

Kaspar Bott

Carbonsäuresynthesen mit 1.1-Dichlor-äthylen, III¹⁾

Die Einführung der Essigsäuregruppe in das Adamantansystem

Aus den Forschungslaboratorien der Chemischen Werke Hüls AG, Marl

(Eingegangen am 18. August 1967)

Die aus Brom-adamantanen, Adamantolen oder Adamantyl-acetaten in Schwefelsäure gebildeten Adamantyl-(1)-Kationen reagieren mit 1.1-Dichlor-äthylen in hohen Ausbeuten zu den entsprechenden Adamantan-essigsäuren-(1). Ebenso lassen sich 1-Brom-adamantan-essigsäuren-(3) und 1.3-Diacetoxy-adamantane in Adamantan-diessigsäuren-(1.3) überführen. Alkalisalze der 1-Brom-adamantan-essigsäuren-(3) hydrolysieren schon bei Raumtemperatur mit Halbwertszeiten von 10–20 Minuten zu 1-Hydroxy-adamantan-essigsäuren-(3).

Die Umsetzungen von tertiären Alkoholen, deren Estern oder Isoolefinen mit 1.1-Dichlor-äthylen in Schwefelsäure ermöglicht es, tert.-Alkylessigsäuren im „Eintopfverfahren“ darzustellen²⁾. Als kennzeichnend für alle bisher beschriebenen Synthesen dieser Art hat sich erwiesen, daß mit wachsenden Alkyl- oder Cycloalkylresten in den tertiären Alkoholen die Carbonsäure-Ausbeuten stark abfallen. Das aus dem bicyclischen *trans*-Decalol-(9) resultierende Carboniumion ist schließlich nicht mehr befähigt, unter Anlagerung an 1.1-Dichlor-äthylen in Decalyl-(9)-essigsäure überzugehen.

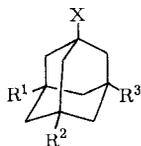
Die gegenüber dem tert.-Butylalkohol herabgesetzte Synthesefreudigkeit höherer Alkohole hat vermutlich sterische Gründe, wie Reaktionen von Brückenkopf-Carboniumionen der Adamantanreihe mit 1.1-Dichlor-äthylen nahe legen. Vom Adamantyl-(1)-Kation, dessen Kohlenstoffgerüst keine Einebnung der σ -Bindungen am positiven Zentrum erlaubt, wird man eine noch geringere Raumbeanspruchung als vom planaren tert.-Butyl-Kation erwarten. Die Herstellung von Adamantan-essigsäure-(1) (**4a**) und ihren Brückenkopf-Methylderivaten **4b**–**d** (Tab. 1) weist 1-Brom-adamantane, Adamantole-(1) und Adamantyl-(1)-acetate als ideale Reaktionspartner des 1.1-Dichlor-äthylens aus.

Im Vergleich zu den anderen Beispielen verläuft die Synthese der 3.5.7-Trimethyladamantan-essigsäure-(1) (**4d**) weniger glatt, weil etwa 15–17% des Carboniumionen-Bildners durch den freigesetzten Chlorwasserstoff in das reaktionsträge 1-Chlor-3.5.7-trimethyladamantan umgewandelt werden.

¹⁾ II. Mittel.: K. Bott, Chem. Ber. **100**, 2791 (1967).

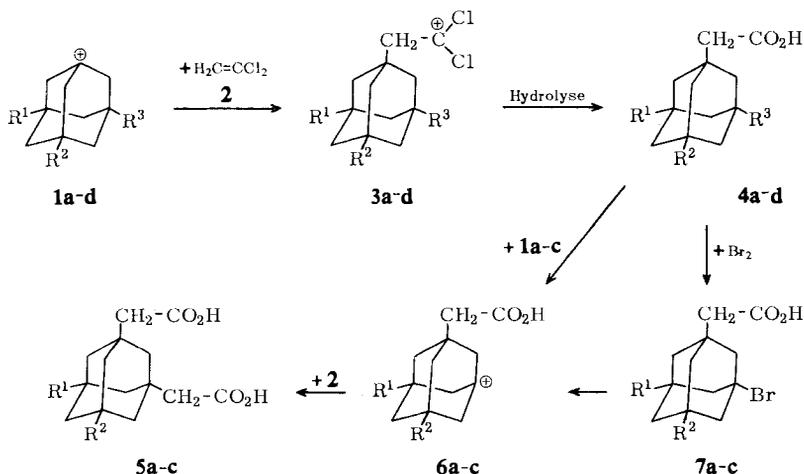
²⁾ K. Bott, Chem. Ber. **100**, 978 (1967).

Die hohen Ausbeuten an **4** zeigen gleichzeitig die besondere Säurestabilität von Adamantyl-(1)-Kationen. Es sei erwähnt, daß sich die Zwischenstufe **3** nicht unter Deprotonierung und Bildung eines Dichlorolefins zu stabilisieren vermag. Die dazu erforderliche Ablösung des neopentylständigen Wasserstoffs unterbleibt wegen der räumlichen Abschirmung³⁾.

Tab. I. Adamantan-essigsäuren-(1) **4a–d** ausund 1,1-Dichlor-äthylen (**2**)

Adamantan-essigsäure (X = CH ₂ CO ₂ H)	R ¹	Ausgangsverbindung R ²	R ³	X	Ausb. an 4 (%)
4a	H	H	H	Br	93
				OH	94
4b	CH ₃	H	H	Br	93
				OAc	96
4c	CH ₃	CH ₃	H	OH	94
				Br	92
4d	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OAc	80
				OH	82

Mit Ausnahme der Trimethyladamantan-essigsäure **4d** werden alle anderen Glieder **4a–c** in 90proz. Schwefelsäure synthetisiert. Durch den Zusatz von Bortrifluorid werden die Reaktionen beträchtlich beschleunigt.



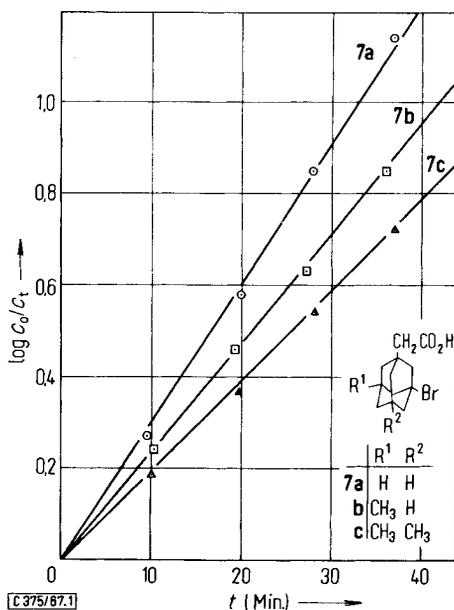
In konzentrierter Schwefelsäure entstehen außer den erwarteten Monocarbonsäuren **4a–c** auch die Adamantan-diessigsäuren-(1.3) **5a–c**. Das stärker saure Reaktionsmedium begünstigt also einen zu **6** und dem betreffenden Adamantan führenden

³⁾ Wie in den früheren Mitteilungen^{1,2)} berichtet wurde, treten 1,1-Dichlor-olefine nur bei der Addition sekundärer Carboniumionen an **2** auf.

Hydridaustausch, an den sich ein zweiter Syntheseschritt anschließt. Als Ausgangssubstanzen für eine gezielte Darstellung der Dicarbonsäuren **5a–c** benutzt man vorteilhaft die 3-Brom-adamantan-essigsäuren-(1) **7a–c**, die bei der Einwirkung von Brom auf **4a–c** nahezu quantitativ anfallen. Die Gewinnung der Adamantan-diessigsäuren **5b** und **5c** aus 1.3-Diacetoxy-adamantanen zeigt, daß auch die Addition zweier Vinylidenchlorid-Moleküle in einem Arbeitsgang zu verwirklichen ist.

Tab. 2. Synthese der Adamantan-diessigsäuren-(1.3) **5a–c**

Ausgangsstoff	Syntheseprodukt 5 mit R ¹	R ²	Ausb.
7a	H	H	95% 5a
Methylester von 7a	H	H	97% 5a
7b	CH ₃	H	96% 5b
1.3-Diacetoxy- 5-methyl-adamantan	CH ₃	H	61% 5b ⁴⁾
Methylester von 7c	CH ₃	CH ₃	96% 5c
1.3-Diacetoxy-5.7- dimethyl-adamantan	CH ₃	CH ₃	59% 5c ⁴⁾

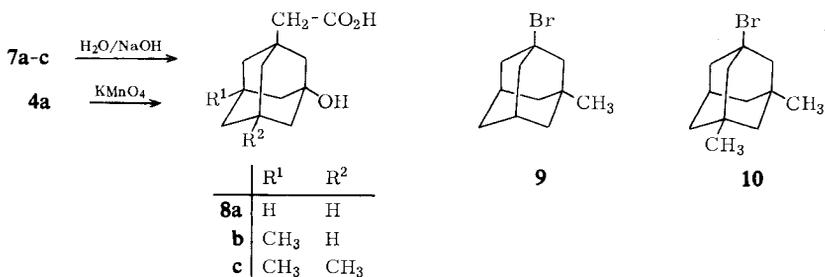


Hydrolyse der 3-Brom-adamantan-essigsäuren- (1) **7a–c** in 0.25 *n* NaOH⁵⁾ bei 24.5°

- 4) Die restliche Ausgangssubstanz wird in Form des entsprechenden 1.3-Dichlor-adamantans abgefangen.
- 5) Konzentration der Hydroxyl-Ionen bei Hydrolysebeginn.

Mit dem Eintritt einer Essigsäuregruppe in das Adamantansystem ist offensichtlich keine Erschwerung der Ionenbildung am Brückenkopf-Kohlenstoffatom verbunden, wie die leichte Bromierbarkeit der Adamantan-essigsäuren **4a–c** und die genannte Hydridwanderung lehren. Auffallend schnell verläuft auch die Hydrolyse der Natriumsalze der 3-Brom-adamantan-essigsäuren-(1) **7a–c** zu den 3-Hydroxy-adamantan-essigsäuren-(1) **8a–c**, deren Anfangsglied **8a** direkt aus Adamantan-essigsäure (**4a**) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zugänglich ist.

Die auf acidimetrischem Wege ermittelten Hydrolysegeschwindigkeiten (Abbild.) erlauben noch keine Aussage über den reaktionsbeschleunigenden Einfluß der Carboxylat- bzw. Acetatgruppe. Daher führten wir vergleichende Messungen mit den Brom-adamantanen **9** und **10** durch, bei denen der Acetatrest durch Methyl oder durch Wasserstoff ersetzt ist. In einer Dioxan/Wasser/Methanol-Mischung wurde für zwei derartige zum Vergleich ausgewählten Substanzpaare **7a/9** und **7c/10** das Verhältnis der Solvolysekonstanten zu 7.7⁶⁾ und zu 6.1⁷⁾ bestimmt.



Obwohl *Stetter et al.*^{8,9)} die Solvolysegeschwindigkeit von mehreren 1-Halogen-adamantanen gemessen haben, war bisher kein Beispiel bekannt, in dem ein Brückenkopfsubstituent die Ablösung des Halogens beschleunigt.

Abschließend soll über zwei Syntheseversuche in der Tricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecan-Reihe berichtet werden, denen folgender Gedankengang zugrunde lag: Verlängert man in den Adamantyl-Kationen **1** eine der Methylenbrücken um ein Ringglied zu **12**, so können aufgrund der größeren Flexibilität des resultierenden Tricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecan-Systems die Valenzen am Carbonium-Kohlenstoff eine nahezu planare Anordnung einnehmen. Von solchen Carboniumionen, die sich aus den tertiären Alkoholen **11** leicht bilden, sollte man wieder eine starke Einbuße der Reaktionsbereitschaft gegenüber 1,1-Dichlor-äthylen (**2**) erwarten.

Um das Gerüst des Tricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecans aufzubauen, wurden 1-Aminomethyladamantan und 1-Aminomethyl-3.5.7-trimethyladamantan entsprechend der von *Stetter*¹⁰⁾ angegebenen Vorschrift mit salpetriger Säure in **11a** und **11b** umgewandelt. Die beiden genannten Amine lassen sich besonders einfach durch K. F.-Schmidt-Abbau der entsprechenden Adamantan-essigsäuren **4a** und **4d** darstellen.

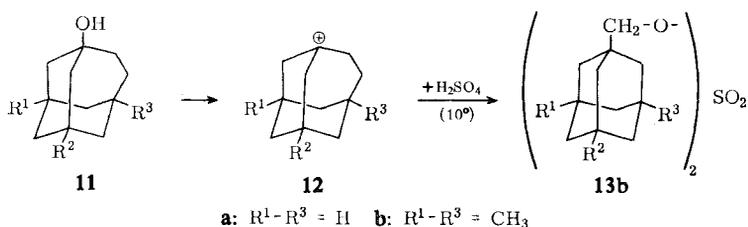
⁶⁾ Gemessen bei 70.5°.

⁷⁾ Gemessen bei 68.0°.

⁸⁾ *H. Stetter, J. Mayer, M. Schwarz und C. Wulff*, Chem. Ber. **93**, 226 (1960).

⁹⁾ *H. Stetter und J. Mayer*, Chem. Ber. **95**, 667 (1962).

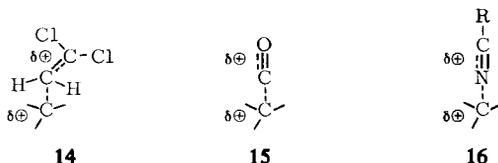
¹⁰⁾ *H. Stetter und P. Goebel*, Chem. Ber. **96**, 550 (1963).



Die Umsetzung des 3-Hydroxy-tricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecans (**11a**) mit **2** liefert in etwa 23proz. Ausbeute¹¹⁾ ein Gemisch von Carbonsäuren uneinheitlicher Elementarzusammensetzung. Das Gaschromatogramm der Methylester zeigt vier Komponenten an. Ein weiterer Anhaltspunkt für den komplizierten Reaktionsverlauf ist das Auftreten von mindestens 20% Tricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecan. Demnach werden die aus **11a** intermediär entstandenen Carboniumionen teilweise durch Hydrid-Übertragung abgefangen. Um störende Nebenreaktionen dieser Art zu vermeiden, ließ man auch das 1.6.8-Trimethyl-tricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecanol-(3) (**11b**) mit Wasserstoff-freien Brückenkopfpositionen auf 1.1-Dichlor-äthylen (**2**) einwirken und isolierte statt der gewünschten Carbonsäure den Schwefelsäureester **13b** des 1-Hydroxymethyl-3.5.7-trimethyladamantans. Die unter Ringverengung zum Produkt der thermodynamischen Kontrolle führende Carboniumionen-Umlagerung muß also viel schneller als der eigentliche Syntheseschritt ablaufen.

Diskussion

Mit den vorliegenden Untersuchungen wurde erneut gezeigt, daß für die erfolgreiche Umsetzung von Carboniumionen mit 1.1-Dichlor-äthylen (**2**) vorwiegend sterische Faktoren bestimmend sind. Im Gegensatz dazu vermißt man bei verwandten Verfahren wie z. B. bei der Kochschen Carbonsäuresynthese¹²⁾ oder der Ritter-Reaktion¹³⁾ eine Abhängigkeit des Reaktionsvermögens vom Raumanpruch der Carboniumionen. Die somit aufgeworfenen Fragen lassen sich zufriedenstellend beantworten, wenn man die Übergangszustände **14**–**16** der Anlagerung von Carboniumionen an **2**, Kohlenmonoxid und an Nitrile vergleicht. Für die Knüpfung der neuen C–C-Bindung muß demnach das 1.1-Dichlor-äthylen in **14** eine Ebene einnehmen, die nahezu parallel zum Bindungsgerüst des ursprünglichen Carbonium-Kohlenstoffatoms orientiert ist. In **15** und **16** ordnen sich alle von der Änderung des Bindungszustandes betroffenen Zentren auf einer Geraden an, wodurch störende räumliche Wechselwirkungen weitgehend ausgeschlossen werden.



¹¹⁾ Bezogen auf eine Carbonsäure der erwarteten Zusammensetzung.

¹²⁾ H. Koch und W. Haaf, Liebigs Ann. Chem. **618**, 251 (1958).

¹³⁾ J. J. Ritter und P. P. Mimeri, J. Amer. chem. Soc. **70**, 4045 (1948).

Herrn Professor Dr. H. Hellmann bin ich für das entgegengebrachte Interesse zu Dank verpflichtet. Für die Ausführung der Analysen danke ich den Herren Dr. P.-J. Frenzel, Dr. L. Rohrschneider, Dr. F. Salzer, Dr. R. Wickbold und G. Zurhausen.

Beschreibung der Versuche

Synthesen von Adamantan-essigsäuren

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Carbonsäuresynthesen

Man tropft unter Rühren während 2 Stdn. bei $8-10^\circ$ eine Mischung des *Carboniumionen* **1** liefernden *Adamantans* und *1.1-Dichlor-äthylen* (**2**) in 90proz. *Schwefelsäure*, die 8 Gew.-% *Bortrifluorid* enthält und rührt noch 1 Stde. bei $10-15^\circ$ nach. Das Reaktionsgemisch wird mit gemahlenem *Eis* hydrolysiert. Man nimmt die abgeschiedene *Carbonsäure* in Äther auf und reinigt sie durch Lösen in verd. Natronlauge.

Adamantan-essigsäure-(1) (**4a**): Die Umsetzung von 90.0 g *1-Brom-adamantan* mit 450 g **2** in 450 ccm *Schwefelsäure* führt zu 75.4 g (93%) **4a**, Schmp. $135-136^\circ$ (Lit.¹⁴): 136° .

Aus 39.0 g *Adamantol-(1)* und 210 g **2** in 200 ccm *Schwefelsäure* gewinnt man 46.7 g (94%) **4a**.

3-Methyl-adamantan-essigsäure-(1) (**4b**): Man läßt 60.0 g *3-Methyl-adamantyl-(1)-acetat* mit 260 g **2** in 300 ccm *Schwefelsäure* reagieren und isoliert 57.8 g (96%) **4b**, Schmp. 104 bis 106° . Aus Methanol/Wasser (70 : 30) Schmp. $107-108^\circ$.

$C_{13}H_{20}O_2$ (208.3) Ber. C 74.98 H 9.62 O 15.40 Gef. C 75.18 H 9.62 O 15.07

Aus 150 g *1-Brom-3-methyl-adamantan* (**9**), 700 g **2** und 700 ccm *Schwefelsäure* erhält man 127 g (93%) **4b**.

Methylester von 4b: Durch Erhitzen von 50.0 g **4b** und 2 g *Schwefelsäure* in 300 g *Methanol* (8 Stdn. Rückfluß) werden 49.5 g (93%) *3-Methyl-adamantan-essigsäure-(1)-methylester*, Sdp.₃ $87-89^\circ$, gewonnen.

$C_{14}H_{22}O_2$ (222.3) Ber. C 75.66 H 9.92 O 14.42 Gef. C 75.37 H 10.11 O 14.53

3.5-Dimethyl-adamantan-essigsäure-(1) (**4c**): Man setzt 28.0 g *1-Hydroxy-3.5-dimethyl-adamantan* mit 150 g **2** in 150 ccm *Schwefelsäure* zu 31.8 g (94%) **4c** um; Schmp. $110-112^\circ$, aus Methanol/Wasser (7 : 3) Schmp. $113-114^\circ$.

$C_{14}H_{22}O_2$ (222.3) Ber. C 75.66 H 9.92 O 14.42 Gef. C 75.45 H 9.95 O 14.55

Die Einwirkung von 75.0 g *1-Brom-3.5-dimethyl-adamantan* (**10**) auf 300 g **2** in 300 ccm *Schwefelsäure* führt zu 63.2 g (92%) **4c**.

Methylester von 4c: Man erhitzt eine Mischung von 50.0 g **4c**, 300 g *Methanol* und 2 g *Schwefelsäure* 6 Stdn. unter Rückfluß. Nach Abdestillieren des Methanols und Ausschütteln mit Na_2CO_3 -Lösung liefert die Fraktionierung 48.1 g (90%) *Methylester*, Sdp.₄ $107-109^\circ$, n_D^{20} 1.4841.

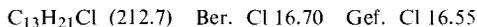
$C_{15}H_{24}O_2$ (236.3) Ber. C 76.25 H 10.18 O 13.57 Gef. C 76.19 H 10.34 O 13.73

3.5.7-Trimethyl-adamantan-essigsäure-(1) (**4d**): Bei der Umsetzung von 20.0 g *3.5.7-Trimethyl-adamantyl-(1)-acetat* mit 100 g **2** in 100 ccm 98proz. *Schwefelsäure* fallen als lauge-lösliches Produkt 16.1 g (80%) **4d** an. Aus Methanol/Wasser (8 : 2) Schmp. $139-140^\circ$.

$C_{15}H_{24}O_2$ (236.3) Ber. C 76.25 H 10.18 O 13.57 Gef. C 76.35 H 10.14 O 13.52

¹⁴ H. Stetter, M. Schwarz und A. Hirschhorn, Chem. Ber. **92**, 1629 (1959).

Aus der Neutralfraktion des Reaktionsprodukts isoliert man 3.5 g *1-Chlor-3.5.7-trimethyl-adamantan*, Schmp. 90–91° (aus Methanol).



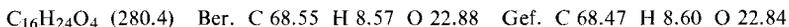
Die Einwirkung von 20.0 g *3.5.7-Trimethyl-adamantol-(1)* auf 200 g **2** in 200 ccm 98proz. *Schwefelsäure* liefert 19.9 g (82%) **4d** und 3.2 g *1-Chlor-3.5.7-trimethyl-adamantan*.

Adamantan-diessigsäure-(1.3) (5a): Man fügt 20.0 g **7a** zu 150 ccm *Schwefelsäure* und setzt wie üblich mit 130 g *1.1-Dichlor-äthylen (2)* zu 17.6 g **5a** um, Schmp. 234–236° (aus Eisessig).

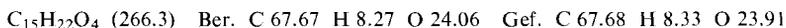
Bei der Reaktion von 30.0 g *1-Brom-adamantan* mit 70 g **2** in 100 ccm 98proz. *Schwefelsäure* fallen 21.2 g laugelöslisches Produkt an. Daraus isoliert man durch 24stdg. Extrahieren mit Petroläther und Umkristallisieren des Hülsenrückstands aus Eisessig 4.3 g **5a**. Die Neutralfraktion des Reaktionsprodukts liefert nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther (–60°) 2.5 g *Adamantan*.

Aus 28.0 g *3-Brom-adamantan-essigsäure-(1)-methylester*, 150 g **2** und 150 ccm *Schwefelsäure* werden 23.9 g **5a** gewonnen. Weil die umkristallisierte *Adamantan-diessigsäure* nach dem Trocknen i. Vak. noch 1–2% Eisessig enthält, kann man sie erst als Dimethylester analysenrein erhalten.

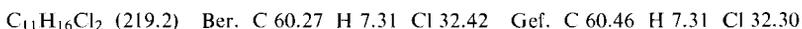
Dimethylester von 5a: Durch 7stdg. Rückflußerhitzen einer Mischung von 24.0 g **5a**, 280 g *Methanol* und 1 g *Schwefelsäure* gelangt man zu 23.3 g (88%) *Adamantan-diessigsäure-(1.3)-dimethylester*, Sdp.₃ 152–154°, n_D^{20} 1.4950.



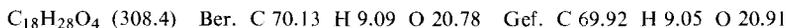
5-Methyl-adamantan-diessigsäure-(1.3) (5b): Durch Eintropfen von 120 g **2** werden 20.0 g **7b** in 150 ccm *Schwefelsäure* zu 17.9 g (96%) **5b** umgesetzt, Schmp. 203–204° (aus 80proz. Essigsäure).



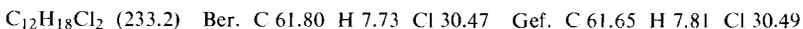
Das aus 18.2 g *1.3-Dihydroxy-5-methyl-adamantan*, 55 g *Acetanhydrid* und 1 ccm konz. *Salzsäure* (4stdg. Rückflußerhitzen) bereitete *Diacetoxy-adamantan* läßt man nach Abdestillieren der Essigsäure und des Acetanhydrids mit 240 g **2** in 200 ccm *Schwefelsäure* reagieren. Dabei fallen 16.6 g (61%) **5b** und 8.1 g (37%) *1.3-Dichlor-5-methyl-adamantan*, Sdp.₂₅ 146 bis 147°, Schmp. 46–47°, an.



5.7-Dimethyl-adamantan-diessigsäure-(1.3) (5c): Durch Umsetzung von 31.0 g *3-Brom-5.7-dimethyl-adamantan-essigsäure-(1)-methylester* mit 150 g **2** in 150 ccm *Schwefelsäure* gelangt man zu 26.4 g (96%) **5c**, Schmp. 232–234° (aus Eisessig). Die Substanz enthält auch nach scharfem Trocknen (120°, Vakuum) noch geringe Mengen Eisessig. Daher wurden 24.5 g **5c** mit 300 g *Methanol* und 1 g *Schwefelsäure* (5 Stdn. unter Rückfluß) in 24.8 g (92%) *Dimethylester*, Sdp._{0.5} 135–136°, n_D^{20} 1.4889, umgewandelt.



Das durch Veresterung von 28.0 g *1.3-Dihydroxy-5.7-dimethyl-adamantan*¹⁵⁾ (80 g *Acetanhydrid*, 1 ccm konz. *Salzsäure*) wie oben hergestellte *Diacetat* liefert mit 280 g **2** in 280 ccm *Schwefelsäure* 23.6 g (59%) **5c** und 12.2 g (37%, bez. auf eingesetztes *Diol*) *1.3-Dichlor-5.7-dimethyl-adamantan*, Schmp. 97–98° (aus Methanol).



¹⁵⁾ *Sun Oil* (Erf. R. E. Moore), Franz. Pat. 1461287 (1966), C. A. 65, 15249 (1966).

Substitutionen in der Reihe der Adamantan-essigsäuren

3-Brom-adamantan-essigsäure-(1) (**7a**): Eine Lösung von 57.0 g **4a** in 150 ccm *Brom* wird zunächst 18 Stdn. bei Raumtemp. gerührt und anschließend 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des überschüss. Broms i. Vak. reinigt man das Reaktionsprodukt durch Aufschlänmen in Schwefeldioxid-haltigem Wasser. Ausb. 76.3 g (95%) **7a**, Schmp. 198–199° (aus Benzol).

$C_{12}H_{17}BrO_2$ (273.2) Ber. C 52.73 H 6.23 O 11.73 Gef. C 52.74 H 6.28 O 11.87

Methylester von 7a: Die Veresterung von 150 g **7a** mit 600 g *Methanol* und 3 g *Schwefelsäure* (5 Stdn. Rückfluß) führt zu 148 g (93%) *3-Brom-adamantan-essigsäure-(1)-methylester*, Sdp.₂ 131–133°, Schmp. 30–31°.

$C_{13}H_{19}BrO_2$ (287.2) Ber. C 54.33 H 6.63 O 11.16 Gef. C 54.45 H 6.72 O 11.38

3-Hydroxy-adamantan-essigsäure-(1) (**8a**)

a) Eine Lösung von 5.0 g **7a** in 350 ccm 0.15 *n NaOH* wird nach 15 stdg. Stehenlassen bei 20° mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Als Eindampfrückstand der Ätherlösung verbleiben 3.8 g (99%) **8a**, Schmp. 127–128° (aus Benzol).

$C_{12}H_{18}O_3$ (210.3) Ber. C 68.55 H 8.58 O 22.87 Gef. C 68.35 H 8.69 O 22.71

b) Man erhitzt die Lösung von 5.0 g **4a** und 2.0 g *Kaliumpermanganat* in 100 ccm 2proz. *Natronlauge* zum Sieden, bis die violette Farbe verschwindet. Nach Abtrennen des Mangandioxids wird das heiße Filtrat angesäuert und das ausgefallene **4a** schnell abgesaugt. Das wasserlösliche **8a** wird wie oben isoliert. Reinausb. 2.6 g (83%, bez. auf verbrauchtes **4a**).

3-Brom-5-methyl-adamantan-essigsäure-(1) (**7b**): 32.0 g **4b** werden analog **4a** mit 100 ccm *Brom* in 41.8 g (95%) **7b** übergeführt, Schmp. 136–137° (aus gleichen Teilen Benzol und Cyclohexan).

$C_{13}H_{19}BrO_2$ (287.2) Ber. C 54.33 H 6.63 O 11.16 Gef. C 54.53 H 6.70 O 11.28

3-Hydroxy-5-methyl-adamantan-essigsäure-(1) (**8b**): Man hydrolysiert 5.0 g **7b** in 350 ccm 0.15 *n NaOH* 16 Stdn. bei 20° und schüttelt nach Ansäuern (verd. Schwefelsäure) mit Äther aus. Das Rohprodukt liefert aus Benzol 3.8 g (97%) **8b**, Schmp. 98–100°.

$C_{13}H_{20}O_3$ (224.3) Ber. C 69.64 H 8.94 O 21.43 Gef. C 69.61 H 8.95 O 21.48

1,3-Dihydroxy-5-methyl-adamantan: 100 g *1-Methyl-adamantan* werden nach einer Patentvorschrift¹⁵ mit 300 g *Chromtrioxid* in 850 g *Eisessig* und 150 g Wasser oxydiert. Ausb. 65 g (54%), Schmp. 183–185° (aus Di-*n*-butyläther).

$C_{11}H_{18}O_2$ (182.3) Ber. C 72.53 H 9.89 O 17.58 Gef. C 72.19 H 9.83 O 17.81

3-Methyl-adamantyl-(1)-acetat: 100 g *1-Brom-3-methyl-adamantan* (**9**)¹⁶, 84 g *Silberacetat* und 10 g *Natriumacetat* werden 4 Stdn. in einer Mischung von 200 ccm *Eisessig* und 100 ccm *Acetanhydrid* unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren des Silberbromids liefert die Fraktionierung 73 g (80%) *3-Methyl-adamantyl-(1)-acetat*, Sdp.₃ 83–85°, n_D^{20} 1.4841.

$C_{13}H_{20}O_2$ (208.3) Ber. C 74.98 H 9.62 O 15.40 Gef. C 74.87 H 9.78 O 15.37

3-Brom-5,7-dimethyl-adamantan-essigsäure-(1) (**7c**): Die Einwirkung von 300 ccm *Brom* auf 112 g **4c** führt wie bei den niedrigeren Homologen zu 150 g (99%) **7c**, Schmp. 160–161° (aus Cyclohexan).

$C_{14}H_{21}BrO_2$ (301.2) Ber. C 55.81 H 6.98 O 10.63 Gef. C 55.86 H 7.06 O 10.84

Methylester von 7c: Aus 50.0 g **7c**, 300 ccm *Methanol* und 2 g *Schwefelsäure* (6 Stdn. Rückfluß) erhält man 48.5 g (93%) *Methylester*, Sdp.₂ 139–141°, Schmp. 27–28°.

$C_{15}H_{23}BrO_2$ (315.2) Ber. C 57.13 H 7.31 O 10.16 Gef. C 56.97 H 7.56 O 10.23

¹⁶ K. Gerzon, E. V. Krumkalns, R. L. Brindle, F. J. Marshall und M. A. Root, J. med. Chem. 6, 760 (1963).

3-Hydroxy-5.7-dimethyl-adamantan-essigsäure-(1) (**8c**): Analog **7b** werden 5.0 g **7c** in Natronlauge zu 3.9 g (98%) **8c** verseift, Schmp. 126–127° (aus Benzol).

$C_{14}H_{22}O_3$ (238.3) Ber. C 70.59 H 9.24 O 20.17 Gef. C 70.53 H 9.41 O 20.25

1-Hydroxy-3.5-dimethyl-adamantan: In einem Rührautoklaven werden 20.0 g *1-Brom-3.5-dimethyl-adamantan* (**10**)¹⁶⁾ mit 90 g Wasser und 20 g Kaliumcarbonat 6 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach Ausschütteln mit Äther fallen 14.5 g (98%) rohes Carbinol an, das nach Umkrist. aus Petroläther bei 96–97° schmilzt.

$C_{12}H_{20}O$ (180.3) Ber. C 79.99 H 11.12 O 8.89 Gef. C 79.81 H 11.14 O 9.05

3.5.7-Trimethyl-adamantyl-(1)-acetat: Aus einer Mischung von 45.0 g *1-Brom-3.5.7-trimethyl-adamantan*¹⁷⁾, 100 g Eisessig, 50 g Acetanhydrid und 33 g Silberacetat gewinnt man durch 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß 34.2 g (82%) des Adamantylesters, Sdp.₄ 94–95°, Schmp. 44–46°.

$C_{15}H_{24}O_2$ (236.3) Ber. C 76.25 H 10.18 Gef. C 76.37 H 10.36

3.5.7-Trimethyl-adamantol-(1): Analog **10** werden 32.0 g *1-Brom-3.5.7-trimethyl-adamantan* mit 90 g Wasser und 22 g Kaliumcarbonat bei 190° in 24.0 g (99%) *3.5.7-Trimethyl-adamantol-(1)*, Schmp. 121–122° (aus Petroläther), umgewandelt.

$C_{13}H_{22}O$ (194.3) Ber. C 80.41 H 11.34 O 8.25 Gef. C 80.01 H 11.53 O 8.45

*1-Aminomethyl-adamantan*¹⁰⁾: In eine Lösung von 46.0 g **4a** in 100 ccm 95proz. Schwefelsäure werden nach Überschichten mit 400 ccm Chloroform 20 g Natriumazid eingerührt. Man erwärmt 5 Stdn. auf 45–50° und hydrolysiert anschließend mit gemahlenem Eis. Aus der wäßr. Schicht wird beim Versetzen mit Natronlauge das Amin abgeschieden. Ausb. 30.3 g (87%, bez. auf umgesetztes **4a**; aus dem Chloroform zurückgewonnen: 5.1 g **4a**), Sdp.₃ 80–82°.

1.6.8-Trimethyl-tricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecanol-(3) (**11b**): Wie im vorhergehenden Beispiel erhält man aus 70.0 g **4d**, 250 ccm Schwefelsäure, 22 g Natriumazid und 500 ccm Chloroform durch Carbonsäureabbau 46.2 g (76%) *1-Aminomethyl-3.5.7-trimethyl-adamantan*, Schmp. 43–45°.

Zu einer Mischung von 41.0 g Amin, 40 ccm Eisessig und 220 ccm Wasser wird eine Lösung von 22.6 g Natriumnitrit in 60 ccm Wasser bei 50–60° getropft. Man läßt 1 Stde. bei 80° nachreagieren und saugt das ausgefallene Carbinol **11b** in der Kälte ab, Rohausbeute 40.7 g (99%). Nach verlustreicher Umkristallisation aus Petroläther bei –40° verbleiben 30.6 g, Schmp. 89–90°.

$C_{14}H_{24}O$ (208.3) Ber. C 80.78 H 11.53 O 7.69 Gef. C 80.45 H 11.61 O 7.91

Umsetzung von 3-Hydroxy-tricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecan (**11a**) mit *1.1-Dichlor-äthylen* (**2**): Man setzt eine Suspension von 17.0 g **11a**¹⁰⁾ in 150 g **2** mit 150 ccm Schwefelsäure um. Es werden 4.8 g eines teilweise kristallisierten Carbonsäuregemischs isoliert. Das Gaschromatogramm der Methylester (Silicongummi-Säule, Länge 1.5 m; 70–300°, 20°/Min.; 50 ccm He/Min.) zeigt vier Komponenten mit 59.6, 30.7, 5.4 und 1.7% an.

Die Neutralfraktion des Reaktionsprodukts liefert nach Umkrist. aus Methanol 3.3 g *Tricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecan*¹⁰⁾, Schmp. 258–260°.

Bis-[3.5.7-trimethyl-adamantyl-(1)-methyl]-sulfat (**13b**): Bei der Einwirkung von 28.5 g **11b** auf 200 g **2** in 200 ccm Schwefelsäure fallen 25.2 g alkaliumlösliches Produkt an. Durch

¹⁷⁾ H. Koch und J. Franken, Chem. Ber. **96**, 213 (1963).

Umkristallisation aus Cyclohexan gewinnt man 16.8 g (51%) **13b**, Schmp. 158–159°. NMR (Benzol, innerer Standard Tetramethylsilan): 4 Arten von Protonen, je als Singulett; $\tau = 9.25$ (18 H, CH₃); 9.12 (12 H, –CH₂– im Adamantan); 9.04 (12 H, –CH₂– im Adamantan); 6.15 (4 H, –CH₂– der Esterbindung).

C₂₈H₄₆O₄S (478.7) Ber. C 70.31 H 9.62 O 13.38 S 6.69
Gef. C 70.42 H 9.69 O 13.55 S 6.51

Solvolysstudien

Die Solvolysen wurden in einer Mischung von 490 ccm Dioxan, 140 ccm *n* NaOH, 70 ccm Wasser und 65 ccm Methanol durchgeführt. Man füllte je 2.00 g der zu vermessenden Substanz mit dieser Mischung im Meßkolben auf 100 ccm auf. Davon wurden Proben zu je 10 ccm in verschlossenen Reagenzgläsern auf die Meßtemperatur erhitzt und nach bestimmten Zeiten schnell auf 0° abgekühlt. Die Bestimmung des Umsatzes erfolgte durch acidimetrische Titration, wobei die erste Probe den Säureverbrauch für die Zeit 0 anzeigte. Die Geschwindigkeitskonstanten *k* wurden auf graphischem Wege ermittelt [$\log(V_t - V_\infty)/t$ -Diagramm, V_t und V_∞ = titrierte Säuremenge nach der Zeit *t* bzw. unendlich].

3-Brom-adamantan-essigsäure-(1) (**7a**) bei 70.5°; $k = 1.82 \cdot 10^{-2}$ (Min.⁻¹).

<i>t</i> (Min.)	0	20	40	70	100	130	∞
ccm 0.1 <i>n</i> HCl	11.30	9.90	8.80	7.70	7.20	6.95	6.40

1-Brom-3-methyl-adamantan (**9**) bei 70.5°; $k = 2.37 \cdot 10^{-3}$ (Min.⁻¹).

<i>t</i> (Min.)	0	60	120	180	240	300	360	420	∞
ccm 0.1 <i>n</i> HCl	20.45	19.15	18.40	17.60	16.90	16.20	15.50	15.30	12.20

3-Brom-5.7-dimethyl-adamantan-essigsäure-(1) (**7c**) bei 68.0°; $k = 5.15 \cdot 10^{-3}$ (Min.⁻¹).

<i>t</i> (Min.)	0	30	60	90	150	240	330	∞
ccm 0.1 <i>n</i> HCl	13.15	12.30	11.70	11.15	10.35	9.20	8.75	7.75

1-Brom-3.5-dimethyl-adamantan (**10**) bei 68.0°; $k = 8.4 \cdot 10^{-4}$ (Min.⁻¹).

<i>t</i> (Min.)	0	75	135	195	255	315	375	∞
ccm 0.1 <i>n</i> HCl	20.70	20.10	19.85	19.40	19.20	18.85	18.60	12.70

[375/67]