

HERMANN STETTER, PETER TACKE und JÜRGEN GÄRTNER

Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur, XXX¹⁾

Ringschlußreaktionen ausgehend von Bicyclo[3.3.1]nonandion-(3.7)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 26. Mai 1964)

Die katalytische Hydrierung von Bicyclo[3.3.1]nonandion-(3.7) (I) führte in glatter Reaktion zu 1-Hydroxy-2-oxa-adamantan (III), das nach Austausch der Hydroxylgruppe gegen Halogen und anschließende katalytische Hydrierung das bereits bekannte 2-Oxa-adamantan (VII) liefert. Die Kinetik der Solvolyse des 1-Brom-2-oxa-adamantans wurde verglichen mit der des 1-Brom-adamantans. Die reduktive Umsetzung von Bicyclo[3.3.1]nonandion-(3.7) mit Ammoniak bzw. Methylamin ergab das bisher noch unbekannte Ringsystem des 2-Aza-adamantans. Als primäre Reaktionsprodukte wurden 1-Hydroxy-2-aza-adamantane (X, XI) erhalten, bei denen nach Austausch der Hydroxylgruppe gegen Chlor und anschließender reduktiver Entfernung des Halogens die in 1-Stellung unsubstituierten 2-Aza-adamantane gebildet wurden.

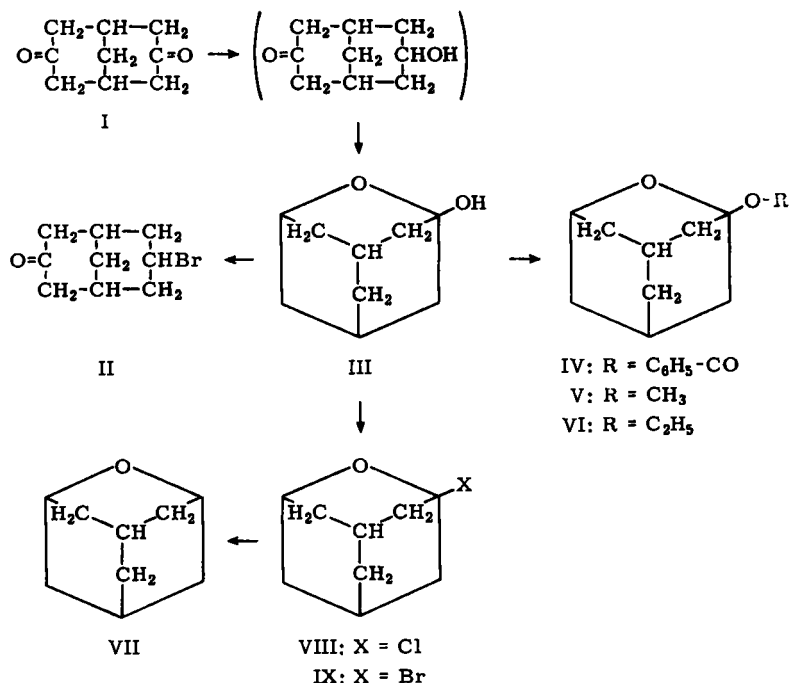
In einer früheren Veröffentlichung²⁾ haben wir die Herstellung des Bicyclo[3.3.1]nonandions-(3.7) (I) und die Lithiumalanat-Reduktion zu Bicyclo[3.3.1]nonandiol-(3.7) beschrieben.

Wir haben nunmehr versucht, die gleiche Reduktion mit katalytisch angeregtem Wasserstoff durchzuführen. Dabei wurde aber maximal nur ein Mol. Wasserstoff aufgenommen. Es entstand eine einheitlich kristalline Substanz, deren IR-Spektrum eine Hydroxyl-, aber keine Carbonylabsorption zeigt. In Übereinstimmung mit der Elementaranalyse läßt sich dieser Befund nur deuten, wenn man annimmt, daß bei der Reduktion primär 3-Hydroxy-bicyclo[3.3.1]nonanon-(7) gebildet wird, das spontan unter Cyclohalbketal-Bildung zum 1-Hydroxy-2-oxa-adamantan (III) weiterreagiert. III läßt sich mit Benzoylchlorid in Pyridin zu IV verestern. Mit Phosphorpentachlorid wurde 1-Chlor-2-oxa-adamantan (VIII) erhalten. Schwieriger erwies sich der Austausch der Hydroxylgruppe gegen Brom. Mit den Phosphorbromiden wurden nur uneinheitliche Reaktionsprodukte erhalten. Mit Bromwasserstoff bildete sich unter Rückspaltung des Ringsystems 3-Brom-bicyclo[3.3.1]nonanon-(7) (II). Erst mit Thionylbromid entstand in geringer Ausbeute 1-Brom-2-oxa-adamantan (IX), das bei der Reduktion mit katalytisch angeregtem Wasserstoff in das bekannte 2-Oxa-adamantan (VII) übergeführt wurde.

1-Hydroxy-2-oxa-adamantan (III) läßt sich mit Methanol oder Äthanol unter Zusatz von Chlorwasserstoff in die Vollketale 1-Methoxy-2-oxa-adamantan (V) und 1-Äthoxy-2-oxa-adamantan (VI) umwandeln. Diese glatt verlaufende Ketalisierung

¹⁾ XXIX. Mitteil.: H. STETTER und S. VESTNER, Chem. Ber. 97, 169 [1964].

²⁾ H. STETTER und P. TACKE, Chem. Ber. 96, 694 [1963].



erscheint überraschend, da für das Carboniumion am Brücken-C-Atom aus sterischen Gründen nur eine sehr geringe Stabilität zu erwarten war. Es interessierte deshalb der Vergleich mit der Stabilität des Adamantyl-(1)-carboniumions. Die Kinetik der Solvolyse von 1-Brom-2-oxa-adamantan (IX) in 80-proz. Äthanol bei 25°, 50° und 75° wurde gemessen; die nachstehende Tabelle enthält die k_1 -Werte und bietet einen Vergleich mit den entsprechenden Daten für das 1-Brom-adamantan.

Kinetik der Solvolyse von IX und des 1-Brom-adamantans

	$10^6 k_1$ (sec ⁻¹) bei			ΔH^\ddagger (kcal/Mol)
	25°	50°	75°	
IX	0.063	2.3	44	27
1-Brom-adamantan	0.116 ³⁾ 0.44 ⁴⁾	9.1 ⁴⁾	110 ⁴⁾	23 ⁴⁾

Die in der Tabelle aufgeführten Werte zeigen, daß die Stabilität des 2-Oxa-adamantyl-(1)-carboniumions etwas geringer ist als die des Adamantyl-(1)-carboniumions. Dieser Befund ist plausibel. Eine Stabilisierung des Carboniumions durch Beteiligung einer Oxonium-Grenzstruktur ist aus sterischen Gründen stark gestört; der induktive Effekt des Sauerstoffs destabilisiert das Carboniumion.

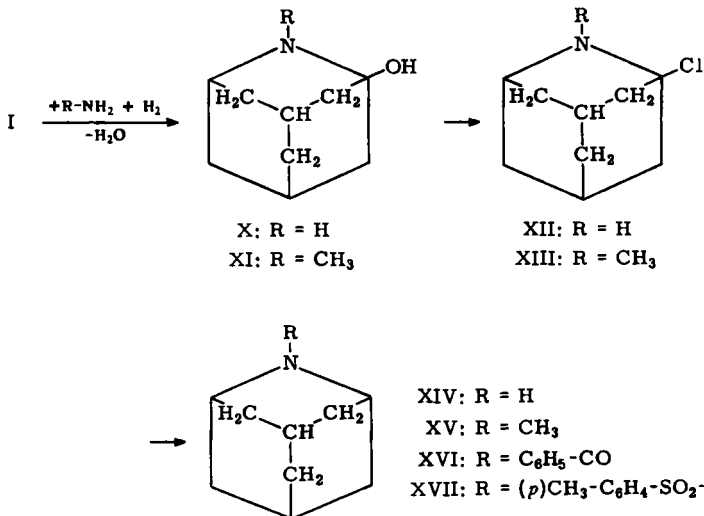
³⁾ H. STETTER, J. MAYER, M. SCHWARZ und C. WULFF, Chem. Ber. 93, 226 [1960].

⁴⁾ P. v. R. SCHLEYER und R. D. NICHOLAS, J. Amer. chem. Soc. 83, 2700 [1961].

Diese Ergebnisse schließen aber bei der säurekatalysierten Ketalisierung das 2-Oxa-adamantyl-(1)-carboniumion als Zwischenstufe aus. Die glatt verlaufende Ketalisierung ist nur zu verstehen, wenn man primär eine Alkoholanlagerung an das im Gleichgewicht vorhandene 3-Hydroxy-bicyclo[3.3.1]nonanon-(7) annimmt.

Der glatte Ringschluß zu 1-Hydroxy-2-oxa-adamantan (III) veranlaßte uns, Bicyclo[3.3.1]nonanon-(3.7) (I) mit Ammoniak und primären Aminen der reduktiven Alkylierung zu unterwerfen. Tatsächlich entstand unter diesen Bedingungen das bisher noch unbekannte Ringsystem des 2-Aza-adamantans. Ammoniak und Methylamin lieferten unter Zusatz von Platinoxid als Katalysator 1-Hydroxy-2-aza-adamantan (X) und 1-Hydroxy-2-methyl-2-aza-adamantan (XI). Analyse und IR-Spektrum stehen mit der angenommenen Struktur in Übereinstimmung. Infolge der besonderen sterischen Verhältnisse am Brücken-C-Atom bleibt die Hydrierung auf der Stufe des Halbaminals stehen, da die Ausbildung der CN-Doppelbindung der BREDTSchen Regel widerspricht. Der Befund dürfte im übrigen ein Beweis für das Auftreten eines Carbonium-Imonium-Ions als Zwischenstufe der zu tertiären Aminen führenden reduktiven Alkylierung sein.

Mit Thionylchlorid läßt sich die Hydroxylgruppe in X und XI gegen Chlor austauschen. Man erhält 1-Chlor-2-aza-adamantan (XII) und 1-Chlor-2-methyl-2-aza-adamantan (XIII), aus denen durch katalytische Hydrierung das chlorfreie 2-Aza-adamantan (XIV) und 2-Methyl-2-aza-adamantan (XV) erhalten werden. Zur Charakterisierung von XIV wurden die *N*-Benzoyl- und *N*-Tosyl-Verbindung (XVI und XVII) hergestellt. Zur Identifizierung von XV wurde das Hydrochlorid, Pikrat und Methojodid gewonnen. Die freien Basen sind sublimierbar und besitzen einen eigenartigen, intensiven Geruch.



Wir danken dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, für die Unterstützung mit Sachmitteln.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1-Hydroxy-2-oxa-adamantan (III): 18.0 g *Bicyclo[3.3.1]nonandion-(3.7)* (I)²⁾ werden in 360 ccm Wasser gelöst. Nach Filtrieren hydriert man unter Zusatz von ca. 5 g Raney-Nickel bei 60° auf der Schüttelmaschine, bis kein *Wasserstoff* mehr aufgenommen wird (ca. 2 Stdn.) und perforiert nach Erkalten das Filtrat ca. 6 Stdn. mit Äther. Die äther. Lösung wird mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers erhält man reines kristallisiertes *III*. Zum Umkristallisieren eignet sich wenig Benzol. Ausb. 16.5 g (91% d. Th.), Schmp. 248.5° (im zugeschmolzenen Röhrchen).

$C_9H_{14}O_2$ (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 70.10 H 9.01

1-Benzoyloxy-2-oxa-adamantan (IV): Zu einer Lösung von 770 mg *III* in 6 ccm wasserfreiem Pyridin gibt man tropfenweise 770 mg frisch dest. *Benzoylchlorid* und erhitzt dann 2 Stdn. unter Rückfluß zum schwachen Sieden. Nach dem Erkalten setzt man Äther zu, entfernt das Pyridin durch Ausschütteln mit eiskalter 5-proz. Salzsäure, wäscht die Ätherlösung mit wenig Hydrogencarbonatlösung und anschließend mit Wasser. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat destilliert man den Äther ab. Der Rückstand liefert aus Petroläther 630 mg (49% d. Th.) stark esterartig riechende Kristallblättchen vom Schmp. 77.5° (im zugeschm. Röhrchen).

$C_{16}H_{18}O_3$ (258.3) Ber. C 74.39 H 7.02 Gef. C 74.10 H 6.86

1-Chlor-2-oxa-adamantan (VIII): 2.0 g *III* in 80 ccm frisch dest. und über $CaCl_2$ getrocknetem Chloroform werden mit 5.0 g *Phosphorpentachlorid* 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten verrührt man das Reaktionsgemisch 2 Stdn. intensiv mit Eiswasser. Die Chloroformphase wird abgetrennt und die wäbr. Schicht nochmals mit wenig Chloroform extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Chloroforms erhält man einen öligen Rückstand, der bei Zusatz von wenig Petroläther im Kältebad kristallisiert. Zur weiteren Reinigung kann aus Petroläther umkristallisiert werden. Ausb. 1.8 g (80% d. Th.), Schmp. 60–61° (im zugeschm. Röhrchen).

$C_9H_{13}ClO$ (172.7) Ber. C 62.61 H 7.59 Cl 20.54 Gef. C 62.36 H 7.70 Cl 20.42

3-Brom-bicyclo[3.3.1]nonanon-(7) (II): 1.0 g *III* wird mit 15 ccm 63-proz. *Bromwasserstoffsäure* 30 Min. unter Rückfluß zum schwachen Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten gibt man 100 ccm Wasser hinzu, wobei braungefärbte Flocken ausfallen. Man extrahiert 4mal mit je 50 ccm Äther, trocknet die vereinigten Extrakte mit Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand erstarrt kristallin und kann aus Cyclohexan umkristallisiert werden. Ausb. 950 mg (67% d. Th.), Schmp. 93–94° (im zugeschm. Röhrchen). Die Verbindung zeigt im IR-Spektrum eine Carbonylbande bei 1700/cm.

$C_9H_{13}BrO$ (217.1) Ber. C 49.79 H 6.04 Gef. C 49.49 H 6.10

1-Brom-2-oxa-adamantan (IX): In einen 250-ccm-Dreihalskolben mit Innenthermometer und Rührer tropft man zu 70 ccm trockenem Pyridin langsam unter Rühren und Eiskühlung 20.7 g *Thionylbromid*. Nach Entfernen des Eisbades gibt man eine Lösung von 14.0 g *III* in 150 ccm trockenem Pyridin innerhalb von einer Min. unter kräftigem Rühren hinzu, wobei sich die Lösung auf ca. 40° erwärmt. Man erwärmt dann noch 15 Min. auf 90°, läßt erkalten und setzt ca. 300 ccm Methylenchlorid zu. Das Pyridin wird durch Ausschütteln mit eiskühler 20-proz. Salzsäure entfernt. Nach Waschen mit Wasser, Trocknen über $CaCl_2$ und Abdestillieren des Methylenchlorids hinterbleibt ein gelbes Öl, das in Äther aufgenommen wird. Die ungelöst bleibenden harzigen Bestandteile werden abfiltriert, und das nach Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl wird i. Hochvak. fraktioniert. Man erhält 8.2 g

einer Fraktion vom Sdp._{0.001} 80–95°. Die weitere Reinigung erfolgt durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxyd (nach BROCKMANN, 40 cm × 1.5 cm-Säule). Man eluiert so lange mit n-Hexan, bis ein Tropfen nach Abdunsten des Lösungsmittels auf dem Uhrglas auch durch Reiben nicht mehr zur Kristallisation gebracht werden kann. Nach Eindampfen des Eluats werden die Kristalle unter den gleichen Bedingungen erneut durch die Säule geschickt. Das so erhaltene IX ist nach zweimaliger Sublimation bei 50°/0.1 Torr sehr rein. Schmp. 54.5° (im zugeschm. Röhrchen), Ausb. 1.96 g (10% d. Th.).

$C_9H_{13}BrO$ (217.1) Ber. C 49.79 H 6.04 Br 36.81 Gef. C 49.74 H 6.21 Br 36.88

2-Oxa-adamantan (VII): 300 mg IX in 10 ccm absol. Methanol werden unter Zusatz von 40 mg NaOH mit Raney-Nickel (durch mehrfaches Aufschlänmen in absol. Methanol weitgehend von Wasser befreit) in einer Schüttelente bei 45° 1 Stde. hydriert. Das Filtrat gießt man in 20 ccm Wasser, extrahiert 4mal mit Äther, destilliert nach Trocknen der äther. Lösung über $CaCl_2$ das Lösungsmittel ab und reinigt den Rückstand durch Umkristallisieren aus Methanol und mehrfache Sublimation: Kristalle vom Schmp. 232.5° (im zugeschm. Röhrchen), IR-spektroskopisch übereinstimmend mit dem früher ²⁾ hergestellten Präparat.

1-Methoxy-2-oxa-adamantan (V): 1.54 g III werden in 46 ccm einer 5-proz., wasserfreien, methanol. Salzsäure 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zusatz von 10 g feingepulvertem Silbercarbonat setzt man das Erhitzen noch 1 Stde. fort. Man engt das Filtrat ein und destilliert i. Vak. Ausb. 1.42 g (84.5% d. Th.), Sdp.₂ 59°.

$C_{10}H_{16}O_2$ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.14 H 9.43

1-Äthoxy-2-oxa-adamantan (VI): 2.0 g III werden in 55 ccm absol., 5-proz., äthano.. Salzsäure 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 12 g feingepulvertem Silbercarbonat erhitzt man eine weitere Stde., filtriert und destilliert das Äthanol ab. Die letzten Reste des Lösungsmittels entfernt man zweckmäßig durch azeotrope Destillation mit wenig Benzol. Nach Fraktionierung i. Vak. erhält man 1.7 g (72% d. Th.) vom Sdp._{13.5} 106°.

$C_{11}H_{18}O_2$ (182.3) Ber. C 72.49 H 9.96 Gef. C 72.22 H 9.90

1-Hydroxy-2-aza-adamantan (X): 200 mg PtO_2 werden unter Zusatz von 20 ccm Äthanol in der Schüttelente mit Wasserstoff bei 30° reduziert. Nach dem Erkalten gibt man 5.0 g I und 25 ccm unter Eiskühlung mit Ammoniak gesättigtes Äthanol sowie weitere 75 ccm Äthanol in die Schüttelente. Unter kräftigem Schütteln und einem Wasserstoffdruck von ca. 1 m Wassersäule hydriert man ca. 10 Stdn. bei 60°, wobei ca. 800 ccm Wasserstoff aufgenommen werden. Nach dem Erkalten filtriert man den Katalysator ab, säuert das Filtrat mit verd. Salzsäure an und engt auf dem Wasserbad bei geringem Vak. zur Trockne ein. Zum Rückstand gibt man 100 ccm Wasser und extrahiert 4mal mit je 50 ccm Methylenechlorid. Aus dem Extrakt können 1.1 g III isoliert werden. Die wäbr. Phase macht man mit Natronlauge alkalisch und extrahiert die ausgefallene Base durch 4maliges Ausschütteln mit je 50 ccm Methylenechlorid. Nach Trocknen des Extraktes über Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man einen kristallinen Rückstand. Aus Benzol Ausb. 3.4 g X (67% d. Th.), Schmp. 277–278° (im zugeschm. Röhrchen). Die Verbindung läßt sich bei 150°/10 Torr sublimieren.

$C_9H_{15}NO$ (153.2) Ber. C 70.55 H 9.87 N 9.14 Gef. C 70.48 H 9.62 N 9.21

1-Hydroxy-2-methyl-2-aza-adamantan (XI): 200 mg PtO_2 werden wie vorstehend reduziert. Dann gibt man 1.8 ccm Nitromethan und 30 ccm Äthanol in die Schüttelente und hydriert. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme setzt man 3.0 g I und noch 70 ccm Äthanol hinzu und hydriert ca. 5 Stdn. bei ca. 60°, bis ca. 500 ccm Wasserstoff aufgenommen sind. Die Aufarbeitung erfolgt wie vorstehend. Bemerkenswert ist, daß in diesem Falle kein III als Neben-

produkt erhalten wird. Man gewinnt lediglich 700 mg I zurück. Nach Umkristallisieren des rohen Amins aus Benzol 1.6 g (49% d. Th.) farblose Blättchen vom Schmp. 183—184° (im zugeschm. Röhrchen).

$C_{10}H_{17}NO$ (167.2) Ber. C 71.81 H 10.25 N 8.38 Gef. C 71.62 H 10.27 N 8.40

1-Chlor-2-aza-adamantan (XII): 3.0 g X werden in einem 50-ccm-Kolben mit 30 ccm frisch gereinigtem *Thionylchlorid* unter Eiskühlung versetzt und dann unter Rückfluß erhitzt. Nach 10 Min. ist eine klare, braun gefärbte Lösung entstanden, die noch weitere 30 Min. erhitzt wird. Man destilliert dann 15 ccm des überschüss. *Thionylchlorids* ab, kühlt auf Raumtemp., mischt mit 150 ccm *Methylenchlorid* und verrührt 30 Min. intensiv mit 300 ccm Eiswasser. Unter intensiver Eiskühlung und Rühren gibt man nun festes NaOH bis zur alkalischen Reaktion zu, schüttelt die wäbr. Phase noch 3 mal mit *Methylenchlorid* aus und trocknet die vereinigten Extrakte mit Na_2SO_4 . Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man XII als schwach braune Kristallmasse, die unter Erwärmen in *Petroläther* gelöst wird. Nach dem Filtrieren engt man bis zur beginnenden Kristallisation ein. Die Kristalle können durch Umkristallisieren aus Benzol weiter gereinigt werden. Ausb. 3.1 g (92% d. Th.), Schmp. 101—102° (im zugeschm. Röhrchen).

$C_9H_{14}ClN$ (171.7) Ber. C 62.97 H 8.22 Cl 20.66 N 8.16
Gef. C 63.03 H 8.26 Cl 20.40 N 8.06

1-Chlor-2-methyl-2-aza-adamantan (XIII): 3.0 g XI werden wie vorstehend mit 30 ccm *Thionylchlorid* umgesetzt. Das Reaktionsprodukt fällt als braunes Öl an, das durch Fraktionierung i. Vak. gereinigt wird. Das Destillat erstarrt bei 20° langsam zu einem Kristallbrei. Ausb. 2.9 g (87% d. Th.), Sdp.₁₃ 124—125°.

$C_{10}H_{16}ClN$ (185.7) Ber. C 64.64 H 8.68 N 7.54 Gef. C 64.82 H 8.76 N 7.44

2-Aza-adamantan (XIV): 3.0 g XII werden in einer Schüttelente in 100 ccm *Methanol* unter Zusatz von *Raney-Nickel* bei 40° hydriert. Nach ca. 2 Stdn. ist die ber. Menge *Wasserstoff* aufgenommen. Nach Erkalten und Abfiltrieren des Katalysators säuert man das Filtrat mit verd. *Salzsäure* an und dampft auf dem Wasserbad, zuletzt i. Vak., zur Trockne ein. Zum kristallinen Rückstand gibt man 100 ccm Wasser und etwas *Natronlauge*. Die alkalische Lösung wird 4 mal mit je 50 ccm *Methylenchlorid* extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten Extrakte über Na_2SO_4 und Abdestillieren des Lösungsmittels reinigt man den kristallinen Rückstand durch Umkristallisieren aus *Petroläther*. Ausb. 2.2 g (91% d. Th.), Schmp. 265.5—268.5° (im zugeschm. Röhrchen).

$C_9H_{15}N$ (137.2) Ber. C 78.77 H 11.02 N 10.21 Gef. C 78.27 H 11.29 N 9.65

Hydrochlorid von XIV: 500 mg XIV werden in wenig verd. *Salzsäure* gelöst und auf dem Wasserbad zur Trockne eingengt. Das Salz kann aus *Äthanol* umkristallisiert werden. Die Kristalle lassen sich bis 300° ohne Zersetzung erhitzen.

$C_9H_{16}N]Cl$ (173.7) Ber. N 8.06 Gef. N 8.01

N-Benzoyl-2-aza-adamantan (XVI): 500 mg XIV werden in verd. *Natronlauge* 3 Stdn. mit überschüss. *Benzoylchlorid* intensiv gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Benzol/*Petroläther* umkristallisiert. Ausb. 850 mg (97% d. Th.), Schmp. 98.5—99.5°.

$C_{16}H_{19}NO$ (241.3) Ber. N 5.80 Gef. N 5.87

N-p-Toluolsulfonyl-2-aza-adamantan (XVII): In einem 250-ccm-Zweihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler rührt man 500 mg XIV, 100 ccm 5-proz. *Natronlauge*, 60 ccm *Äther* und 2.0 g *p-Toluolsulfochlorid* 9 Stdn. intensiv bei Raumtemp. Nach Abtrennen der

Ätherschicht extrahiert man die wäßr. Lösung mit 50 ccm Äther, trocknet die Ätherextrakte über Na_2SO_4 und engt zur Trockne ein. Aus Äthanol Ausb. 1.0 g (94% d. Th.), Schmp. 108° (im zugeschm. Röhrchen).

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$ (291.4) Ber. C 65.95 H 7.26 N 4.81 Gef. C 65.97 H 7.36 N 4.99

2-Methyl-2-aza-adamantan (XV): 700 mg *XIII* werden in einer Schüttelente mit 100 mg NaOH und Raney-Nickel bei 75° in 100 ccm *n*-Propanol hydriert. Im Verlauf von 3 Std. werden 75 ccm *Wasserstoff* aufgenommen. Man läßt dann erkalten und arbeitet, wie für *XIV* beschrieben, auf. Ausb. 520 mg (91% d. Th.) rohes Amin, das infolge seiner extremen Löslichkeit in fast allen organischen Lösungsmitteln nicht umkristallisiert werden konnte. Durch Sublimation bei $120^\circ/10$ Torr können Kristalle vom Schmp. $120-134^\circ$ erhalten werden. Da die Base selbst nicht analysenrein gewonnen werden konnte, erfolgte die Charakterisierung durch Überführung in ihre Salze.

Pikrat: Bei Vereinigung einer äthanol. *Pikrinsäure*-Lösung mit einer äthanol. Lösung von *XV* fällt das *Pikrat* sofort in gelben Kristallen aus, die aus Äthanol umkristallisiert werden und sich langsam oberhalb 250° zersetzen.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}[\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7]$ (380.4) Ber. C 50.52 H 5.30 N 14.73
Gef. C 50.34 H 5.38 N 14.97

Hydrochlorid: Herstellung wie bei *XIV* beschrieben. Umkristallisiert wird aus absol. Äthanol/absol. Äther. Ab 250° Zers.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}[\text{Cl}]$ (187.7) Ber. N 7.46 Gef. N 7.56

Methojodid: Eine kleine Probe *XV* übergießt man im Reagenzglas mit *Methyljodid*, wobei sogleich eine heftige Reaktion einsetzt. Das Reaktionsprodukt wird aus Äthanol umkristallisiert. Die Kristalle zersetzen sich oberhalb 330° .

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}[\text{J}]$ (293.2) Ber. C 45.06 H 6.88 N 4.78 Gef. C 45.27 H 7.08 N 5.05

Kinetik der Solvolyse von 1-Brom-2-oxa-adamantan (IX)

Allgemeines: Alle Solvolysen wurden in 80-proz. Äthanol (Vol. %), ausgeführt. Bei allen Titrationen wurde der Endpunkt potentiometrisch bestimmt. Als Indikator diente eine Glaselektrode und als Bezugselektrode eine gesättigte Kalomelektrode. Die Eichung der Meßkette erfolgte vor jeder Meßserie mit Pufferlösungen von pH 1.08, 4.62, 5.00 und 7.00. Das Flüssigkeitspotential des 80-proz. Äthanol wurde insofern berücksichtigt, als der Titrationsendpunkt bei einem pH-Wert von 7.60 festgelegt wurde. Dieser Wert entspricht dem Zeigerausschlag des Potentiometers in reinem Äthanol. Es wurde in allen Meßreihen bis zu 35% Solvolyse gemessen. Je 5.00 ccm der Solvolyse-Lösung wurden in Ampullen aus Pyrexglas eingeschmolzen und alle Ampullen einer Meßreihe gleichzeitig in den Thermostaten gegeben. Man bestimmte vorher die Zeit, die der Ampulleninhalt benötigt, um auf die jeweilige Temp. zu kommen. Nach dieser Zeit wurde eine Ampulle entnommen und der Inhalt titriert. Aus dem erhaltenen Natronlaugerverbrauch wurde die noch vorhandene Konzentration an unverändertem Ausgangsmaterial ermittelt. Diese Konzentration ist gleich der Anfangskonzentration a , die zugehörige Zeit t die Anfangszeit der Meßreihe. Die restlichen Ampullen wurden zu bestimmten Zeiten dem Thermostaten entnommen und sofort auf -40° gekühlt. Dann wurde der Inhalt in 50 ccm reines, absol. Äthanol gespült und titriert.

Solvolyse von IX bei $25.00 \pm 0.05^\circ$

Einwaage: 0.207 g *IX* in 50.00 ccm 80-proz. Äthanol. $a' = 4.82$ ccm 0.01978 *n* NaOH, welche der in 5.00 ccm enthaltenen Menge an *IX* äquivalent sind. $a = 4.82$ ccm 0.01978 *n* NaOH, welche der in 5.00 ccm enthaltenen Menge an *IX* zur Zeit $t = 0$ äquivalent sind. $x =$ Verbrauch an 0.01978 *n* NaOH in ccm.

Meßwerte und berechnete Werte von k_1

Nr.	0	1	2	3	4	5	6	7	8
t (Min.)	0	3850	6978	11240	14885	15915	18983	20311	21560
x	0.00	0.07	0.12	0.205	0.260	0.29	0.34	0.36	0.38
$a - x$	4.82	4.75	4.70	4.615	4.56	4.53	4.48	4.46	4.44
$k_1 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$	—	6.34	6.02	6.45	6.21	6.48	6.42	6.37	6.35

Solvolyse von IX bei 50.00 ± 0.05°

Einwaage: 0.422 g IX in 50.00 ccm 80-proz. Äthanol. $a' = 4.89$ ccm; $a = 4.88$ ccm.

Meßwerte und berechnete Werte von k_1

Nr.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t (Min.)	0	872	1304	1814	2474	2603	2815	2907	3004	3130	3891
x	0.01	0.64	0.85	1.09	1.41	1.45	1.536	1.58	1.62	1.68	1.955
$a - x$	4.88	4.24	4.03	3.79	3.47	3.43	3.344	3.30	3.26	3.20	2.925
$k_1 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$	—	2.63	2.45	2.32	2.30	2.26	2.24	2.24	2.24	2.25	2.19

Solvolyse von IX bei 75.00 ± 0.05°

Einwaage: 0.264 g IX in 50.00 ccm 80-proz. Äthanol. $a' = 6.14$ ccm; $a = 5.99$ ccm.

Meßwerte und berechnete Werte von k_1

Nr.	0	1	2	3	4	5	6	7	8
t (Sek.)	0	1320	2940	3900	4320	5220	5820	6420	7020
x	0.15	0.37	0.76	0.94	1.02	1.19	1.30	1.41	1.52
$a - x$	5.99	5.62	5.23	5.05	4.97	4.80	4.69	4.58	4.47
$k_1 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$	—	4.83	4.62	4.38	4.32	4.24	4.20	4.18	4.17