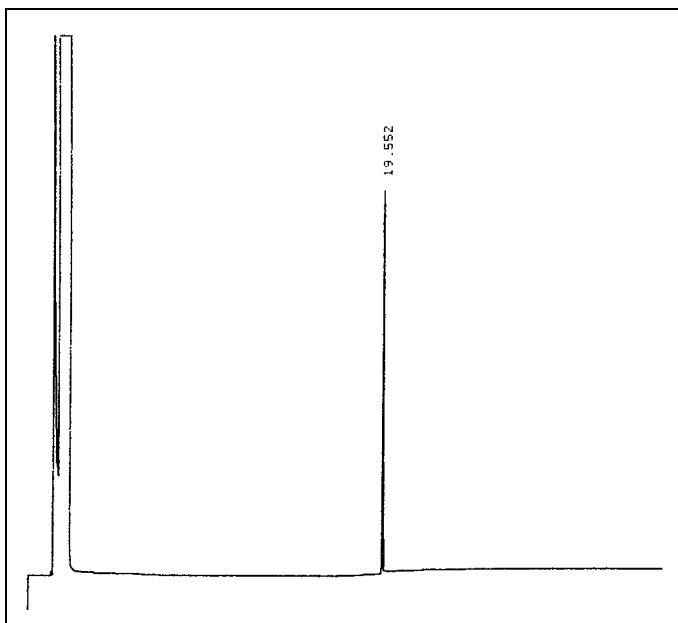
Aufgabesystem: Gerstel Kaltaufgabesystem KAS mit Steuergerät, Injektortemperatur 250 °C;
Splitverhältnis 1:20, eingespritzte Menge 1 µL

Trägergas: Stickstoff, Säulenvordruck 62 kPa, Flussrate 1.04 mL/min

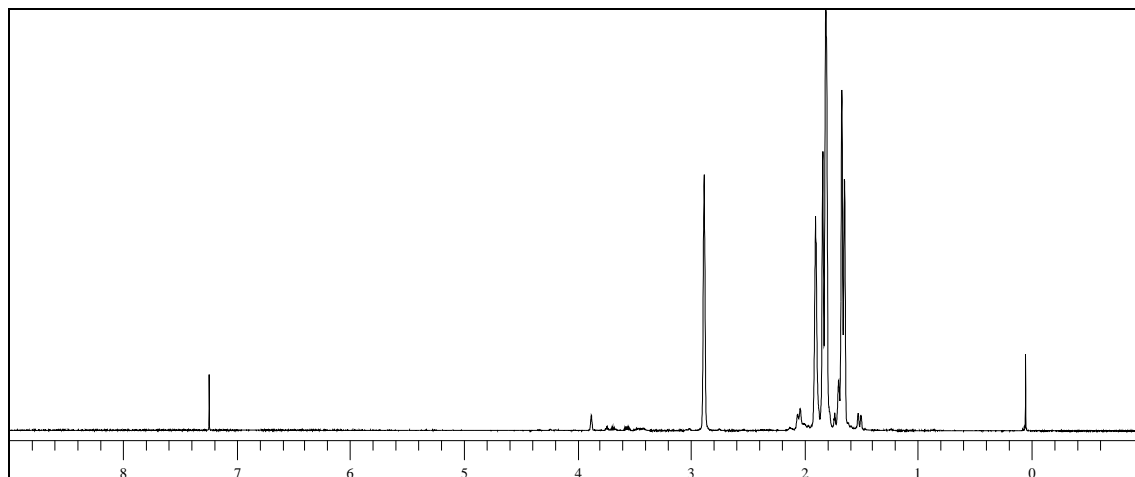
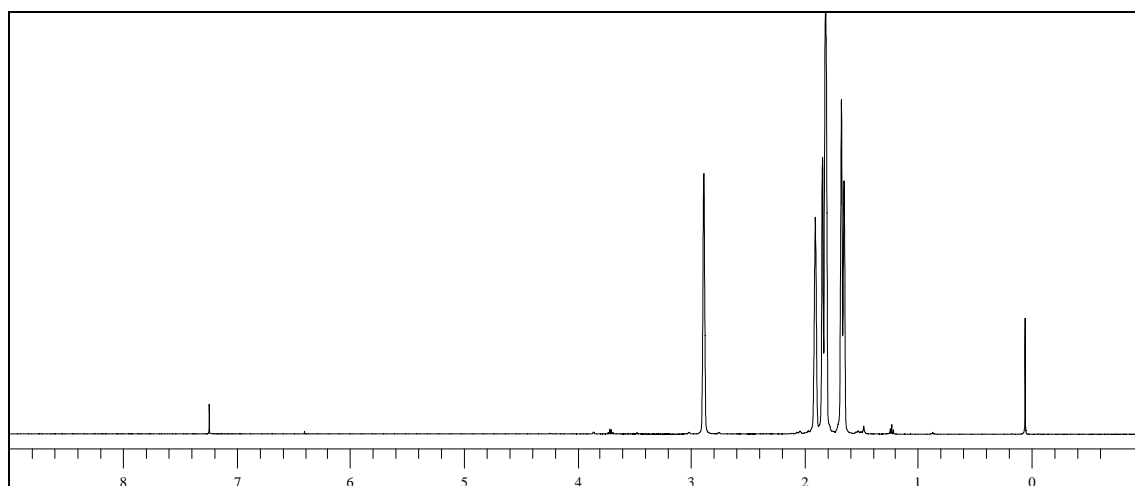
Ofentemperatur: Starttemperatur 100 °C, Haltezeit 1 min, Heizrate 10 °C/min, Endtemperatur 250 °C, Haltezeit 30 min

Detektor: FID, 275 °C

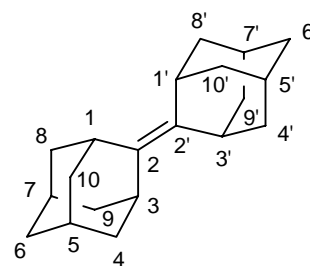
Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

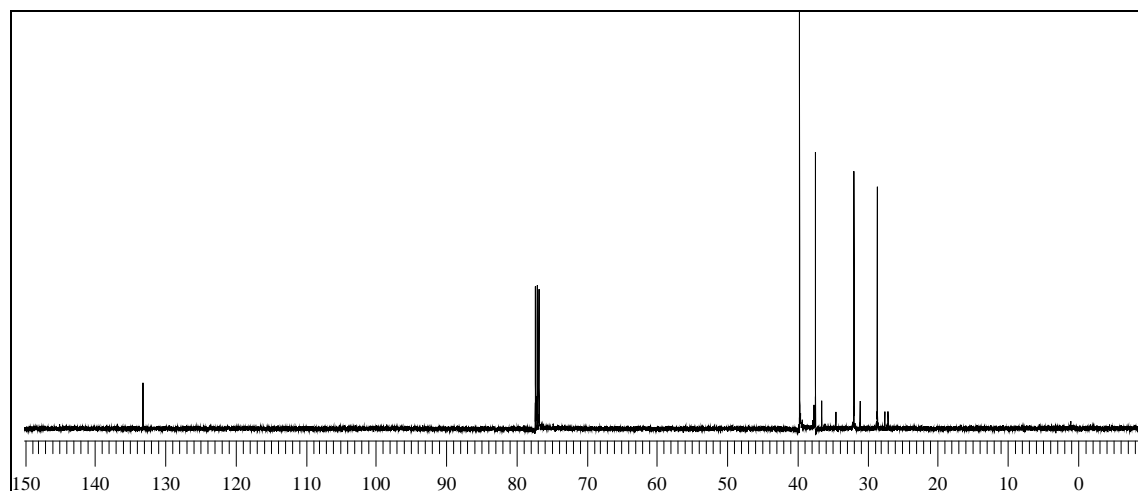
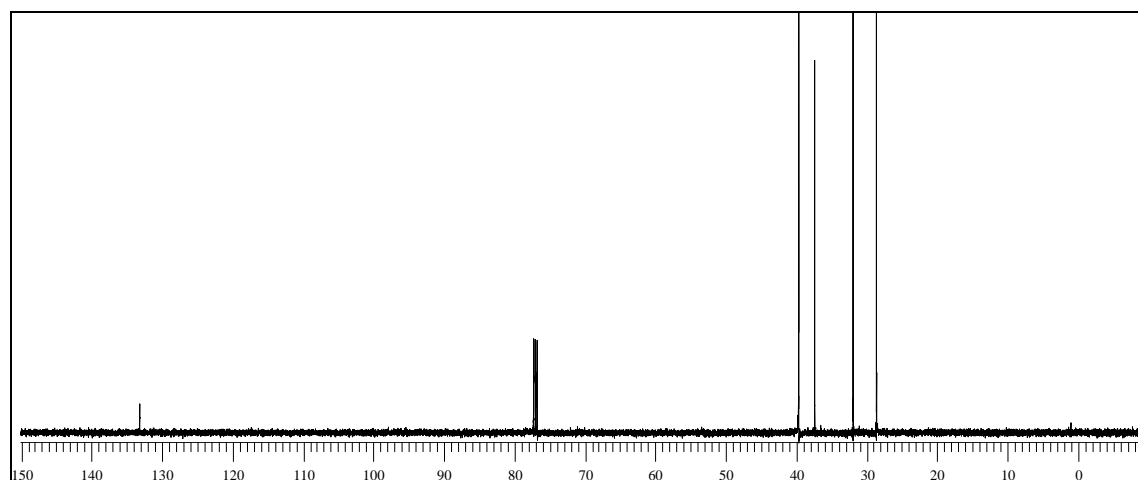
GC vom Rohprodukt**GC vom Reinprodukt**

Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent	
		Rohprodukt	Reinprodukt
19.5	Produkt (Adamantylidenadamantan)	83.2	100
9.3	Nebenprodukt (2-Hydroxyadamantan, bestimmt mit GC/MS)	16.9	

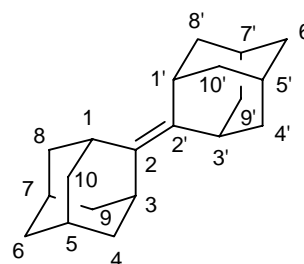
^1H NMR-Spektrum vom Rohprodukt (500 MHz, CDCl_3) **^1H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (500 MHz, CDCl_3)**

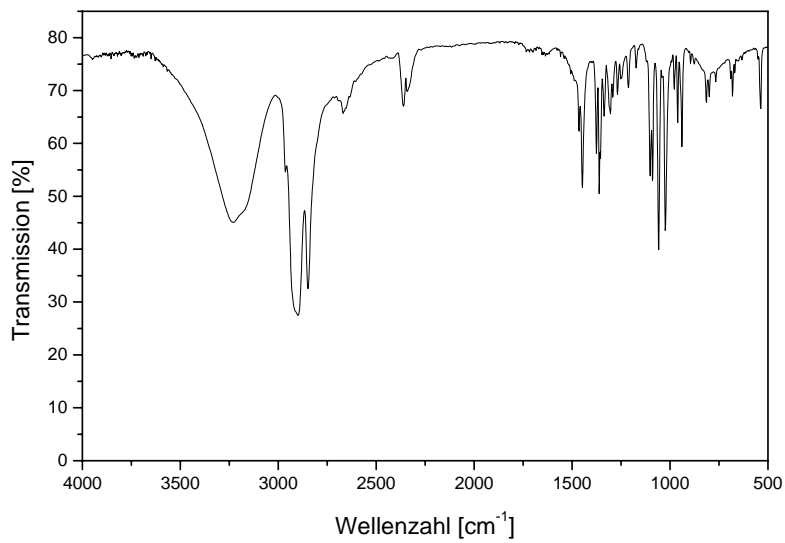
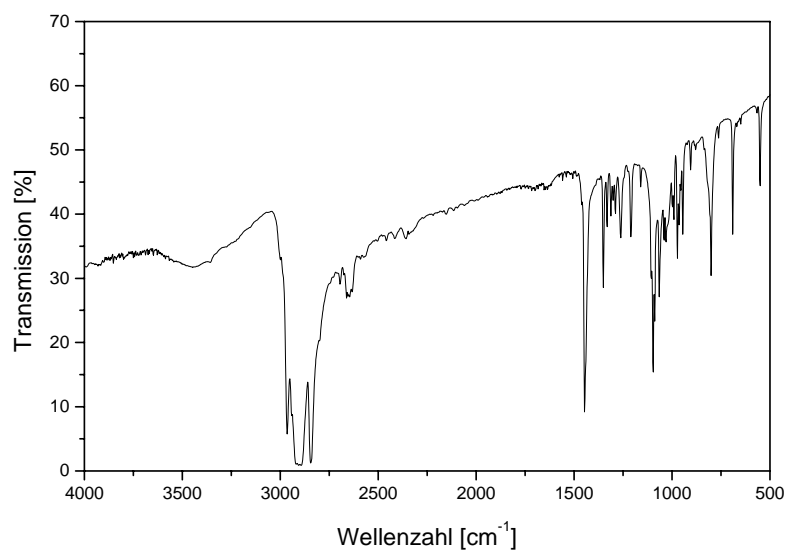
δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
1.63 - 1.69	m	8	CH_2
1.79 - 1.86	m	12	CH_2
1.90	m	4	5-H, 5'-H, 7-H, 7'-H
2.88	m	4	1-H, 1'-H, 3-H, 3'-H



^{13}C NMR-Spektrum vom Rohprodukt (125 MHz, CDCl_3) **^{13}C NMR-Spektrum vom Reinprodukt (125 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Zuordnung
28.6	C-5, C-5', C-7, C-7'
31.9	C-1, C-1', C-3, C-3'
37.3	C-6, C-6'
39.6	C-4, C-4', C-8, C-8', C-9, C-9', C-10, C-10'
133.1	C-2, C-2'



IR-Spektrum vom Rohprodukt (KBr)**IR-Spektrum vom Reinprodukt (KBr)**

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
2966, 2916, 2848	C-H-Valenz, Alkan