

Die Ozonisierung von Alkyliden- und Benzylidenadamantanen

Helmut Keul

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
D-7500 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

Eingegangen am 24. September 1974

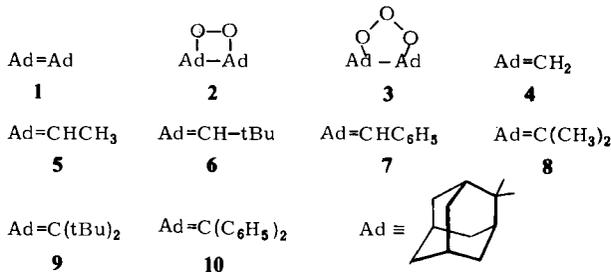
Die Adamantanderivate **4–7** geben bei der Ozonbehandlung in Pentan normale Ozonide, während die stark sterisch gehinderten Olefine **9** und **10** nicht mit Ozon reagieren. Sowohl Methanol wie Tetracyanäthylen greifen in bekannter Weise in die Ozonolyse ein. Nur bei der Ozonisierung von **4** und **8** konnten bei -78°C Primärozonide nachgewiesen werden.

The Ozonolysis of Alkyliden- and Benzylidenadamantanes

From the adamantane derivatives **4–7** normal ozonides could be obtained by treatment with ozone in pentane. The olefines **9** and **10** do not react with ozon. Methanol and tetracyanoethylene respectively interfere in the known manner. **4** and **8** form primary ozonides, which are stable at -78°C .

Wie Wieringa, Strating, Wynberg und Adam¹⁾ vor zwei Jahren zeigten, bildet Bisadamantyliden (**1**) bei der Photooxidation ein ungewöhnlich stabiles 1,2-Dioxetan (**2**). Im Einverständnis mit den Autoren sollte untersucht werden, ob ein entsprechendes Primärozonid (1,2,3-Trioxolan, **3**) ebenfalls, vielleicht sogar bei Raumtemperatur, stabil wäre²⁾.

Schwierigkeiten in der Deutung widersprechender Experimente an **1** und seinem Ozonid gaben die Veranlassung, auch die eindeutiger verlaufende Ozonisierung von Alkyliden- und Benzylidenadamantanen zu untersuchen. Darüber wird in dieser Arbeit berichtet.



¹⁾ J. H. Wieringa, J. Strating, H. Wynberg und W. Adam, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 169.

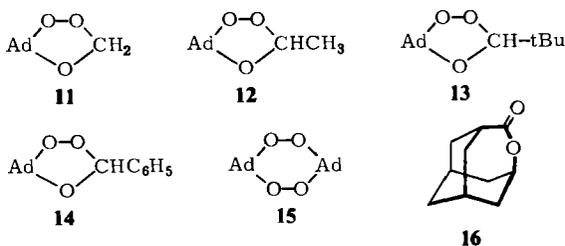
²⁾ H. Keul, *Chem. Ber.* **108**, 1207 (1975), nachstehend.

Die Adamantanderivate **4**³⁾, **5**⁴⁾, **6**⁵⁾, **8**⁵⁾, **9**⁶⁾ und **10**⁶⁾ sind literaturbekannt, wurden aber, wie im Versuchsteil beschrieben, zum Teil auf anderem Wege hergestellt. Die Benzylidenverbindung **7** wurde erstmals synthetisiert.

Ozonolyse der Adamantylidenverbindungen **4–10** in inerten Lösungsmitteln

Bei der Ozonolyse in Pentan bei -78°C geben die Kohlenwasserstoffe **4–7** die normalen Ozonide **11–14**, daneben 5–20% dimeres Adamantanonperoxid (**15**). Das Verhältnis Ozonid zu dimerem Peroxid verschiebt sich im Falle der Verbindungen **5–7** bei der Ozonisierung in Essigester stark zu Gunsten des dimeren Peroxids **15**, das z. B. aus **6** zu 82% entsteht.

Die Isopropylidenverbindung **8** reagiert zwar bei -78°C mit Ozon, liefert aber weder in Pentan noch in Essigester ein Ozonid, statt dessen entstehen Adamantanon (60%), dimeres Adamantanonperoxid (**15**) (20%) und dimeres Acetonperoxid (30%), neben Folgeprodukten der Umlagerung des Acetonoxids⁷⁾. Unter gleichen Bedingungen werden die tetrasubstituierten Äthylene **9** und **10** von Ozon nicht angegriffen.



Die Konstitution der Ozonide **11–14** folgt aus ihrer Reduktion sowie aus den ¹H-NMR-Spektren. **11**, **12** und **14** geben nach zweistündigem Kochen ihrer Hexanlösungen mit Triphenylphosphin quantitativ Adamantanon und Triphenylphosphinoxid. Das *tert*-butyl-substituierte Ozonid **13** reagiert wegen sterischer Hinderung wesentlich langsamer: nach 24 Stunden waren unter gleichen Bedingungen erst 50% Adamantanon entstanden. Die als weitere Reduktionsprodukte auftretenden Aldehyde wurden nur qualitativ nachgewiesen.

Ungewöhnlich verlief die katalytische Hydrierung von **11–14** an Palladium auf Kohle (1 : 10). Es entstand jeweils ein Gemisch von Adamantanon und dessen *Baeyer-Villiger*-Oxidationsprodukt, dem Lacton **16**⁸⁾, wobei die Verhältnisse Keton zu Lacton bei **11** 63 : 37, bei **12** 33 : 66, bei **13** 40 : 60 und bei **14** 26 : 74 betragen. In jedem Fall hat nebeneinander eine Hydrierung und eine wohl durch den Hydrierungskatalysator bedingte Umlagerung stattgefunden. Der Katalysator alleine verändert die Produkte jedoch nicht.

Im Falle des phenyl-substituierten Ozonids **14** wurden bei der Hydrierung mehr als zwei mol Wasserstoff pro mol Ozonid verbraucht, Adamantanon wurde aber nur zu 26%

³⁾ P. von R. Schleyer und R. D. Nicholas, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 182 (1961).

⁴⁾ S. Landa, J. Vais und J. Burkhard, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **32**, 570 (1967).

⁵⁾ J. L. Fry, E. M. Engler und P. von R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 4628 (1972).

⁶⁾ J. H. Wieringa, Dissertation, Univ. Gronningen 1973.

⁷⁾ R. Criegee und H. Korber, *Chem. Ber.* **104**, 1812 (1971).

⁸⁾ A. C. Udding, H. Wynberg und J. Strating, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5719.

erhalten. Offenbar tritt Hydrogenolyse des in **14** vorliegenden Benzylacetals zu Toluol ein. Im Einklang damit zeigen die Stilbenozonide bei der katalytischen Hydrierung ebenfalls einen viel zu hohen Wasserstoffverbrauch. Unseres Wissens war bisher noch nicht bekannt, daß die Hydrogenolyse der C–O-Bindung in aromatisch substituierten 1,2,4-Trioxolanen erheblich schneller verläuft als die der O–O-Bindung.

Auch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sprechen für eine Konstitution der Ozonisierungsprodukte als normale Ozonide. Das einzige am 1,2,4-Trioxolanring stehende Proton gibt ein Signal bei $\tau = 4.98$ für **11**, $\tau = 4.82$ für **12**, $\tau = 5.25$ für **13** und $\tau = 4.03$ für **14**. Bei entsprechenden aliphatischen Ozoniden findet man Werte von $\tau = 4.94$ bis 5.06 ^{9, 10}. Die Abweichung nach etwas höherem Feld bei **13** findet ihre Parallele bei den Ozoniden von *cis*- und *trans*-Di-*tert*-butyläthylen (τ -Werte 5.24 und 5.32)¹⁰, die bei **14** beobachtete Verschiebung nach tieferem Feld bei den Stilbenozoniden (τ -Werte 3.82 und 3.78)¹¹.

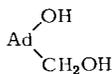
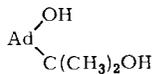
Würde es sich bei **11**–**14** um Primärozonide handeln, so läge die in Frage kommende CH-Gruppe nur *einem* O-Atom benachbart und ließe für das Proton τ -Werte von 5.5 bis 5.6 erwarten⁹.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind den beiden Trioxolan-C-Atomen die Signale bei tiefstem Feld zuzuordnen. So z. B. liegen beim Ozonid **12** die Signale der am Trioxolanring beteiligten C-Atome bei 111 und 101 ppm. Das „off-resonance“-Entkopplungs-Spektrum ergibt, daß das Signal bei tieferem Feld dem C-Atom des Adamantangerüsts entspricht, dasjenige bei höherem Feld der Äthylidengruppe.

Die Konstitution des dimeren Adamantanonperoxids (**15**) folgt ebenfalls aus seiner Reduktion mit Palladium auf Kohle. Es entsteht als einziges Produkt Adamantanon.

Ozonisierung der Kohlenwasserstoffe 4–8 in Gegenwart von Tetracyanäthylen (TCNE)

Der Bildung der Ozonide muß diejenige der Primärozonide vorangegangen sein. Letztere haben die Eigenschaft, selbst unter den milden Bedingungen der Ozonolyse TCNE zu seinem Epoxid zu oxidieren, wobei sie selbst in zwei Moleküle Aldehyd und/oder Keton übergehen¹². Die Kohlenwasserstoffe **4**–**8** verhalten sich unter diesen Bedingungen der Ozonolyse normal. Alle liefern quantitativ Adamantanon und TCNE-Oxid; die gleichzeitig entstehenden Aldehyde bzw. Aceton wurden nur qualitativ nachgewiesen.

**17****18**

Um Aussagen über die Stabilität der Primärozonide machen zu können, wurden die Kohlenwasserstoffe bei -78°C zunächst ozonisiert und danach mit einer auf die gleiche Temperatur gekühlte Essigesterlösung von TCNE versetzt. Die Aufarbeitung ergab bei den trisubstituierten Äthylenen **5**–**7** nur Ozonid; in diesen drei Fällen sind die Primär-

⁹) L. J. Durham und F. L. Greenwood, J. Org. Chem. **33**, 1629 (1968).

¹⁰) R. Criegee und H. Korber, Ozon Reactions with organic Compounds in Advan. Chem., Ser. Nr. 112, S. 22 (1972).

¹¹) R. Criegee und H. Korber, Chem. Ber. **104**, 1807 (1971).

¹²) R. Criegee und P. Günther, Chem. Ber. **96**, 1564 (1963).

Das Entstehen der Primärozonide als Vorstufe der Ozonide folgt aus dem Verlauf der Ozonolyse in Gegenwart von TCNE, das gegen Ozon wie gegen Ozonide beständig ist, aber von Primärozoniden (oder den bei ihrem Zerfall entstehenden Carbonyloxiden) zum TCNE-Oxid oxidiert wird.

Von den Primärozoniden sind nur diejenigen der Methylen- und der Isopropylidenverbindung bei -78°C stabil genug, um auch nach der Ozonisierung durch die TCNE-Reaktion oder die Reduktion zum α -Diol nachgewiesen werden zu können. Aus nicht ohne weiteres erklärlichen Gründen sinkt die Stabilität stark ab, wenn die Methylen-Gruppe des Primärozonids durch eine Äthyliden-, Neopentyliden- oder Benzylidengruppe ersetzt ist. Im Hinblick auf die Stabilität des *trans*-Di-*tert*-butyl-äthylen-Primärozonids hätte man auch bei der Neopentylidenverbindung mit Stabilität rechnen können.

Herrn Prof. R. Criegee danke ich für die Anregungen und Diskussionen, die dieser Arbeit zugute kamen. Herrn Prof. H. Günther bin ich für die Aufnahme von ^{13}C -NMR-Spektren dankbar. Die Firma „Philips-Duphar“, Weesp-Niederlande, überließ uns mit Großzügigkeit Adamantanon, wofür ich zu Dank verpflichtet bin.

Experimenteller Teil

Allgemeine Versuchsbeschreibung der Ozonisierungsreaktion

Bei sämtlichen Ozonisierungen wurde das Ozon einem Ozongenerator OZ-1, Fischer Labortechnik, Bad Godesberg, entnommen, bei -78°C an Kieselgel adsorbiert und die Ozonisierung im Stickstoffstrom unter allmählichem Erwärmen des mit Ozon beladenen Kieselgels vorgenommen. Der Endpunkt der Ozonisierung war an der Blaufärbung der Lösung erkennbar. Nach Unterbrechung der Ozonzufuhr wurde so lange Stickstoff durch die Lösung geleitet, bis der Gasstrom angefeuchtetes Kaliumjodid-Papier unverändert ließ.

Die Ozonisierung wurde in einem zylindrischen reagenzglasähnlichen Ozonisierungsgefäß, das nach Waschflaschenprinzip arbeitet, ausgeführt. Die Gasverteilung wurde durch eine Fritte gesichert.

Neopentylidenadamantan (6)

a) *2-Adamantyl-tert-butyl-keton*: Zu einer Lösung von 1.98 g (0.01 mmol) 2-Adamantancarbonsäurechlorid in 20 ml Äther und einer Spatelspitze Kupfer(I)-chlorid tropft man eine äquivalente Menge einer filtrierten Lösung *tert*-Butylmagnesiumchlorid in Äther. Man rührt 3 h unter Rückfluß und erhält nach Aufarbeitung das Keton in 90proz. Ausbeute.

IR (CCl_4): 860, 955, 1005, 1035, 1085, 1360, 1375, 1390, 1445, 1475, 1695, 2850, 2905 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 8.85$ (s, 9H), 7.45–8.70 (m, 14H), 6.87 (m, 1H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ (220.3) Ber. C 81.76 H 10.98 Gef. C 82.09 H 11.06

b) *2-Adamantyl-tert-butyl-carbinol*: Die Reduktion des vorstehenden Ketons mit Lithiumaluminiumhydrid ergibt in quantitativer Ausbeute das Carbinol. Schmp. $69-70^{\circ}\text{C}$ (Methanol).

IR (CCl_4): 980, 1010, 1050, 1100, 1370, 1400, 1460, 2860, 2920, 2650 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 9.10$ (s, 9H), 8.22 (m, 16H), 6.70 (m, 1H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ (222.3) Ber. C 81.02 H 11.79 Gef. C 81.15 H 11.65

c) *Xanthogenat des 2-Adamantyl-tert-butyl-carbinols*: Zu einer Lösung von 2.22 g (0.01 mmol) Carbinol in 50 ml Toluol gibt man überschüssiges Kalium und erhitzt 24 h unter Rückfluß. Man filtriert nun das unumgesetzte Kalium ab, gibt 25 ml Schwefelkohlenstoff zu und erhitzt erneut 24 h unter Rückfluß. Nach dieser Zeit ist die Reaktionsmasse gelatineartig und von roter Farbe. Man gibt nun 50 g Methyljodid hinzu und erhitzt wieder 24 h, wobei die gelatineartige Masse in

eine klare Lösung übergeht. Man destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab, gibt dann vorsichtig 20 ml Methanol und anschließend Wasser zu. Man äthert die organische Phase aus und reinigt das Xanthogenat durch Säulenchromatographie. Schmp. 76–79°C. Ausb. 80%.

IR (CCl₄): 960, 1035, 1045, 1120, 1205, ... cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 9.12 (s, 9H), 8.25 (m, 15H), 7.32 (s, 3H), 6.72 (m, 1H).

C₁₇H₂₈OS₂ (312.4) Ber. C 65.36 H 9.03 Gef. C 65.65 H 9.21

d) *Pyrolyse des Xanthogenats*: Die Pyrolyse bei 200–250°C ergibt in 80proz. Ausb. Neopentylidenadamantan (6).

Benzylidenadamantan (7)

a) 0.05 mol Adamantanon in 100 ml Äther werden zu einem 1.2 molaren Überschuß einer Lösung von Benzylmagnesiumchlorid in Äther gegeben. Danach wird noch 8 h gerührt und dann aufgearbeitet. Der tert. Alkohol wird aus Pentan umkristallisiert. Schmp. 60–61°C. Ausb. 90%.

IR (CCl₄): 3590(OH), 710 cm⁻¹ (monosubst. Benzol). – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 8.25 (m, 14H), 7.08 (s, 2H), 6.72 (s, 1H), 2.85 (m, 5H).

C₁₇H₂₂O (242.4) Ber. C 84.25 H 9.15 Gef. C 84.28 H 9.20

b) Die Wasserabspaltung wird durch zweistündiges Erwärmen des tert. Alkohols mit der zehnfachen Menge 85proz. Orthophosphorsäure bei 120°C erzielt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend in Wasser gegossen, ausgeäthert, die organische Phase getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Benzylidenadamantan (7) schmilzt aus Methanol bei 30°C. Ausb. 90%.

IR (CCl₄): 700, 850, 890, 920, 950, 1030, 1065, 1080, 1100, 2860, 2920, 3030, 3060, 3080 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 8.27 (m, 12H), 7.53 (m, 1H), 6.87 (m, 1H), 3.83 (s, 1H), 2.87 (m, 5H).

C₁₇H₂₀ (224.4) Ber. C 91.01 H 8.99 Gef. C 90.92 H 9.08

(Diphenylmethylen)adamantan (10)

a) Zu einer Lösung von 1.54 g (0.01 mol) Biphenyl und 3.34 g (0.01 mol) 1,1,2,2-Tetraphenyläthan in 120 ml trockenem THF gibt man unter Stickstoff 0.14 g (0.02 mol) Lithium und rührt die Reaktionsmasse 2 h bei Raumtemp. Zu dieser Lösung tropft man 2.7 g (0.018 mol) Adamantanon in Äther und rührt über Nacht weiter. Man zersetzt nun mit Wasser, destilliert einen großen Teil des Lösungsmittels ab und nimmt den Rückstand in Äther auf. Die Ätherlösung wird mit Wasser gewaschen, getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und bei 100°C/5 Torr alles Flüchtige abgedampft. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 168–170°C. Ausb. 75%.

IR (CCl₄): 705, 860, 1000, 1100, 1250, 1450, 1495, 1600, 2880, 2920, 3040, 3080, 3590 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 8.27 (m, 15H), 5.43 (s, 1H), 2.40–3.03 (m, 10H).

C₂₃H₂₆O (318.4) Ber. C 86.79 H 8.17 Gef. C 86.73 H 8.20

b) Die Wasserabspaltung aus dem tert. Alkohol wird durch zweistündiges Erwärmen mit der 10fachen Menge 85proz. Orthophosphorsäure bei 140°C vorgenommen. Das Reaktionsgemisch wird anschließend in Wasser gegossen, ausgeäthert, die organische Phase getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Das (Diphenylmethylen)adamantan (10) schmilzt nach wiederholter Sublimation bei 107–109°C. Ausb. 35%.

IR (CCl₄): 700, 960, 1030, 1070, 1100, 1445, 1490, 1600, 2860, 2920, 3030, 3070 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 8.12 (m, 12H), 7.22 (m, 2H), 2.90 (m, 10H).

C₂₃H₂₄ (300.4) Ber. C 91.95 H 8.05 Gef. C 91.94 H 8.08

Ozonid 11 des Methylenadamantans (4) und dimeres Adamantanonperoxid (15): 445 mg (3 mmol) **4** werden in 40 ml Pentan bei –78°C ozonisiert. Während der Ozonisierung fällt ein Niederschlag aus, der bei Entfernen des Kühlbads unter Schlierenbildung in Lösung geht und bei nochmaligem

Abkühlen auf -78°C nicht wieder ausfällt. Abdestillieren des Lösungsmittels und Auftrennung des Rückstandes durch DC ergibt 100 mg (20%) **15**, Schmp. 172°C (Zers.), und 420 mg (70%) Ozonid **11**.

15: IR (KBr): 925, 1000, 1020, 1060, 1080, 1100, 1220, ... 1450, 2870, 2920 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): ein breites strukturloses Signal bei $\tau = 7.82 - 8.53$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (332.4) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.03 H 8.58

11: IR (CCl_4): 945, 960, 1010, 1020, 1065, 1085, 1115, ... 1450, 2870, 2920 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 8.23$ (m, 14H), 4.98 (s, 2H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (196.2) Ber. C 67.32 H 8.22 Gef. C 67.19 H 8.24

Ozonid 12 des Äthylidenadamantans (5): 162 mg (1 mmol) **5** werden in 17 ml Pentan bei -78°C ozonisiert. Es war kein Niederschlag zu bemerken. Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse durch DC ergab 170 mg (88%) Ozonid **12** und 20 mg (11%) **15**.

12: IR (CCl_4): 925, 1010, 1055, 1075, 1100, 1130, 1210, 1370, 1440, 2880, 2900 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 8.67$ (d, $J = 5$ Hz, 3H), 8.17 (m, 14H), 4.82 (q, $J = 5$ Hz, 1H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CCl_4 , CDCl_3): $\delta = 111.45$ (1C), 100.6 (1C), 36.84 (2C), 35.49 (2C), 34.68 (1C), 34.52 (1C), 34.14 (1C), 26.75 (1C), 26.48 (1C), 17.04 ppm (1C).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (210.3) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.62 H 8.62

Ozonid 13 des Neopentylidenadamantans (6): 102 mg (0.5 mmol) **6** werden in 10 ml Pentan bei -78°C ozonisiert. Auch in diesem Fall war kein Niederschlag zu beobachten. Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse durch DC ergab 110 mg (90%) Ozonid **13** und 18 mg (10%) **15**.

13: IR (CCl_4): 925, 1020, 1040, 1055, 1065, 1085, 1120, 1220, 1360, 1385, 1450, 1480 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 9.05$ (s, 9H), 7.80–8.37 (m, 14H), 5.25 (s, 1H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (252.3) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.49 H 9.77

Ozonid 14 des Benzylidenadamantans (7): 242 mg (1 mmol) **7** werden in 24 ml Pentan ozonisiert. Die Lösung wird gleich blau, ein Zeichen dafür, daß das Olefin langsam ozonisiert wird, es war kein Niederschlag zu bemerken. Die Aufarbeitung durch DC ergibt 250 mg (95%) Ozonid **14** und Spuren von **15**.

14: IR (CCl_4): 695, 925, 1025, 1050, 1085, 1115, 1215, 1315, 1375, 1455, 2870, 2920, 3050, 3080 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 7.67 - 8.38$ (m, 14H), 4.03 (s, 1H), 2.60 (m, 5H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (272.3) Ber. C 74.97 H 7.40 Gef. C 74.89 H 7.52

Ozonisierung von Isopropylidenadamantan (8) in Pentan: 176 mg (1 mmol) **8** werden in 18 ml Pentan bei -78°C ozonisiert. Während der Ozonisierung ist ein kräftiger Niederschlag zu bemerken, der beim Erwärmen unter Schlierenbildung in Lösung geht und bei erneutem Abkühlen nicht mehr ausfällt. Durch DC konnten Adamantanon, dimeres Adamantanonperoxid und dimeres Acetonperoxid in einer Ausbeute von 90 mg (60%), 65 mg (20%) und 40 mg (30%) isoliert werden. Nicht weiter untersucht wurden die Umlagerungsprodukte des Acetonoxids.

Ozonisierung von (Di-tert-butylmethyl)adamantan (9) in Pentan: 130 mg (0.5 mmol) **9** werden bei -78°C in 13 ml Pentan ozonisiert. Die Lösung wird sofort blau, ein Zeichen daß das Olefin nur langsam oder nicht reagiert. Es wird nun eine angemessene Zeit Ozon durch die Lösung geleitet, dann das überschüssige Ozon mit Stickstoff verdrängt und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand erwies sich als das Ausgangsolefin.

Ozonisierung von (Diphenylmethyl)adamantan (10) in Pentan: 150 mg (0.5 mmol) **10** werden in 15 ml Pentan bei -78°C ozonisiert. Da die Lösung sofort blau wird, leitet man eine angemessene Zeit Ozon hindurch und arbeitet anschließend auf. Dabei wird nur unumgesetztes Diphenylmethyladamantan zurückerhalten.

Ozonisierung der Kohlenwasserstoffe 4–8 in Essigester: 0.5–1 mmol des Kohlenwasserstoffes werden in einer 1proz. Essigesterlösung bei -78°C ozonisiert. Das Rohprodukt wird zunächst spektroskopisch untersucht und anschließend durch DC getrennt. Man erhält: aus **4** zu 90% das Ozonid **11** und zu 10% **15**, aus **5** zu 33% das Ozonid **12** und zu 66% **15**, aus **6** zu 15% das Ozonid **13** und zu 82% **15**, aus **7** zu 30% das Ozonid **14** und zu 70% **15**. Aus **8** erhält man in nahezu derselben Ausbeute dasselbe Produktgemisch wie bei der Ozonisierung in Pentan.

Reduktion der Ozonide 11–14 mit Triphenylphosphin in Hexan: Zu 1 mmol Ozonid in 1proz. Hexanlösung gibt man 1.5 mmol Triphenylphosphin und erwärmt 2 h unter Rückfluß. Das Lösungsmittel wird nun abdestilliert und das Rohprodukt $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Danach wird das Adamantanon aus dem Gemisch isoliert. Ozonid **11**, **12** und **14** ergeben unter diesen Bedingungen quantitativ Adamantanon und die äquivalente Menge Triphenylphosphinoxid, Ozonid **13** hingegen kann nach 2 h zu 90% zurückgewonnen werden. Erst nach 24 h ist die Hälfte des Ozonids zu Adamantanon reduziert worden.

Hydrierung der Ozonide 11–14 mit Palladium auf Kohle als Katalysator: 1 mmol Ozonid wird in 1proz. Essigesterlösung hydriert. Zunächst werden Katalysator und Lösungsmittel vorhydriert, dann wird das Ozonid zugegeben und während einer Stunde die Wasserstoffaufnahme verfolgt. Der Katalysator wird nun abfiltriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird zunächst $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht, Adamantanon und Lacton **16** sodann durch DC getrennt. Ozonid **11** absorbiert 15 ml Wasserstoff (ber. 22.4 ml), und man erhält zu 63% Adamantanon und zu 37% Lacton **16**; Ozonid **12** absorbiert 8 ml Wasserstoff (ber. 22.4 ml), und man erhält 33% Adamantanon und 66% Lacton **16**; Ozonid **13** absorbiert 9 ml Wasserstoff (ber. 22.4 ml), und man erhält 40% Adamantanon und 60% Lacton **16**; Ozonid **14** absorbiert 50 ml Wasserstoff (ber. 67.2 ml), und man erhält zu 26% Adamantanon und zu 74% Lacton **16**.

Hydrierung von Stilbenozonid mit Palladium auf Kohle als Katalysator: 114 mg (0.5 mmol) Ozonid werden in einer Mikrohydrierapparatur in Essigester mit Pd/C hydriert. Lösungsmittel und Katalysator werden zunächst vorhydriert dann das Ozonid zugegeben. Im Augenblick der Zugabe bemerkt man eine stürmische Wasserstoffaufnahme, innerhalb von 2 min werden 44 ml Wasserstoff aufgenommen (ber. 56 ml), danach keine Wasserstoffaufnahme mehr. Der Katalysator wird abfiltriert, das Lösungsmittel fast vollständig abdestilliert und der Rückstand $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Es kann Toluol nachgewiesen werden. Nach dessen Abdampfen verbleibt ein farbloser Rückstand, der als Benzoesäure identifiziert werden kann (Ausb. 20%). Spuren Phenol werden am penetranten Geruch erkannt.

Die Hydrierung des dimeren Adamantanonperoxids (15) wird in der Mikrohydrierapparatur durchgeführt. Lösungsmittel und Katalysator werden vorhydriert, dann das Peroxid 15 zugegeben. 83 mg (0.25 mmol) 15 absorbieren langsam aber stetig innerhalb einer Stunde 11 ml Wasserstoff. Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse ergibt 71 mg (95%) Adamantanon.

Ozonisierung von 4–8 in Essigester in Gegenwart von TCNE: 0.5–1 mmol des Kohlenwasserstoffes werden mit der äquivalenten Menge TCNE in Essigester (1proz. Lösung) bei -78°C ozonisiert. Das Lösungsmittel wird abgedampft und der Rückstand mit CCl_4 digeriert. Der kristalline Teil wird als TCNE-Oxid identifiziert, aus der Mutterlauge kann Adamantanon in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden.

Ozonisierung von 4–8 in Essigester, Zugabe einer tiefgekühlten Lösung TCNE in Essigester: 0.5–1 mmol Kohlenwasserstoff werden bei -78°C in 1proz. Essigesterlösung ozonisiert, das Ozon mit Stickstoff verdrängt und die äquivalente Menge einer tiefgekühlten Lösung von TCNE in Essigester zugegeben. Die Lösung wird so 2 h stehengelassen, dann das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit CCl_4 digeriert. Der kristalline Teil und die Mutter-

lauge werden nun getrennt untersucht. Die Kohlenwasserstoffe **5**, **6** und **7** geben unter diesen Bedingungen die Ozonide **12**, **13** und **14** sowie dimeres Peroxid **15** einerseits und unverändertes TCNE andererseits, während die Kohlenwasserstoffe **4** und **8** Adamantanon und TCNE-Oxid liefern.

Reduktion der Primärozonide von 4 und 8 mit Isopropylmagnesiumchlorid: 1 mmol **4** bzw. **8** werden in 1proz. Pentanlösung bei -78°C in einer Spezialapparatur¹³⁾ ozonisiert. Nachdem auch letzte Spuren Ozon mit Stickstoff verdrängt sind, wird die Suspension bei -78°C über eine filtrierte Lösung von Isopropylmagnesiumchlorid in Äther getropft. Man rührt das Reaktionsgemisch anfänglich bei -78°C und läßt dann über Nacht auf Raumtemp. kommen. Die Aufarbeitung ergibt die Diole **17** und **18** in Ausbeuten von 22 bzw. 37% (identisch mit authentischen Proben).

2-Hydroxy-2-(hydroxymethyl)adamantan (17): Lösungen von 85 mg (0.57 mmol) Methylendadamantan (**4**) und 114.6 mg Osmiumtetroxid in je 2 ml Pentan werden zusammengegeben. Die Mischung färbt sich sofort hellbraun und scheidet bereits nach wenigen Minuten Kristalle ab. Nach 4 h werden 154.2 mg (85%) des Adduktes als feines olivgrünes Kristallpulver abgesaugt.

140 mg des Adduktes suspendiert man in 5 ml Benzol und gibt ein paar Tropfen Pyridin zu, worauf eine klare braune Lösung entsteht. Diese sättigt man mit H_2S , filtriert nach einer Stunde ab und bringt das Filtrat zur Trockene. Man sublimiert unter 12 Torr zunächst bei 90°C Badtemp. (dieses Sublimat wurde verworfen) dann bei 115°C und kristallisiert aus Hexan um. Lange farblose Nadeln, Schmp. 210°C . Ausb. 29.3 mg (47%). Durch Auskochen der getrockneten Osmiumsulfide mit Methylchlorid ließen sich weitere 7.4 mg Diol gewinnen.

IR (KBr): 830, 870, 930, 950, 990, 1010, 1025, 1045, 1070, 1090, 1100, 1145, 1205, 1335, 1350, 1400, 1450, 2860, 2910, 3300 (OH-assoziiert) cm^{-1} .

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (182.2) Ber. C 72.49 H 9.96 Gef. C 72.75 H 10.04

2-Hydroxy-2-(1-hydroxy-1-methyläthyl)adamantan (18): Lösungen von 220 mg Osmiumtetroxid und 152 mg (0.87 mmol) **8** in 5 bzw. 2 ml Pentan werden zusammengegeben. Die Mischung färbt sich sofort braun und scheidet dunkle Kristalldrüsen ab. Nach $\frac{1}{2}$ h können 356 mg (96%) des Osmiumtetroxid-Adduktes isoliert werden. Das Diol wurde aus dem Addukt – wie oben – in 65proz. Ausb. erhalten. Schmp. $79-81^{\circ}\text{C}$.

IR (KBr): 795, 810, 865, 925, 970, 1000, 1035, 1055, 1075, 1095, 1165, 1330, 1350, 1365, 1445, 1460, 2850, 2900, 3410, 3490, 3610 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 8.69$ (s, 6 H), 7.6–8.6 (m, 16 H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (210.3) Ber. C 74.24 H 10.54 Gef. C 74.54 H 10.78

Ozonisierung von 4, 5, 7 und 8 in Methanol. 2-Hydroperoxy-2-methoxyadamantan (20): 0.5–1 mmol Kohlenwasserstoff werden in 1proz. Methanollösung bei -78°C ozonisiert. Das Lösungsmittel wird abgedampft, der Rückstand $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht und durch DC aufgetrennt. Die Kohlenwasserstoffe **4**, **5** und **7** geben dabei in Ausbeuten von 90–95% das Methoxyhydroperoxid **20**. Schmp. $90-92^{\circ}\text{C}$ (Zers., Pentan).

IR (CHCl_3): 920, 985, 1040, 1085, 1110, 1450, 2870, 2930, 3000, 3350 (assoziierte OOH-Bande), 3530 cm^{-1} (freie OOH-Bande). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 6.73$ (s, 3 H), 7.73–8.78 (m, 15 H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (198.2) Ber. C 66.64 H 9.15 Gef. C 66.93 H 9.21

Der Kohlenwasserstoff **8** gibt beide Methoxyhydroperoxide, neben Adamantanon. Die Ausbeute an den Methoxyhydroperoxiden des Acetons und des Adamantanons liegt bei 60 und 40%.

Ozonisierung von 5 und 7 in Aceton: 1 mmol **5** bzw. **7** werden in 1proz. Acetonlösung bei -78°C ozonisiert. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer abgedampft, der Rückstand $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht und durch DC getrennt. In beiden Fällen wird nur dimeres Adamantanonoxid (**15**) isoliert.