

Zur Struktur von Brückenkopfderivaten des Homoadamantans

Stephen A. Godleski, W. David Graham¹⁾, T. William Bentley²⁾,
Paul v. R. Schleyer³⁾ * und Gao Liang **

Department of Chemistry, Princeton University, Princeton, New Jersey 08540*, und
Department of Chemistry, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio 44106**

Eingegangen am 17. Dezember 1973

Homoadamantan-1-ol (14) wurde ausgehend von 5-Hydroxy-2-adamantanon (13) durch Ringerweiterung mit Diazomethan und Entfernung der Carbonylgruppe auf eindeutige Weise dargestellt. Die Struktur der Homoadamantan-1-carbonsäure (5), die aus 1 unter Koch-Haaf-Bedingungen nach langer Reaktionszeit erhalten wurde, konnte durch Abbau zum gleichen Alkohol 14 bestätigt werden. ¹³C-NMR-Spektren unterstützen die Strukturzuordnung der 1- und 3-Homoadamantane. Das 3-Homoadamantyl-Kation (16) ist stabiler als das 1-Kation 17, aber Substituenten sind in der 1-Position wegen differentieller sterischer Effekte der benachbarten Methylengruppen stabiler als in der 3-Position. Dies wird durch Computerrechnungen verschiedener Konformationen bestätigt.

Bridgehead Homoadamantane Derivatives. Structural Evidence

Homoadamantan-1-ol (14) was synthesized unambiguously from 5-hydroxy-2-adamantanone (13) by diazomethane ring enlargement followed by removal of the carbonyl group. The structure of homoadamantane-1-carboxylic acid (5), obtained from 1 under Koch-Haaf conditions and long reaction times, was confirmed by degradation to the same alcohol, 14. ¹³C n.m.r. spectra provide further support for 1- and 3-homoadamantane structural assignments. The 3-homoadamantyl cation (16) is more stable than the 1-cation 17, but substituents are more stable at the 1- rather than at the 3-position due to differential steric effects of the adjacent methylene groups. Computer conformational analysis calculations confirm this conclusion.

Das Produkt der Koch-Haaf-Reaktion⁴⁾ von 1-Adamantylmethanol (1) stellt ein vieldiskutiertes Problem dar. Stetter, Schwarz und Hirschhorn⁵⁾ ordneten ihm die Struktur der Homoadamantan-3-carbonsäure (2) zu, vor allem auf Grund mechanistischer Überlegungen und der Tatsache, daß es sich nicht um 1-Adamantylelessigsäure handelt. Diese Folgerung erschien uns überraschend⁶⁾, da Koch-Haaf-Reaktio-

*) Korrespondenz und Sonderdruckerfordernngen erbeten an Prof. P. v. R. Schleyer, Frick Chemical Laboratory, Princeton University, Princeton, New Jersey 08540, USA.

1) Ph. D. Thesis, Princeton Univ. 1973.

2) NATO Postdoctoral Fellow, Princeton Univ. 1969—1971.

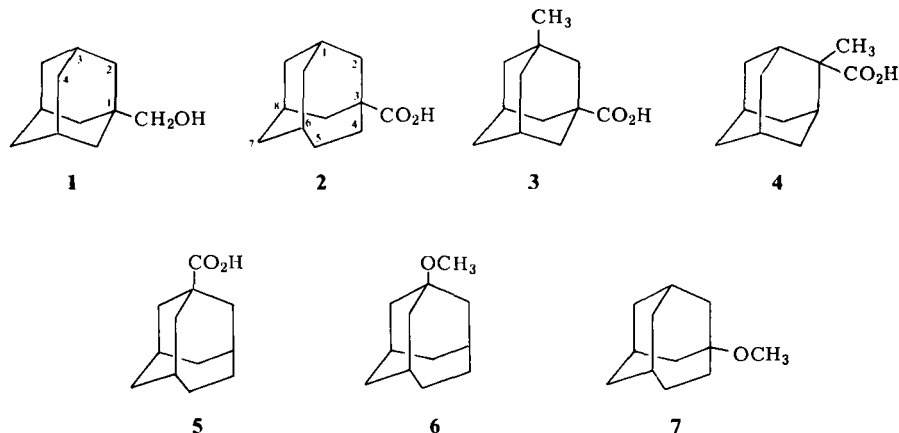
3) Weitere Arbeiten zu diesem Problem sind in Princeton durchgeführt worden: R. D. Nicholas, Ph. D. Thesis, 1960; R. C. Fort jr., Ph. D. Thesis, 1964; W. E. Watts, unveröffentlicht, 1964—1965; K. R. Blanchard, Ph. D. Thesis, 1966; und S. Liggero, unveröffentlicht, 1967—1970.

4) H. Koch und W. Haaf, Liebigs Ann. Chem. 618, 215 (1958); H. Koch und W. Haaf, Angew. Chem. 70, 311 (1958); H. Koch, Brennstoff-Chem. 36, 321 (1955).

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

6) Raymond C. Fort jr. und P. v. R. Schleyer, Chem. Rev. 64, 277 (1964).

nen, die in konzentrierter Schwefelsäure durchgeführt werden, im allgemeinen so verlaufen, daß die Ringspannung verringert und nicht erhöht wird⁴⁾. Folglich erwogen wir andere Strukturen, 3⁷⁾ und 4⁸⁾, aber da im NMR-Spektrum des Produkts keine Methylsignale erschienen, konnten sie ausgeschlossen werden³⁾.



Erfahrungen mit *Stetters* Reaktion, die wir in Princeton gemacht hatten, deuteten darauf hin, daß die Carbonsäure nicht homogen ist. Homoadamantan-3-carbonsäure (**2**) ist sicher vorhanden, aber die Natur des Produkts ändert sich unter den Reaktionsbedingungen³⁾. Homoadamantan-1-carbonsäure (**5**) erschien uns als die wahrscheinlichste Struktur einer anderen Komponente des Produktgemisches, aber Tricyclo-decancarbonsäuren ohne Homoadamantangerüst konnten nicht ausgeschlossen werden^{3,9)}, Trennung und Identifizierung der Komponenten wird durch die bemerkenswerte Ähnlichkeit ihrer physikalischen (Schmelzpunkte und gaschromatographische Retentionszeiten) und spektroskopischen Eigenschaften (IR und NMR) erschwert^{1,3,10)}.

Stepanov und *Guts*¹¹⁾ erhielten durch Elektrolyse von *Stetters* „Homoadamantan-3-carbonsäure“ ein Gemisch von Methyläthern im Verhältnis 80:20 (chromatographisch bestimmt), denen sie die 1- und 3-Homoadamantyl-Strukturen **6** und **7** zuschrieben. Anfänglich nahmen *Stepanov* und *Guts*¹¹⁾ an, daß **6** durch eine 1,3-Wasserstoffverschiebung von **2** während der Elektrolyse entsteht. Wir⁹⁾ hielten es dagegen für wahrscheinlich, daß die Umlagerung während der *Koch-Haaf*-Reaktion erfolgt, und daß **5** der Vorläufer von **6** ist. Unabhängig kam *Stepanov*^{12,13)}, dem die gas-

⁷⁾ H. Koch und J. Franken, Chem. Ber. **96**, 213 (1963).

⁸⁾ Später dargestellt durch: J. R. Alford, B. D. Cuddy, D. Grant und M. A. McKervey, J. C. S. Perkin I **1972**, 2707.

⁹⁾ P. v. R. Schleyer, L. K. M. Lam, D. J. Raber, J. L. Fry, M. A. McKervey, J. R. Alford, B. D. Cuddy, V. G. Kettler, H. W. Geluk und J. L. M. A. Schlatmann, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 5246 (1970).

¹⁰⁾ A. G. Yurchenko, F. N. Stepanov, S. S. Isaeva, B. M. Zolotarev, V. I. Kadentsev und O. S. Chizhov, Org. Mass Spectrom. **3**, 1401 (1970).

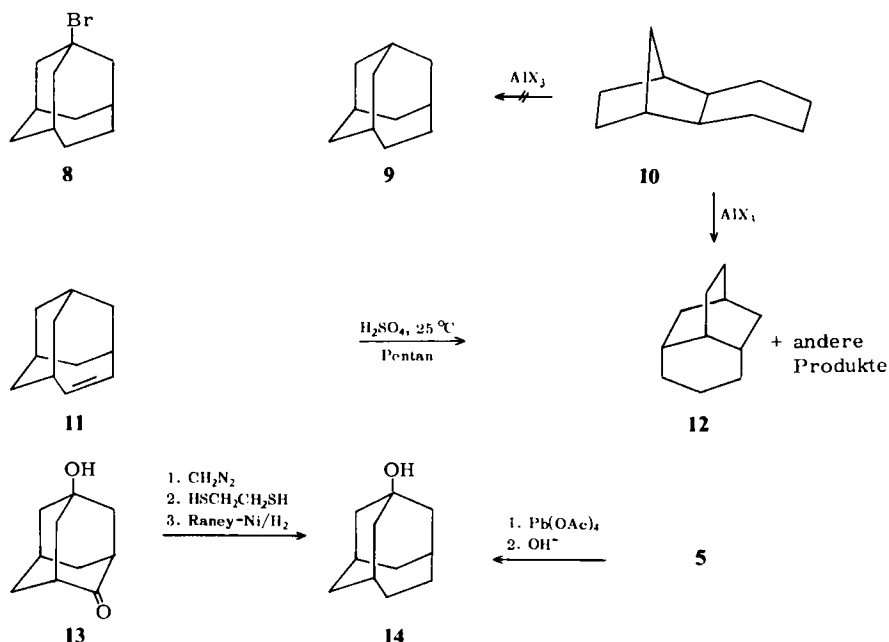
¹¹⁾ F. N. Stepanov und S. S. Guts, Zh. Org. Khim. **4**, 1933 (1968) [C. A. **70**, 28456 x (1969)].

¹²⁾ F. N. Stepanov und S. S. Isaeva, Zh. Org. Khim. **7**, 850 (1971) [C. A. **75**, 48515 x (1971)].

¹³⁾ F. N. Stepanov und S. S. Guts, Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim. **2**, 439 (1970) [C. A. **73**, 3518 t (1970)].

chromatographische Trennung der Methylester von **2** und **5** gelang, zum selben Schluß; er zeigte außerdem, daß die Massenspektren einer Reihe von 1- und 3-Homoadamantylderivaten bedeutende Unterschiede aufweisen¹⁰.

Nach unserer Meinung bestand die begründete Möglichkeit, daß *Stepanovs* „1-Homoadamantylderivate“ ein anderes Molekülgerüst besaßen. *Stepanov* gab an, daß er durch Reduktion von 1-Bromhomoadamantan (**8**), das er aus der Carbonsäure **5** darstellte, Homoadamantan (**9**)^{11,12} erhielt, aber die Identifizierung beruhte lediglich auf einem Misch-Schmelzpunkt. Das erscheint uns nicht völlig überzeugend, denn solche Käfigmoleküle sind oft isomorph, und man erhält nicht immer eine Erniedrigung des Misch-Schmelzpunkts¹⁴.



Homoadamantan muß nicht unbedingt das stabilste Tricycloundecan sein; das zeigen Rechnungen mit einem mechanischen Molekülmodell¹⁵ und die Tatsache, daß andere $\text{C}_{11}\text{H}_{18}$ -Isomere, aber *nicht* **9**, als Zwischenprodukte während der Umlagerung von **10** zu den Methyladamantanen beobachtet werden^{15,16}. Eine dieser Verbindungen wurde kürzlich als **12** identifiziert^{15,16}. **12** wurde auch als das Hauptprodukt der Hydridreduktion von Homoadamant-4-en (**11**) in Schwefelsäure erhalten¹⁷. Die Möglichkeit, daß ähnliche Gerüstumlagerungen während der *Koch-Haaf*-Reaktion von **1** auftreten, schien ausreichend, um weitere Untersuchungen zur Struktur von *Stepanovs* „1-Homoadamantylderivaten“ zu begründen.

¹⁴ J. Pirsch, *Angew. Chem.* **57**, 40 (1944).

¹⁵ P. v. R. Schleyer, M. Farcasiu und E. Engler, *Chem. Lett.* **11**, 1189 (1973).

¹⁶ N. Taka-ishi, Y. Inamoto und K. Aigami, *Chem. Lett.* **11**, 1185 (1973).

¹⁷ K. M. Majerski und Z. Majerski, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4915.

Darstellung von authentischem Homoadamantan-1-ol (14)

14 wurde auf eindeutige Weise durch Ringerweiterung von 5-Hydroxy-2-adamantan¹⁸⁾ (**13**) mit Diazomethan¹⁹⁾, Bildung des Äthylen-thioacetals²⁰⁾ und anschließende Entschwefelung mit Raney-Nickel²¹⁾ dargestellt. Durch oxidative Decarboxylierung von Homoadamantan-1-carbonsäure (**5**) mit Bleitetraacetat²²⁾ wurde ein Alkohol erhalten, der sich in jeder Hinsicht als identisch mit **14** erwies. Dies Ergebnis bestätigt *Stepanovs* Strukturzuordnungen¹⁰⁻¹³⁾. Umlagerung in ein anderes Kohlenstoffgerüst findet während der *Koch-Haaf*-Reaktion von **1** nicht statt.

Die Homoadamantan-1-carbonsäure (**5**) stellten wir nach der Methode von *Langhals* und *Rüchardt*²³⁾ dar, die jeder anderen Synthese von **5**, die wir untersuchten, überlegen ist. Führt man die *Koch-Haaf*-Reaktion mit **1** bei niedrigen Temperaturen und kurzen Reaktionszeiten durch, erhält man fast reine Homoadamantan-3-carbonsäure (**2**). Im Gegensatz dazu ermöglicht eine lange Reaktionszeit die Umlagerung von **2** in **5**.

¹³C-NMR-Spektren: Die ¹³C-NMR-Spektren der Homoadamantan-1- und -3-ole (**14** und **15**) der entsprechenden Carbonsäuren **5** und **2** und von Homoadamantan (**9**) sind in der Abb. zusammengefaßt. Diese Spektren stehen mit den angenommenen Strukturen in völliger Übereinstimmung. Obwohl die *Zahl* der ¹³C-NMR-Signale nicht alle möglichen anderen Strukturen der Tricycloundecancarbonsäuren auszuschließen gestattet (einige von ihnen¹⁵⁾ haben die gleiche Symmetrie), liefern die chemischen *Verschiebungen* der Homoadamantylderivate und ihre enge Beziehung zu denen von **9**

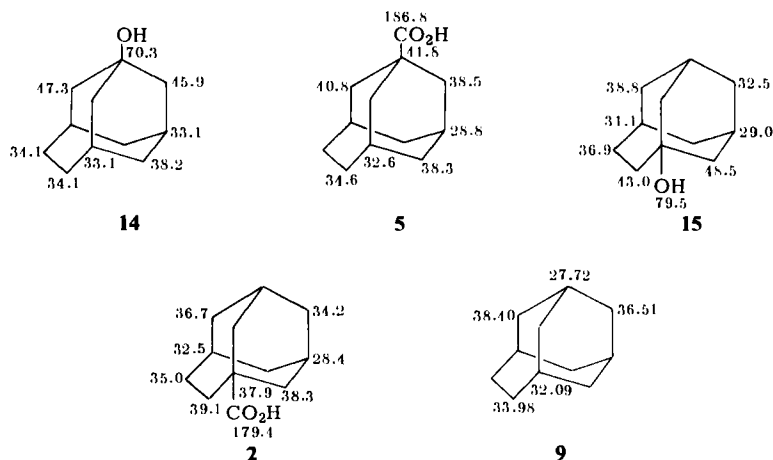


Abb. ¹³C-NMR-Verschiebungen (relativ zu (CH₃)₄Si in ppm) von Homoadamantan und seinen Derivaten

¹⁸⁾ H. W. Geluk und J. L. M. A. Schlatmann, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **90**, 516 (1971).

¹⁹⁾ Cf. T. J. de Boer und H. J. Baker, Org. Syn. Coll. Vol. IV, S. 225 (1963).

²⁰⁾ L. Fieser, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1945 (1954).

²¹⁾ R. L. Augustine, Catalytic Hydrogenation, Marcel Dekker, Inc., New York 1965.

²²⁾ W. H. Starnes jr., J. Amer. Chem. Soc. **86**, 5603 (1964).

²³⁾ H. Langhals und C. Rüchardt, Chem. Ber. **107**, 1245 (1974), vorstehend.

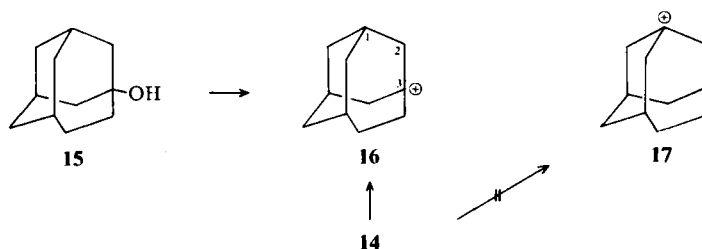
Wir danken Prof. Rüchardt für die Erlaubnis, sein Manuskript vor der Veröffentlichung einzusehen.

einen überzeugenden Beweis für die angenommenen Strukturen. Insbesondere erzeugt die Carboxylgruppe erwartungsgemäß nur eine kleine Störung der Verschiebungen, mit Ausnahme der α -Kohlenstoffe²⁴. Die Spektren von **14** und **15** können auf dieser Grundlage erklärt werden.

Diskussion

Das 3-Homoadamantyl-Kation **16** ist wesentlich stabiler als das 1-Kation **17**. Das zeigen Spannungsrechnungen²⁵, Solvolysekonstanten der entsprechenden Bromide¹¹ und direkte Beobachtungen in Supersäure^{26,28}. Löst man **14** (oder **15**)²⁸ in $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$, erhält man nur das 3-Kation **16**, wie die NMR-Spektren zeigen. Das gleiche Ergebnis kann mit **9** in SbF_5 oder in $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$ erzielt werden. Da 1,2- und 1,3-Hydridverschiebungen in diesen Systemen recht unwahrscheinlich erscheinen, glauben wir, daß die gegenseitige Umwandlung von **16** und **17** wohl intermolekular verläuft⁹.

Deshalb sind 3-Homoadamantylprodukte unter Bedingungen zu erwarten, wo Umlagerungen zwischen **16** und **17** nicht möglich sind, oder wenn der Angriff auf das stabilere **16** geschwindigkeitsbestimmend und irreversibel ist.



Unter Bedingungen, wo eine Gleichgewichtseinstellung des Produkts, z. B. **2** und **5**, möglich ist, würde man aus sterischen Gründen eine Bevorzugung der 1-Homoadamantanderivate vor ihren 3-Isomeren erwarten. Die zusätzliche Methylengruppe im Homoadamantan erhöht das Gedränge der benachbarten Methylengruppen um den Brückenkopfkohlenstoff 3 mehr als um den Brückenkopf 1, der adamantan-ähnlicher ist. Wir haben diese Effekte durch empirische Kraftfeldberechnungen (molekulare Mechanik)²⁹ quantitativ geprüft (Tabelle). Nach diesen Rechnungen, mit zwei verschiedenen Sätzen von Kraftkonstanten²⁹, sollte 1-Methylhomoadamantan um 0.75 ± 0.03 kcal/mol stabiler sein als das 3-Isomere; der Unterschied zwischen den 3- und 1-*tert*-Butylhomoadamantanen sollte noch größer sein, nämlich 2.18 ± 0.18 kcal/mol. Obwohl unsere Kraftkonstanten noch nicht für Carboxylgruppen parametrisiert wurden, ist für **2** und **5** ein ähnliches Verhalten zu erwarten.

²⁴ G. C. Levy und G. L. Nelson, *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, S. 47, Wiley-Interscience, New York 1972.

²⁵ G. J. Gleicher und P. v. R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 582 (1967); R. C. Bingham und P. v. R. Schleyer, ebenda **93**, 3189 (1971).

²⁶ Auch die Oxidation²⁷ von Homoadamantan mit Chromsäure ist am Brückenkopf 3 um einen Faktor 20 gegenüber dem Brückenkopf 1 begünstigt (siehe exp. Teil).

²⁷ R. C. Bingham und P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **36**, 1198 (1971).

²⁸ G. A. Olah und G. Liang, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 194 (1973).

²⁹ E. M. Engler, J. D. Andose und P. v. R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 8005 (1973).

Tab. Analyse des thermochemischen Effekts von Methyl- und *tert*-Butylsubstitution am Brückenkopf^{a)} von Adamantanen und Homoadamantanen

Verbindung	ΔH_f		Spannungsenergie		$-\Delta H_{\text{hom.}}$ 3-Alkyl- und 1-Alkylhomo- adamantane		Δ Spannungsenergie durch Alkyl- substitution ^{b)}	
	Engler	Allinger	Engler	Allinger	Engler	Allinger	Engler	Allinger
Adamantan	-32.50	-33.82	6.87	5.94				
1-Methyladamantan	-41.82	-42.89	5.79	4.98			-1.08	-0.96
1- <i>tert</i> -Butyladamantan	-53.41	-55.37	14.60	12.75			+7.73	+6.81
Homoadamantan	-29.96	-27.79	14.59	17.18				
1-Methylhomo- adamantan	-38.82	-36.50	13.92	16.56			-0.67	-0.62
3-Methylhomo- adamantan	-38.04	-35.27	14.70	17.29	0.78	0.73	+0.11	+0.11
1- <i>tert</i> -Butylhomo- adamantan	-49.98	-49.84	23.16	23.47			+8.57	+6.29
3- <i>tert</i> -Butylhomo- adamantan	-47.63	-47.84	25.51	25.47	2.35	2.00	+10.96	+8.29

a) Berechnung in zwei verschiedenen Kraftfeldern, „Engler“ und „Allinger“. Wegen Einheiten siehe l. c.²⁹⁾. Alle Werte in kcal/mol bei 25°C.

b) Spannungsenergie des Alkylderivats abzüglich Spannungsenergie des Grundkohlenwasserstoffs.

Tatsächlich stellten *Langhals* und *Rüchardt*²³⁾ fest, daß **5** in 96proz. Reinheit aus **2** bei 25°C und langer Reaktionszeit entsteht. Dies entspricht einem Unterschied der freien Energie von mindestens 1.9 kcal/mol, größenordnungsmäßig in Übereinstimmung mit unseren Rechnungen an den analogen Kohlenwasserstoffen (Tabelle).

Wir danken *J. Collins* für einige der Kraftfeldberechnungen der Tabelle, Prof. *G. Olah* für sein Interesse und Dr. *V. Buss* für die Übersetzung des Manuskripts. Diese Arbeit wurde finanziell unterstützt von den *National Institutes of Health* (GM-19134), der *National Science Foundation* (GP-29078) und *Hoffmann-La Roche*, Nutley, New Jersey. Computerzeit wurde von *Princeton University* gestellt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte wurden auf einem Mettler FPI oder einem Mel-Temp-Gerät bestimmt, Spektren in Chloroformlösung wie folgt: IR (Perkin-Elmer 237 B); ¹H-NMR (Varian A 60), ¹³C-NMR (Varian XL-100).

Homoadamantan-3-ol (**15**) wurde durch gepufferte Solvolyse von 1-Adamantylmethanol-sulfolat erhalten; Schmp. 274–276°C (Lit.³⁰⁾ 274–275.5°C).

Homoadamantan-1-ol (**14**) aus *5-Hydroxy-2-adamantanon* (**13**)

1-Hydroxyhomoadamantan-4-on: **13**, dargestellt nach *Schlatmann*¹⁸⁾, wurde ringerweitert durch Reaktion mit Diazomethan, das *in situ*¹⁹⁾ aus *N*-Methyl-*N*-nitroso-*p*-toluolsulfonamid („Diazald“) erzeugt wurde. Zu einer auf 0°C abgekühlten Lösung aus 2.0 g **13**, 5 ml H₂O, 20 ml Methanol und 8 g KOH wurde langsam eine Lösung von 6.0 g „Diazald“ in 50 ml Methanol gegeben. Bei Raumtemp. wurde 12 h weitergerührt. Die Lösung wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und mit Äther extrahiert. Ausb. 2.0 g, Schmp. 298–301°C (aus Hexan).

IR: 3575, 3410, 2900, 1690, 1450, 1400, 1355, 1105, 1065, 955 und 880 cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ ≈ 1.6–1.9, ≈ 2.1–2.45, 2.53–2.65, ≈ 2.7–3.0, 1.58–1.92 ppm.

C₁₁H₁₆O₂ (180.2) Ber. C 73.30 H 8.95 Gef. C 72.72 H 8.95

Äthylen-thioacetal des 1-Hydroxyhomoadamantan-4-ons: 1-Hydroxyhomoadamantan-4-on (1.5 g) wurde mit 1.88 g 1,2-Äthandithiol gemischt und tropfenweise mit 1.8 g BF₃-Ätherat versetzt²⁰⁾. Die Lösung wurde 6 h bei Raumtemp. gerührt und dann das BF₃-Ätherat und überschüss. Äthandithiol unter vermindertem Druck abgezogen; Rohausb. 1.6 g. Die weiße Masse wurde aus Äthanol umkristallisiert; Ausb. 1.5 g, Schmp. 109–111.4°C.

IR: 3575, 3405, 2985, 2900, 2840, 1445, 1355, 1080, 960 und 875 cm⁻¹. — ¹H-NMR: Multipletts bei δ ≈ 1.49–2.46, ≈ 2.68–2.83 und ≈ 3.24–3.39 ppm.

C₁₃H₂₀OS₂ (256.5) Ber. C 60.89 H 7.86 S 25.01 Gef. C 60.71 H 7.82 S 24.88

Homoadamantan-1-ol (**14**)

a) *Durch Entschwefelung des Äthylen-thioacetals*: Eingesetzt wurde ein 10facher Überschuß (im Verhältnis zum Thioacetal) an Raney-Nickel (ROC/RIC Ni-32) in absol. Äthanol²¹⁾. Die Mischung wurde 12 h bei 85°C unter Rückfluß gehalten. Das Raney-Nickel wurde abfiltriert, das Äthanol bei vermindertem Druck abgezogen und das Produkt durch Säulenchromatographie, Sublimation und Umkristallisation aus Pentan gereinigt, Schmp. 267 bis 268.5°C (Lit.²³⁾ 267–268.5°C).

³⁰⁾ *H. Stetter* und *P. Goebel*, Chem. Ber. **96**, 550 (1963).

b) *Aus 5*: 1.0 g **5** wurde zur Lösung von 4.08 g Kaliumacetat in 15 ml Eisessig gefügt. Nach Zugabe von 3.5 g Bleitetraacetat wurde auf 70°C erhitzt. Nach 30 min bei dieser Temp. wurde abgekühlt, und 50 ml Wasser wurden zugegeben. Die wäbr. Lösung wurde mit Äther extrahiert. Die Auszüge wurden mit wäbriger Na₂CO₃-Lösung und Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Abziehen des Äthers lieferte 1.01 g 1-Homoadamantylacetat (94%).

Dieses Acetat (1.01 g) wurde zur Lösung von 5 g KOH in 30 ml Äthanol und 2 ml Wasser gefügt. Nach 4 h Erhitzen unter Rückfluß wurde abgekühlt, etwas Wasser zugegeben und die wäbr. Lösung mit Äther extrahiert. Die Auszüge wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Ausb. 0.8 g (100%) **14**, nach IR, NMR und gaschromatographischer Analyse identisch mit dem Produkt nach a).

Homoadamantan-1- und -3-ol (**14** und **15**) können gaschromatographisch mit einer Säule 3 m × 0.32 cm, 5% Carbowax 20 M Chromosorb W80/100 mesh, bei 150°C getrennt werden. Retentionszeiten: 20.8 min für **15** und 21.8 min für **14**.

Homoadamantan-1-carbonsäure (5): Nach *Rüchardt*²³⁾ wurden 10.0 g 1-Adamantylmethanol (**1**) in 50 ml wasserfreier Ameisensäure während 2 h zu 500 ml konz. Schwefelsäure getropft. Die Mischung wurde bei Raumtemp. 69 h gerührt. Die Aufarbeitung²³⁾ und Umkristallisation aus Pentan ergab 10.0 g (86%), Schmp. 161.9–163.9°C (Lit.²³⁾ 156.5–158°C).

Homoadamantan-3-carbonsäure (2): Darstellung nach *l. c.*²³⁾: Zu 750 ml konz. Schwefelsäure wurden bei –16°C 75 ml wasserfreie Ameisensäure gegeben. Unter kräftigem Rühren wurde nun die Lösung von 7.5 g **1** in 15 ml Ameisensäure zugetropft und 22 h bei –16°C gehalten. Aufarbeitung²³⁾ und Umkristallisation aus Pentan ergaben 3.0 g (34%), Schmp. 168.3–170.8°C (Lit.²³⁾ 166–167°C).

1-Homoadamantyl-Kation (17): Eine gekühlte Lösung von **14** in SO₂ClF (SO₂) wurde zu FSO₃H/SbF₅ (1:1) gegeben. ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren zeigen die vollständige Umwandlung von **17** zum 3-Homoadamantyl-Kation **16**²⁸⁾.

Chromsäureoxidation von Homoadamantan (9): 0.41 g **9**, in 60proz. Ausbeute durch Hydridreduktion von **1** in Methylcyclohexan/Schwefelsäure bei 20°C dargestellt¹⁾, wurde zur Lösung von 0.27 g CrO₃, 15 ml Acetanhydrid und 15 ml Essigsäure gegeben, die auf –5°C abgekühlt worden war. 4 h wurde bei dieser Temp. weitergerührt, dann wurden 50 ml Wasser zugegeben, und die Lösung wurde mit Äther extrahiert. Nach Waschen der Auszüge mit wäbr. Na₂CO₃-Lösung und Wasser und Trocknen über MgSO₄ gab die Reduktion mit LiAlH₄ 0.20 g einer Mischung von **15** (nach gaschromatographischer Analyse 95%) und **14** (5%). Die letztere Komponente wurde nur durch gleichzeitige Injektion von authentischem **14** identifiziert.

[485/73]