

Hermann Stetter, Michael Krause und Wolf-Dieter Last

Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur, XLIII¹⁾

Neue Möglichkeiten der Direktsubstitution am Adamantan

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Eingegangen am 28. April 1969)

Durch Direktsubstitution des Adamantans mit Thionylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid gelingt die Darstellung von Adamantan-sulfinsäure-(1)-chlorid (**4**), dessen Struktur bewiesen wird. **4** wird zur Darstellung einiger Ester und Amide der Adamantan-sulfinsäure-(1) herangezogen, die mit Kaliumpermanganat in siedendem Aceton zu den entsprechenden Sulfonsäureestern bzw. -amiden oxydiert werden können. Ferner gelingt die Synthese von Adamantan-sulfonsäure-(1)-chlorid (**15**) durch Chlorierung des Natriumsalzes der Sulfinsäure mit elementarem Chlor.

Die Halogenierung des Adamantans verläuft nach einem ionischen Mechanismus²⁾ und kann in Gegenwart von *Friedel-Crafts*-Katalysatoren auch mit Halogenkohlenwasserstoffen erfolgen³⁾. So ergibt die Umsetzung von Adamantan mit Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid bereits bei Raumtemperatur in 84proz. Ausbeute ein Gemisch aus 1-Chlor-adamantan (**1**)²⁾ und 1.3-Dichlor-adamantan (**2**)⁴⁾. Verwendet man anstelle der Halogenkohlenwasserstoffe Thionylchlorid, so erhält man ebenfalls chlorierte Adamantane. So entsteht bei der Zugabe des Adamantans zum siedenden Thionylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in 63proz. Ausbeute 1.3.5-Trichlor-adamantan (**3**)⁴⁾.

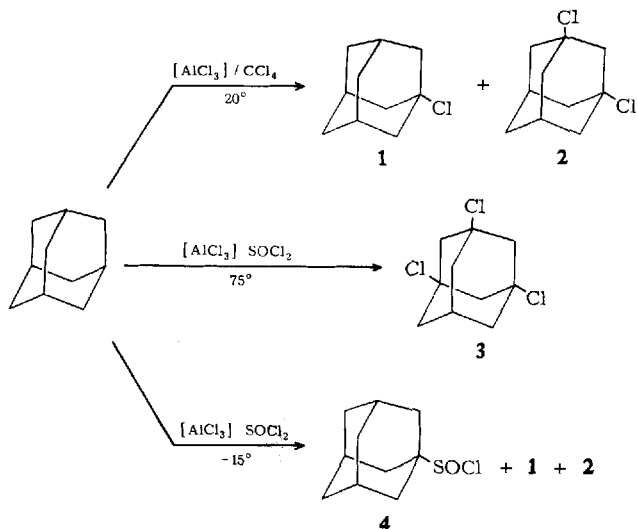
Überraschend ist aber, daß bei niedrigeren Reaktionstemperaturen außerdem in zunehmendem Maße Adamantan-sulfinsäure-(1)-chlorid (**4**) gebildet wird. Erfolgt die Zugabe des Adamantans bei Raumtemperatur, so wird **4** zu 50% in Bezug auf die Gesamtausbeute erhalten. Bei -15° läßt sich der gaschromatographisch ermittelte Anteil auf etwa 90% steigern. Unterhalb dieser Temperatur findet keine merkliche Reaktion statt. Durch fraktionierte Destillation kann **4** in 72proz. Ausbeute gaschromatographisch rein erhalten werden. Weitere schwefelhaltige Produkte entstehen nicht. Lediglich **1** und **2** werden zu etwa 12% gebildet.

¹⁾ XLII. Mitteil.: H. Stetter und M. Krause, Liebigs Ann. Chem. **717**, 60 (1968). — Teile der Arbeit wurden bereits vorveröffentlicht: H. Stetter, M. Krause und W.-D. Last, Angew. Chem. **80**, 970 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 894 (1968).

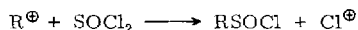
²⁾ H. Stetter, M. Schwarz und A. Hirschhorn, Angew. Chem. **71**, 429 (1959); Chem. Ber. **92**, 1629 (1959); H. Stetter und C. Wulff, Angew. Chem. **72**, 351 (1960); Chem. Ber. **93**, 1366 (1960); R. C. Fort und P. v. R. Schleyer, Chem. Reviews **64**, 277 (1964).

³⁾ M. Krause, Dissertat., Techn. Hochschule Aachen, 1967.

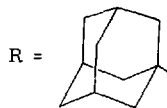
⁴⁾ Farbenfabriken Bayer (Erf. H. Stetter und C. Wulff), Dtsch. Bundes-Pat. 1101410 (29. Febr. 1960), C. A. **56**, P 14120 a (1962).



In Analogie zur Halogenierung des Adamantans läßt sich auch für die Reaktion mit Thionylchlorid ein ionischer Kettenmechanismus formulieren, bei dem durch den Angriff des Adamantyl-(1)-Carboniumions auf das freie Elektronenpaar des Thionylchlorids **4** gebildet wird.

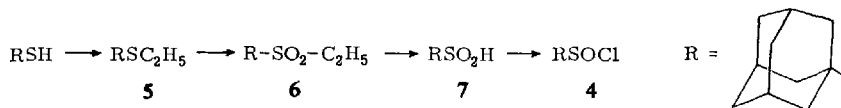


4



Die Struktur von **4** wurde wie folgt bewiesen. Die Veresterung mit wasserfreiem Methanol ergab den Methylester **8**, der mit Lithiumalanat in 1-Mercapto-adamantan⁵⁾ übergeführt wurde. Außerdem gelang die Verseifung mit verdünnter Natronlauge zur Adamantan-sulfinsäure-(1) (**7**), die mit Wasserstoffperoxid praktisch quantitativ zur Adamantan-sulfonsäure-(1)⁶⁾ oxydiert werden konnte.

4 ließ sich auch auf folgendem Wege darstellen. 1-Mercapto-adamantan wurde in wäßrig-alkoholischer Natronlauge mit Diäthylsulfat in glatter Reaktion in 1-Äthylmercapto-adamantan (**5**) übergeführt, das mit Wasserstoffperoxid in Eisessig zum entsprechenden Sulfon **6** oxydiert wurde. Dessen Spaltung mit Kaliumhydroxid bei 250–275° führte entsprechend der Spaltung aliphatischer Sulfone⁷⁾ zur Bildung von **7**. Mit überschüssigem Thionylchlorid war daraus **4** erhältlich, das sich in allen Eigenschaften als identisch mit dem durch direkte Substitution hergestellten Produkt erwies.



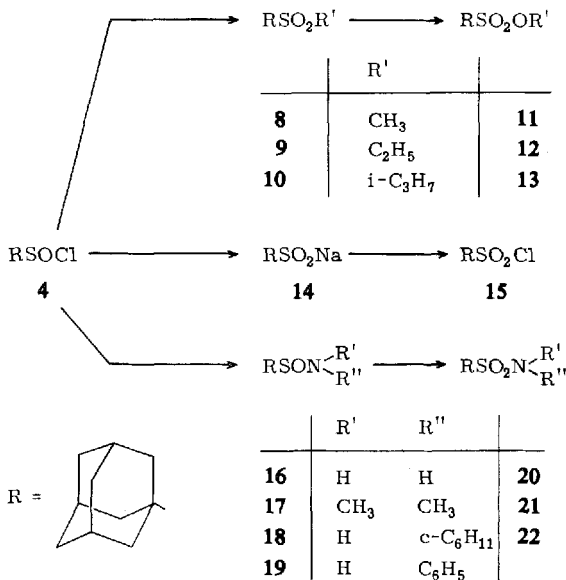
⁵⁾ H. G. Thomas, Dissertat., Techn. Hochschule Aachen, 1965.

⁶⁾ G. W. Smith und H. D. Williams, J. org. Chemistry **26**, 2207 (1961).

⁷⁾ G. W. Fenton und C. K. Ingold, J. chem. Soc. [London] **1928**, 3127; **1929**, 2338.

Die Darstellung von **4** auf diesem Wege hat zwar nur theoretisches Interesse, da die Ausbeute im Vergleich mit der Direktsubstitution gering ist. Diese Methode ist aber dann auch präparativ interessant, wenn schon Substituenten am Adamantan-Ringsystem vorhanden sind, da durch direkte Substitution nur **4** selbst zugänglich ist.

In Analogie zur Veresterung mit absolutem Methanol lassen sich auch der Äthylester **9** und der Isopropylester **10** auf diese Weise darstellen. Besser ist es jedoch, die Veresterung in Gegenwart von Pyridin⁸⁾ vorzunehmen. Mit wäßriger Ammoniaklösung entsteht aus **4** das Sulfinsäureamid **16**. Auch das Dimethylamid **17** ist analog darstellbar. Die Umsetzung mit Cyclohexylamin und Anilin erfolgt zweckmäßigerweise in siedendem Äther, wobei das Cyclohexylamid **18** aus der ätherischen Phase und das Anilid **19** aus dem Rückstand isoliert werden können.



Ferner gelang durch Chlorierung des Natriumsalzes der Sulfinsäure (**14**) mit elementarem Chlor die Synthese von Adamantan-sulfonsäure-(1)-chlorid (**15**) in guter Ausbeute. Damit konnte nach der Isolierung von 2-Methyl-propan-sulfonsäure-(2)-chlorid⁹⁾ ein weiteres tertiäres Sulfonsäurechlorid in definierter Weise dargestellt werden. Die Reduktion mit Lithiumalanat führte zum 1-Mercapto-adamantan⁵⁾. Allerdings gelang es nicht, **15** mit verdünnter Natronlauge in Gegenwart von Pyridin zu verseifen. Während bei Raumtemperatur keine merkliche Reaktion stattfand, konnte bei erhöhter Temperatur nur Adamantan-sulfonsäure-(1) (**7**) isoliert werden. Auch ist **15** nicht in der Lage, Ester und Amide der Adamantan-sulfonsäure-(1) zu bilden. Entsprechende Versuche mit absolutem Methanol und wäßrigem Ammoniak blieben erfolglos. Bei erhöhter Temperatur konnte lediglich unter Desulfurierung

⁸⁾ H. Phillips, J. chem. Soc. [London] **1925**, 2553.

⁹⁾ F. Asinger, P. Laue, B. Fell und G. Gubelt, Chem. Ber. **100**, 1696 (1967); R. T. van Aller, R. B. Scott und E. L. Brockelbank, J. org. Chemistry **31**, 2357 (1966).

1-Chlor-adamantan²⁾ beziehungsweise bei der Umsetzung mit Ammoniak 1-Hydroxy-adamantan²⁾ erhalten werden.

Dennoch gelingt es, zu diesen bisher unbekanntenen Verbindungen zu kommen, wenn man die Ester und Amide der Adamantan-sulfinsäure mit Kaliumpermanganat in siedendem Aceton oxydiert. Adamantan-sulfonsäure-(1)-methylester (**11**), der Äthylester **12** und der Isopropylester **13** konnten so in glatter Reaktion dargestellt werden. Auch die entsprechenden Adamantan-sulfonsäure-(1)-amide **20** und **22** wurden in sehr guten Ausbeuten isoliert. Schwieriger verlief die Darstellung des Dimethylamids **21**, während die Oxydation des Adamantan-sulfinsäure-(1)-anilids (**19**) mißlang.

Beschreibung der Versuche

Umsetzung von Adamantan mit CCl₄ in Gegenwart von AlCl₃: 6.8 g (0.05 Mol) Adamantan werden mit 6.7 g (0.05 Mol) AlCl₃ in 75 ccm absol. CCl₄ 22 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird unter Zusatz von 5 ccm konz. Salzsäure auf Eis gegossen. Man rührt, bis alles AlCl₃ zersetzt ist, trennt die org. Phase ab und schüttelt die wäßr. Phase nochmals mit CCl₄ aus. Die vereinigten org. Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wird zweimal bei 100°/3 Torr sublimiert, aus Methanol und anschließend aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 8.7 g (84%), Schmp. 129–130°. Das Produkt ist ein Gemisch von ca. 15% 1-Chlor-adamantan (**1**) und 85% 1,3-Dichlor-adamantan (**2**).

Umsetzung von Adamantan mit SOCl₂ in Gegenwart von AlCl₃: 40 g (0.3 Mol) AlCl₃ und 200 ccm frisch dest. SOCl₂ werden innerhalb von 2 Stdn. bei 75° mit 40.8 g (0.3 Mol) Adamantan versetzt. Dann wird das überschüss. SOCl₂ vorsichtig i. Vak. abdestilliert. Den Rückstand versetzt man mit 300 ccm CCl₄, zersetzt unter Eiskühlung mit Wasser, trennt die org. Phase ab und trocknet über CaCl₂. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen, der Rückstand bei 120–130°/3 Torr destilliert und anschließend aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 45 g (63%) 1,3,5-Trichlor-adamantan (**3**), Schmp. 112–113°, Lit.⁴⁾: 115–116°. Die IR-Spektren stimmen überein.

*Adamantan-sulfinsäure-(1)-chlorid (**4**)*: 40 g (0.3 Mol) AlCl₃ und 200 ccm SOCl₂ versetzt man unter Feuchtigkeitsausschluß bei –15° innerhalb von 2 Stdn. mit 40.8 g (0.3 Mol) Adamantan und rührt noch 1 Stdn. bei dieser Temperatur. Dann läßt man die klare Lösung auf Raumtemperatur kommen, zieht das überschüss. SOCl₂ i. Vak. ab, nimmt den Rückstand in 300 ccm CCl₄ auf und zersetzt vorsichtig mit Wasser. Die org. Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über CaCl₂ getrocknet und i. Vak. eingengt. Der ölige Rückstand wird bei 130–136°/3–4 Torr destilliert. Rohausb. 55 g (84%). Zur Analyse wird erneut fraktioniert, wobei die Chlorierungsprodukte im Vorlauf erscheinen. Ausb. 47 g (72%) **4**, Schmp. 42–44°.

C₁₀H₁₅ClOS (218.8) Ber. C 54.91 H 6.91 Cl 16.21 S 14.66
Gef. C 54.88 H 6.89 Cl 15.90 S 15.02

*Adamantan-sulfinsäure-(1)-methylester (**8**)*: 21.9 g (0.1 Mol) **4** werden mit 200 ccm absol. Methanol 6 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Das Lösungsmittel wird dann i. Vak. abgezogen und der Rückstand bei 127–128°/3 Torr destilliert. Zur weiteren Reinigung kann bei 90°/3 Torr sublimiert werden. Ausb. 17.9 g (83%), Schmp. 44–46°.

C₁₁H₁₈SO₂ (214.3) Ber. C 61.64 H 8.46 S 14.96 Gef. C 61.52 H 8.46 S 15.15

*Reduktion von **8** mit Lithiumalanat*: 4.0 g (0.1 Mol) LiAlH₄ werden in 100 ccm absol. Äther suspendiert und 1 Stde. unter Rückfluß erwärmt. Dann läßt man innerhalb von 2 Stdn. eine Lösung von 4.3 g (0.02 Mol) **8** in 100 ccm absol. Äther zutropfen. Nach 17 stdg. Rühren unter

Rückfluß wird das überschüss. LiAlH_4 mit gesätt. Na_2SO_4 -Lösung zersetzt, die ätherische Phase nach Zugabe von 100 ccm konz. Salzsäure abgetrennt und die wäßr. Phase noch zweimal mit Äther gewaschen. Die Auszüge werden über CaCl_2 getrocknet und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wird bei $100^\circ/3$ Torr sublimiert. Ausb. 3.0 g (89%) *1-Mercapto-adamantan*, Schmp. $102-104^\circ$, Lit.⁵⁾: $102-104^\circ$ (im zugeschmolzenen Röhrchen).

Adamantan-sulfinsäure-(1) (7): Zu 650 ccm 5proz. *Natronlauge* werden bei Raumtemperatur 55 g 4 (Rohprodukt) gegeben. Nach 5 stdg. intensivem Rühren, wobei die Temperatur langsam auf 50° gesteigert wird, filtriert man. Als Rückstand verbleiben ca. 7 g (12%) Chlorierungsprodukte. Das Filtrat wird unter Eiskühlung mit konz. Salzsäure angesäuert und mit Äther mehrfach ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte wäscht man mit Wasser, trocknet über MgSO_4 und engt zur Trockne ein. Aus Acetonitril kommen 27 g (61%) 7, Schmp. $132-134^\circ$ (im zugeschmolzenen Röhrchen).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{SO}_2$ (200.3) Ber. C 59.97 H 8.05 S 16.01 Gef. C 60.03 H 7.91 S 16.18

Oxydation von 7 mit Wasserstoffperoxid: 1.0 g 7 werden in 25 ccm Wasser unter Zusatz von 1ccm 30proz. *Wasserstoffperoxid* suspendiert. Dann erwärmt man unter Rühren auf dem Wasserbad und tropft innerhalb von 30 Min. weitere 3 ccm 30proz. *Wasserstoffperoxid* zu. Die Lösung wird kurz aufgekocht, filtriert und i. Vak. bei etwa 30° zur Trockene eingengt. Als Rückstand verbleiben 1.2 g *Adamantan-sulfonsäure-(1)-monohydrat*, Schmp. $174-177^\circ$ (Zers.), Lit.⁶⁾: $174.4-175.9^\circ$.

1-Äthylmercapto-adamantan (5): 16.8 g (0.1 Mol) *1-Mercapto-adamantan*, gelöst in 100 ccm Äthanol, werden in eine Lösung von 8 g (0.2 Mol) NaOH in 200 ccm Wasser eingerührt und innerhalb von 1 Stde. bei 50° mit 15.4 g (0.1 Mol) *Diäthylsulfat* versetzt. Nach weiteren 60 Min. Rühren unter Rückfluß läßt man erkalten und schüttelt mehrfach mit Äther aus. Die vereinigten Extrakte werden i. Vak. eingengt und der Rückstand über CaCl_2 destilliert. Ausb. 17.6 g (90%), Sdp.₁ 75° .

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{S}$ (196.4) Ber. C 73.40 H 10.27 S 16.33 Gef. C 73.34 H 10.35 S 16.16

Äthyl-adamantyl-(1)-sulfon (6): 9.8 g (0.05 Mol) 5 werden in 100 ccm Eisessig in der Siedehitze mit 17.5 g (0.15 Mol) 30proz. *Wasserstoffperoxid* versetzt. Nach 1 stdg. Rühren unter Rückfluß gießt man auf Eis und filtriert; aus Äthanol/Wasser 9.9 g (87%) 6, Schmp. $125-126^\circ$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$ (228.4) Ber. C 63.12 H 8.83 S 14.04 Gef. C 63.34 H 8.61 S 13.98

Spaltung von 6 mit KOH in der Schmelze: 4.6 g (0.02 Mol) 6 und 12 g *KOH* werden mit 3-5 Tropfen Wasser auf 250° erhitzt. Dann wird im Verlauf von 45 Min. die Temperatur auf 275° gesteigert, wobei eine lebhafte Gasentwicklung stattfindet. Nach dem Abkühlen wird in wenig Wasser gelöst, unter Eiskühlung mit konz. Salzsäure angesäuert und mit Äther mehrfach extrahiert. Der Destillationsrückstand des Ätherextraktes liefert aus Acetonitril 2.4 g (60%) 7, Schmp. $132-134^\circ$ (im zugeschmolzenen Röhrchen).

Umsetzung von 7 mit Thionylchlorid: 10 g (0.05 Mol) 7 werden mit 100 ccm frisch dest. SOCl_2 bei Raumtemperatur über Nacht stengelassen. Das überschüss. SOCl_2 wird i. Vak. vorsichtig abgezogen und der Rückstand bei $116^\circ/0.8$ Torr destilliert, wobei das Produkt in der Vorlage erstarrt. Ausb. 7.4 g (68%) 4, Schmp. $41-42^\circ$.

Darstellung von Adamantan-sulfinsäure-(1)-estern: 21.9 g (0.1 Mol) 4 werden zusammen mit 200-300 ccm absol. *Alkohol* und 7.9 g (0.1 Mol) *Pyridin* 8-12 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Der überschüss. *Alkohol* wird anschließend i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Äther versetzt. Die ätherische Lösung wäscht man zweimal mit verd. Salzsäure und Wasser, trocknet über MgSO_4 und engt ein. Der Rückstand wird i. Vak. destilliert.

Adamantan-sulfinsäure-(1)-äthylester (9): Ausb. 17.4 g (76%), Sdp._{0.4} $111-113^\circ$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{SO}_2$ (228.4) Ber. C 63.12 H 8.83 Gef. C 63.05 H 8.84

Adamantan-sulfinssäure-(1)-isopropylester (10): Ausb. 17.4 g (72%), Sdp._{0.5} 125°.

$C_{13}H_{22}SO_2$ (242.4) Ber. C 64.42 H 9.15 Gef. C 64.33 H 9.20

Darstellung von Adamantan-sulfinssäure-(1)-amiden

Verfahren a): 10 g **4** werden mit 300 ccm 25proz. wäbr. *Ammoniak* bzw. 150 ccm 40proz. wäbr. *Dimethylamin* 2 Stdn. unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Anschließend wird i. Vak. zur Trockene eingengt und der Rückstand mit Äther extrahiert. Der Destillationsrückstand des Ätherextraktes wird aus Cyclohexan umkristallisiert.

Adamantan-sulfinssäure-(1)-amid (16): Ausb. 6.8 g (75%), Schmp. 141—142°.

$C_{10}H_{17}NOS$ (199.3) Ber. C 60.26 H 8.60 N 7.08 S 16.08
Gef. C 60.38 H 8.51 N 7.20 S 15.96

Adamantan-sulfinssäure-(1)-dimethylamid (17): Ausb. 8.6 g (83%), Schmp. 107—108°.

$C_{12}H_{21}NOS$ (227.4) Ber. C 63.43 H 9.31 N 6.16 S 14.10
Gef. C 63.64 H 9.03 N 6.32 S 14.29

Verfahren b): 10 g **4** in 200 ccm Äther werden innerhalb von 30 Min. zu einer Lösung von 10 g *Cyclohexylamin* bzw. 9 g *Anilin* in 300 ccm Äther getropft. Die Reaktionsmischung wird noch 1 Stde. unter Rühren und Rückfluß erwärmt und dann filtriert.

Adamantan-sulfinssäure-(1)-cyclohexylamid (18): Das Filtrat wird mit verd. Salzsäure aminfrei gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingengt; der Rückstand liefert aus Äthanol/Wasser 11.2 g (87%) **18**, Schmp. 104—106°.

$C_{16}H_{27}NOS$ (281.5) Ber. C 68.28 H 9.67 N 4.98 Gef. C 68.19 H 9.69 N 4.95

Adamantan-sulfinssäure-(1)-anilid (19): Der Rückstand wird mehrfach mit warmem Wasser gewaschen und dann aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 10.2 g (81%), Schmp. 160—161°.

$C_{16}H_{21}NOS$ (275.4) Ber. C 69.77 H 7.69 N 5.09 Gef. C 69.79 H 7.66 N 5.27

Adamantan-sulfinssäure-(1)-chlorid (15): In die klare Lösung von 10 g (0.05 Mol) **7** und 2 g (0.05 Mol) *NaOH* in 200 ccm Wasser leitet man bei etwa 5° innerhalb von 45 Min. einen lebhaften *Chlor*-Strom ein. Dann wird filtriert und der Rückstand in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wäscht man mit $NaHSO_3$ -Lösung chlorfrei, trocknet über $MgSO_4$ und engt bei Raumtemperatur i. Vak. zur Trockene ein. Aus Methanol erhält man 7.6 g (65%) **15**. Zur Analyse wird mehrfach aus Petroläther umkristallisiert, Schmp. 124—125° (Zers.).

$C_{10}H_{15}ClSO_2$ (234.8) Ber. C 51.21 H 6.44 Cl 15.10 S 13.66
Gef. C 51.46 H 6.57 Cl 15.11 S 13.71

Reduktion von 15 mit Lithiumalanat: 2.3 g (0.01 Mol) **15** in 100 ccm absol. Äther werden innerhalb einer Stde. zu einer Suspension von 3 g $LiAlH_4$ in 100 ccm absol. Äther getropft. Nach 3stdg. Rühren unter Rückfluß wird das überschüss. $LiAlH_4$ mit verd. Salzsäure zerstört, die org. Phase abgetrennt, über $MgSO_4$ getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird bei 100°/10 Torr mehrfach sublimiert. Ausb. 0.9 g *1-Mercapto-adamantan*, Schmp. 101—102°, Lit.⁵⁾: 102—104° (im zugeschmolzenen Röhrchen).

Verseifung von 15: 2.3 g **15** und 100 ccm 10proz. *Natronlauge* werden unter Zusatz von 1 g Pyridin auf dem Wasserbad 4 Stdn. erwärmt. Nach dem Abkühlen wird filtriert, das Filtrat mit konz. Salzsäure angesäuert und über Nacht mit Äther perforiert. Der Ätherextrakt wird über $MgSO_4$ getrocknet und eingengt. Ausb. 0.7 g **7**, Schmp. 132—134° (im zugeschmolzenen Röhrchen).

Umsetzung von 15 mit Methanol: 4.6 g **15** werden zusammen mit 30 ccm absol. *Methanol* und 3 g *Pyridin* 4 Stdn. bei 50° unter intensivem Rühren erwärmt. Dann wird auf Eis gegossen und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wäscht man mit verd. Salzsäure aminfrei, trocknet über $MgSO_4$ und engt ein. Der Rückstand wird bei 100°/3 Torr sublimiert. Ausb. 2.5 g *1-Chlor-adamantan*, Schmp. 162—164°, Lit.²⁾: 165° (im zugeschmolzenen Röhrchen).

Umsetzung von 15 mit Ammoniak: 2.3 g **15** und 100 ccm 25proz. wäbr. *Ammoniak* werden 3 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rühren erwärmt. Die klare Lösung wird i. Vak. zur Trockene eingengt und der Rückstand bei 150°/1 Torr sublimiert. Ausb. 0.6 g *1-Hydroxy-adamantan*, Schmp. 270—275°, Lit.²⁾: 282° (im zugeschmolzenen Röhrchen). Die IR-Spektren stimmten überein.

Darstellung von Adamantan-sulfonsäure-(1)-estern bzw. -amiden: 0.02 Mol des entsprechenden *Adamantan-sulfinsäure-(1)-esters* bzw. *-amids* werden in 150—400 ccm Aceton in der Siedehitze mit einer gesättigten Lösung von $KMnO_4$ in Aceton bis zur bleibenden Violettfärbung versetzt. Nach weiteren 30 Min. Rühren unter Rückfluß wird vom MnO_2 abfiltriert und der Rückstand mehrfach mit Aceton ausgekocht. Die vereinigten Filtrate werden anschließend i. Vak. eingengt.

Adamantan-sulfonsäure-(1)-methylester (11): Der Rückstand wird bei 150°/3 Torr sublimiert. Ausb. 3.9 g (85%), Schmp. 113—114° (im zugeschmolzenen Röhrchen).

$C_{11}H_{18}SO_3$ (230.3) Ber. C 57.36 H 7.88 S 13.94 Gef. C 57.55 H 7.89 S 13.69

Adamantan-sulfonsäure-(1)-äthylester (12): Das verbleibende Öl wird bei 124—125°/0.4 Torr destilliert. Ausb. 3.5 g (72%), Schmp. 59—61°.

$C_{12}H_{20}SO_3$ (244.4) Ber. C 58.98 H 8.25 S 13.12 Gef. C 58.90 H 8.20 S 13.00

Adamantan-sulfonsäure-(1)-isopropylester (13): Das verbleibende Öl wird i. Hochvak. fraktioniert. Ausb. 3.3 g (64%), Sdp._{0.01} 96—98°.

$C_{13}H_{22}SO_3$ (258.4) Ber. C 60.43 H 8.58 Gef. C 60.58 H 8.61

Adamantan-sulfonsäure-(1)-amid (20): Der Rückstand wird aus Wasser mehrfach umkristallisiert. Ausb. 4.1 g (95%), Schmp. 197—198°.

$C_{10}H_{17}NO_2S$ (215.3) Ber. C 55.78 H 7.96 N 6.50 S 14.89
Gef. C 55.60 H 7.79 N 6.35 S 15.08

Adamantan-sulfonsäure-(1)-dimethylamid (21): Der Rückstand wird mehrfach aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 2.8 g (58%), Schmp. 134—135°.

$C_{12}H_{21}NO_2S$ (243.4) Ber. C 59.22 H 8.70 N 5.75 S 13.18
Gef. C 59.12 H 8.79 N 5.67 S 13.04

Adamantan-sulfonsäure-(1)-cyclohexylamid (22): Der Rückstand wird mehrfach aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 5.4 g (91%), Schmp. 178°.

$C_{16}H_{27}NO_2S$ (297.5) Ber. C 64.60 H 9.15 N 4.71 S 10.78
Gef. C 64.48 H 9.24 N 4.65 S 10.99