

# 1-Azaadamantane aus substituierten Phloroglucinen

Nikolaus Risch

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,  
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

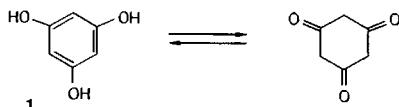
Eingegangen am 22. März 1985

Die 1-Azaadamantanderivate **3** werden aus substituierten Phloroglucinen **2** und Hexamethylentetramin einstufig synthetisiert. Die speziellen chemischen Eigenschaften werden an der Boranatreduktion zum Borankomplex **4** sowie der stereoselektiven Reduktion zum Triol **6** demonstriert. **6** liefert mit Trimethoxymethan den Orthoester **8**.

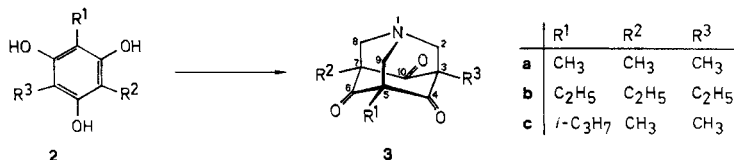
## 1-Azaadamantanes from Substituted Phloroglucinols

The heterocycles **3** are synthesised from substituted phloroglucinols **2** and hexamethylenetetramine in one step. Special chemical properties of these 1-azaadamantanes are, for example, the formation of a  $\text{BH}_3$ -complex **4** and the stereoselective reduction to the trialcohol **6**. The reaction of **6** with trimethoxymethane yields the heterodiamantane **8**.

Derivate des Cyclohexandions reagieren mit Hexamethylentetramin zu 1-Azaadamantanen<sup>1,2</sup>. Obwohl Phloroglucin als Phenol wie auch als Keton reagieren kann<sup>3</sup> (s. 1), gelingt die Übertragung dieser Reaktion auf **1** nicht. Es tritt Verharzung ein.



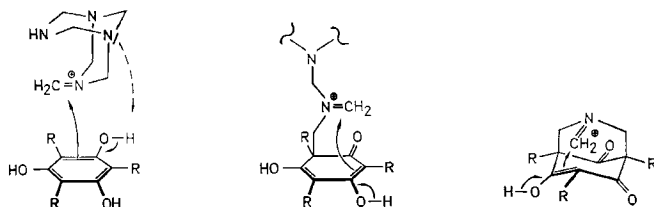
Wählt man auf Grund der früher gesammelten Erfahrungen<sup>4</sup> hingegen z. B. alkylierte Edukte **2** — die durch Standardoperationen zugänglich sind<sup>5</sup> — so erhält man in guten Ausbeuten ( $\geq 70\%$ ) neuartige substituierte 1-Azaadamantane **3**<sup>6</sup> mit chemisch, spektroskopisch und theoretisch<sup>7</sup> interessanten Eigenschaften.



Danach gelingt es auch<sup>1</sup>) bei diesem System, durch Protonierung von Urotropin und anschließenden Bindungsbruch wiederholt ein Elektrophil zu regenerieren

und damit drei C–C-Verknüpfungen (Mannich-analog) in einem Reaktionsschritt zu vollziehen.

Schema 1. Postulierte Zwischenstufen bei der Bildung von **3**



Im Fall von **3a** ( $R^1 = R^2 = R^3 = \text{CH}_3$ ) spiegelt sich die  $C_{3v}$ -Symmetrie des Systems sehr schön im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wider, wo nur zwei scharfe Signale bei 1.25 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ) und 3.41 ppm (s, 6H,  $\text{CH}_2$ ) erzeugt werden. Außergewöhnlich hoch liegt mit 270–271 °C (verschlossene Kapillare) der Schmelzpunkt von **3a** und übertrifft damit den von Adamantan selbst (269 °C).

Tab. 1. Totalzuordnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindungen **3** ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ,  $\delta$  [ppm])

	<b>3a</b> *	<b>3b</b>	<b>3c</b>
$R^1 =$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$
$R^2 =$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3$
$R^3 =$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3$
C-2			70.83
C-8	71.35	71.13	73.12
C-9			73.12
C-3			74.55
C-5	67.27	72.41	69.60
C-7			69.60
C-4			200.21
C-6	200.37	200.26	200.73
C-10			200.21
$R^1$			27.94 ( $3^1$ )/17.41 ( $3^2$ )
$R^2$	11.54	20.26 (t)	11.75
$R^3$		8.14 (q)	11.75

\*1)  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  als Lösungsmittel.

Zur Charakterisierung wurde zudem das IR-Spektrum von **3a** herangezogen, bei dem die beiden intensiven Banden um  $1700\text{ cm}^{-1}$  auffallen. Die Tatsache, daß im Carbonylbereich gerade zwei Banden auftauchen, kann als Beispiel für gekoppelte Schwingungen gelten, wobei das Carbonyldublett einer Fermi-Resonanz<sup>8,9)</sup> zugeordnet wird.

Das Studium von **3a** wird durch seine Schwerlöslichkeit beeinträchtigt (watteartige dünne Nadeln). Aus diesem Grunde haben wir **3b** und **c** als besser lösliche Derivate<sup>5,10)</sup> dargestellt.

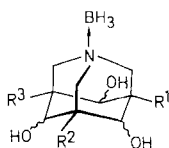
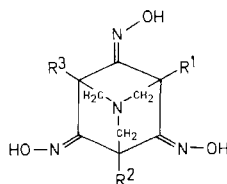
Tab. 2. Zuordnung der  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **3** ( $\text{CDCl}_3$ , TMS;  $\delta$ [ppm])

	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>3c</b>
$2\text{-H}_R/\text{H}_S$ <sup>11)</sup>			3.52
$8\text{-H}_R/\text{H}_S$	3.41	3.43	3.38
$9\text{-H}_R/\text{H}_S$			3.38
			} verbreitert
$\text{R}^1$			2.26 (m)/1.09 (d)
$\text{R}^2$	1.25	1.82 (q)	1.23
$\text{R}^3$		1.01 (t)	1.23

Das Scheitern der Quartärisierung sowie die Extrahierbarkeit aus schwach saurer Lösung läßt vermuten, daß das freie Elektronenpaar am Stickstoff Elektrophilen schlecht zugänglich ist.

### Chemische Modifizierungen

Die bemerkenswerten chemischen Eigenschaften des Tricyclus **3** werden anhand einiger Reaktionen demonstriert. Die Reduktion von **3a** mit  $\text{NaBH}_4/\text{THF}$  führt zum entsprechenden  $\text{BH}_3$ -Addukt **4a** (78%), wobei die unten beschriebene Reaktion mit Orthoameisensäure-trimethylester (Trimethoxymethan) einen Anteil von ca. 15% des Isomeren mit drei axialen OH-Gruppen belegt. Ein Massenspektrum (EI, 70 eV) konnte wegen der äußerst geringen Flüchtigkeit von **4a** nicht zur Charakterisierung herangezogen werden. Alle Versuche, die OH-Funktion in geeignete Fluchtgruppen zu überführen, scheiterten bislang (vgl. Lit.<sup>12)</sup>). Ebenso mißlangen Versuche der Reduktion von **3** nach Clemmensen oder auch die Überführung in ein Dithioacetal – wahrscheinlich aus sterischen Gründen. Auch die Darstellung des Hydrazons oder Tosylhydrazons war nicht erfolgreich, dagegen gelingt die Umsetzung mit Hydroxylamin. Je nach Versuchsbedingungen isoliert man ein Monooxim, ein Dioxim oder das Trioxim **5a**, das in zwei isomeren Formen auftritt.

**4****5**

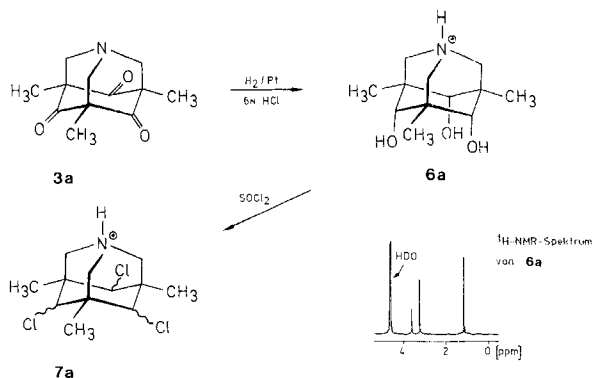
**a:**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$

**5a** zeigt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die charakteristischen Signalaufspaltungen der entsprechenden *syn*- bzw. *anti*-Konfigurationen der Oximgruppierungen.

### Stereoselektive Reduktion

Nach *Reiff* und *Aaron*<sup>13)</sup> gelingt im System  $\text{H}_2$  ( $\approx 5$  at)/Pt in salzsaurer Lösung die Reduktion bicyclischer Aminoketone in Abhängigkeit von den Versuchsbe-

dingungen entweder zum Aminoalkohol oder auch zum entsprechenden rein aliphatischen Amin. Selbst unter drastischen Bedingungen — erhöhter Druck bis 100 at, 6 N HCl, Überschuß an Edelmetallkatalysator — verläuft bei **3a** die Reaktion nur bis zur Alkoholstufe; wahrscheinlich wird eine Weiterreduktion durch die starke sterische Abschirmung der Reaktionszentren verhindert. Überraschenderweise liefert diese Reaktion jedoch bei praktisch quantitativem Umsatz ein einheitliches Produkt **6a** und nicht das erwartete Isomeregemisch äquatorial und axial konfiguierter Alkohole, wie es bei der Reduktion mit komplexen Hydriden beobachtet wird.



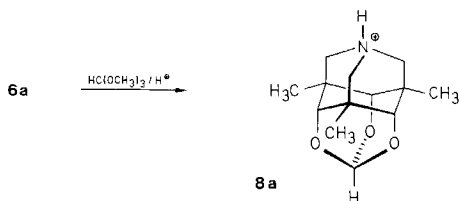
Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Hydrochlorids **6a** zeigt nur drei Singulett, d. h. es muß wie das Edukt  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie aufweisen. Ein axiales Proton an den Brücken des carbocyclischen Sechsrings gibt sich durch  $^4J(\text{W})$ -Kopplungen mit entsprechenden Protonen der  $\text{N}(\text{CH}_2)$ -Gruppen in der Größenordnung von 2–3 Hz zu erkennen. Derartige Aufspaltungen sind im Spektrum von **6a** nicht zu beobachten; es muß sich demnach hochselektiv der Alkohol **6a** mit drei axialen Hydroxygruppen gebildet haben. Bricht man die Reaktion frühzeitig ab, so isoliert man im Gemisch neben Edukt **3a** und Trialkohol **6a** auch die partiell hydrierten Mono- bzw. Dialkohole. Auch hier belegen die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren eindeutig, daß in allen Fällen nur die Produkte mit axialen Hydroxygruppen gebildet wurden. Erklären kann man diese Stereoselektivität durch die Annahme, daß der Stickstoff auf der einen und die jeweilige Carbonylfunktion auf der anderen Seite quasi als Kontaktpunkte auf der Katalysatoroberfläche fungieren. Damit wird der stereochemische Verlauf der Hydrierung eindeutig festgelegt und kann nur zu den von uns konfiguratv zugeordneten Produkten führen.

Die Chlorierung von **6a** mit Thionylchlorid führt dann jedoch zu einem Gemisch aller möglichen isomeren Trichlororderivate **7a** (wahrscheinlich über primär gebildete Sulfinsäureester, die dann intramolekular  $\text{S}_{\text{N}}2$ -artige Reaktionen unter Konfigurationsumkehr durchführen können. Bei einem  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus sollte man verstärkt Fragmentierungsprodukte erwarten<sup>14)</sup>).

Ein Austausch der Cl-Atome gegen H in **7a**, z. B. mit Tri-*n*-butylzinnhydrid oder durch photochemische Verfahren<sup>15)</sup>, ist bislang noch nicht gelungen, wird jedoch weiter angestrebt.

## Heterodiamantane

Ein chemischer Beweis der angegebenen Konfiguration des Trialkohols **6a** gelingt durch Verestern mit Orthoameisensäure-trimethylester<sup>16,17</sup>, der aus sterischen Gründen nur mit einem Derivat **6a** der angegebenen Konfiguration erschöpfend reagieren kann. Tatsächlich bildet sich unter Chlorwasserstoff-Katalyse praktisch quantitativ das Heterodiamantan **8a**, ein attraktiver neuartiger Vertreter einer ungewöhnlichen Substanzklasse, dessen Grundkörper Diamantan (Congressan) erstmals von Schleyer<sup>18,19</sup> dargestellt wurde. Der präparative Zugang zu weiteren Heterodiamantanen auf diesem Weg ist vorstellbar<sup>20–22</sup>.



Wir danken für die Förderung durch den *Fonds der Chemischen Industrie*.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: nicht korrigiert, Apparat „Electrothermal“. Da fast alle 1-Azaadamantanderivate sehr gut sublimieren, konnten die Schmelzpunkte nur in verschlossenen Kapillaren bestimmt werden. Bei den Präparaten, die als Gemische von Isomeren vorliegen, wurde auf die Angabe eines Schmelzpunkts verzichtet. — IR-Spektren: Gitter-Spektralphotometer Mod. 377 der Fa. Perkin-Elmer. — NMR-Spektren: WP 80 DS bzw. AM 300 (Fa. Bruker), Lösungsmittel in der Regel  $\text{CDCl}_3$ , TMS interner Standard. — Massenspektren: Massenspektrometer Mod. 311 A der Fa. Varian-MAT (70 eV). — Mikroanalysen: Elementaranalysator 240 der Fa. Perkin-Elmer. — Analytische Dünnschichtchromatographie: Mit Kieselgel beschichtete Aluminiumfolien mit Fluoreszenzindikator (Fa. Merck).

1) *1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trinitrobenzol (2,4,6-Trinitromesitylen)*: Verschiedene Varianten wurden untersucht, wobei sich die folgende als optimal herausgestellt hat: Eine Mischung von 294 ml konz. Schwefelsäure und 147 ml rauchender Salpetersäure wird unter Kühlung im Eisbad und kräftigem Rühren so mit 70 ml (0.50 mol) Mesitylen versetzt, daß die Innentemp. zwischen 8 und 12°C gehalten werden kann. Es bildet sich sogleich eine weiße Suspension, die (im Gegensatz zu anderen Varianten) ohne zu verkleben gut rührbar bleibt. Nach Beendigung der Zugabe rührt man noch 30 min bei Raumtemp. und gibt dann auf 1 l Eiswasser. Das Produkt wird abgesaugt, mit Methanol und Eiswasser gewaschen und kann nach Trocknen an der Luft direkt in den nächsten Reaktionsschritt eingesetzt werden. Schmp. (aus Methanol) 232°C (Lit.<sup>23</sup> 231°C), Ausb. 113 g (97%), farblose Kristalle. — IR (KBr): 2890, 1600, 1550, 1360  $\text{cm}^{-1}$ .

2) *1,3,5-Triethyl-2,4,6-trinitrobenzol*: Analog zu 1); Schmp. (aus Methanol) 107°C (Lit.<sup>24</sup> 108°C), Ausb. 86%, farblose Kristalle. — IR (KBr): 3000, 2960, 2900, 1530, 1475, 1360  $\text{cm}^{-1}$ .

3) *1-Isopropyl-3,5-dimethyl-2,4,6-trinitrobenzol*: Analog zu 1); Schmp. (aus Methanol) 115–117°C; Ausb. 91%, elfenbeinfarbene Plättchen. — IR (KBr): 2980–2860, 1520, 1330  $\text{cm}^{-1}$ .

4) *2,4,6-Trimethyl-1,3,5-benzoltriamin-trihydrochlorid* (*2,4,6-Triaminomesitylen-trihydrochlorid*<sup>5)</sup>): 40 g (0.16 mol) 2,4,6-Trinitromesitylen werden mit 80 ml Eisessig gut durchfeuchtet, mit 184 g (1.54 mol) Zinn (gekörnt!) und unter kräftigem Rühren mit 400 ml Salzsäure versetzt (starke Schaumbildung). Man erwärmt langsam zum Sieden und erhitzt so lange unter Rückfluß, bis alles Zinn reagiert hat (ca. 1 h). Nach Abkühlen der leicht gelblichen Lösung auf Raumtemp. leitet man HCl-Gas bis zur Sättigung ein und fällt anschließend das Zinn-Doppelsalz des Produktes im Kühlschrank aus. Es wird abgesaugt, in 1 l Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniakwasser bis zur beginnenden Trübung neutralisiert und schließlich 2 h H<sub>2</sub>S-Gas eingeleitet. Das ausgefallene braune Zinnsulfid wird abgesaugt (alternativ: Zentrifuge), mit wenig Wasser gewaschen und das Filtrat im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Den Rückstand schlämmt man (zur Entfernung von Ammoniumchlorid) mit 60 ml eiskalter konz. Salzsäure auf und saugt ab. Die farblosen Blättchen (licht- und luftempfindlich) werden 15 h im Vakuumexsiccator über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Ausb. 25 g (56%). — IR (KBr): 3460, 3380, 3000–2000, 1640, 1590, 1310 cm<sup>-1</sup>.

5) *2,4,6-Triethyl-1,3,5-benzoltriamin-trihydrochlorid*: Entsprechend 4); Ausb. 66%. — IR (KBr): 3300–2100, 1610, 1590, 1560, 1520, 1475 cm<sup>-1</sup>.

6) *2-Isopropyl-4,6-dimethyl-1,3,5-benzoltriamin-trihydrochlorid*: Wie unter 4); Ausb. 48%. — IR (KBr): 3600–2200, 1565, 1520, 1380 cm<sup>-1</sup>.

7) *2,4,6-Trimethyl-1,3,5-benzoltriol* (*2,4,6-Trimethylphloroglucin*) (**2a**): Die Lösung von 22 g (80 mmol) 2,4,6-Triaminomesitylen-trihydrochlorid in 2 l Wasser wird 3 d unter Lichtausschluß unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. Da bei weiteren Reinigungsprozeduren die Ausbeute deutlich vermindert wird (Zersetzung), setzt man das Rohprodukt direkt in die nächste Stufe ein. Eine Reinigung gelingt durch Auskochen des Rückstands mit 400 ml Diethylether und Umkristallisieren des Produktes aus Xylol. Ausb. 6.8 g (51%), Schmp. 184–185 °C (Lit.<sup>5)</sup> 184 °C), gelbliche Nadeln. — IR (KBr): 3410, 2950, 1610, 1096 cm<sup>-1</sup>.

8) *2,4,6-Triethyl-1,3,5-benzoltriol* (*2,4,6-Triethylphloroglucin*) (**2b**): Entsprechend **2a**; Ausb. 53% (nach Reinigung); Schmp. 105 °C, gelbe Kristalle. — IR (KBr): 3480, 2980–2880, 1600, 1440, 1090 cm<sup>-1</sup>. — MS (70 eV): *m/z* (rel. Int. %) = 210 (M<sup>+</sup>, 2); 195 (10); 185 (28); 168 (26); 57 (100).

9) *2-Isopropyl-4,6-dimethyl-1,3,5-benzoltriol* (*2-Isopropyl-4,6-dimethylphloroglucin*) (**2c**): Ausb. 43% (nach Reinigung), Schmp. 109–111 °C, gelbe Kristalle (nach DC leicht verunreinigt). — IR (KBr): 3350, 2960–2850, 1600, 1440, 1090 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (196.3) Ber. C 67.32 H 8.22 Gef. C 66.63 H 8.07

#### Darstellung der 1-Azaadamantanderivate 3

*3,5,7-Trimethyl-1-azatricyclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decan-4,6,10-trion* (*3,5,7-Trimethyl-1-aza-4,6,10-adamantantrion*) (**3a**): Die Lösung von 6.8 g (40 mmol) **2a** in 200 ml wasserfreiem Methanol wird mit 5.6 g (40 mmol) Hexamethylentetramin versetzt und zum Sieden erhitzt. Bereits nach kurzer Zeit beginnen Produktkristalle auszufallen. Nach 3 d läßt man erkalten, engt i. Vak. auf ca. die Hälfte des Gesamtvolumens ein und filtriert von den watteartigen, farblosen Kristallen ab. Nach weiterem Einengen der blaßgelben Mutterlauge auf das halbe Volumen und Abkühlen auf 0 °C erhält man eine zweite Fraktion an kristallinem Produkt **3a**. Nach Umkristallisieren aus Methanol Ausb. 7.05 g (80%), farblose, extrem dünne, watteartige Nadeln, Schmp. 270–271 °C (verschlossene Kapillare). — IR (KBr): 2987, 2975, 2934, 1736, 1688 cm<sup>-1</sup>. — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): Tab. 1. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Tab. 2. — MS (70 eV): *m/z* (rel. Int. %) = 221 (M<sup>+</sup>, 71); 206 (8); 178 (12), 138 (28); 83 (87); 69 (80).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> (221.3) Ber. C 65.14 H 6.83 N 6.33 Gef. C 64.98 H 6.88 N 6.63

*3,5,7-Triethyl-1-aza-4,6,10-adamantantrion (3b)*: Ausb. 74%, Schmp. 244–245 °C (verschlossene Kapillare), farblose, watteartige Nadeln. — IR (KBr): 2998, 2976, 2946, 2894, 1734, 1692, 1674  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): Tab. 1. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): Tab. 2. — MS (70 eV):  $m/z$  (rel. Int. %) = 263 ( $\text{M}^+$ , 64); 248 (58); 234 (17); 220 (12); 207 (13); 166 (16); 97 (94); 83 (42); 55 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_3$  (263.3) Ber. C 68.42 H 8.04 N 5.32 Gef. C 68.76 H 7.80 N 5.30

*3-Isopropyl-5,7-dimethyl-1-aza-4,6,10-adamantantrion (3c)*: Ausb. 71%; Schmp. 243 bis 244 °C (verschlossene Kapillare), farblose, watteartige Nadeln. — IR (KBr): 2975, 2950, 2895, 1738, 1694  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): Tab. 1. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): Tab. 2.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_3$  (249.3) Ber. C 67.45 H 7.68 N 5.62 Gef. C 67.31 H 7.59 N 5.78

*3,5,7-Trimethyl-1-aza-4,6,10-adamantantriol-Boran(1/1) (4a)*: Zu einer Suspension von 3.0 g (79 mmol)  $\text{NaBH}_4$  in 50 ml Tetrahydrofuran tropft man innerhalb von 2 min unter kräftigem Rühren bei Raumtemp. eine Lösung von 0.5 g (2.26 mmol) **3a** in einem Gemisch aus 50 ml Tetrahydrofuran und 5 ml Methanol. Nach 10 min gibt man die Lösung in gekühlte (Eisbad) 5proz. Salzsäure (300 ml; Abzug, da starke Wasserstoffentwicklung). Weiterhin unter Kühlung wird vorsichtig mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert und zweimal mit je 50 ml Dichlormethan ausgezogen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. isoliert man 700 mg eines weißen Feststoffs, der sich anschließend nur noch wenig in Dichlormethan löst. Mit 20 ml warmem THF/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1) behandelt man das Rohprodukt und gewinnt nach Verdampfen des Lösungsmittels 426 mg (78%) **4a** in Form von „festem Schaum“ (Isomergemisch), der an der Luft glasig wird. — IR (KBr): 3600–3100, 3000–2870, 2440–2270, 1175  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{BNO}_3$  (241.1) Ber. C 59.77 H 10.03 N 5.81 Gef. C 59.14 H 10.34 N 5.60

*4,6,10-Tris(hydroxyimino)-3,5,7-trimethyl-1-azaadamantan (5a)*: Zu 200 mg (0.90 mmol) **3a** in 35 ml wasserfreiem Methanol gibt man 420 mg (6.0 mmol) Hydroxylamin-hydrochlorid und 340 mg wasserfreies Natriumacetat. Die gebildete Suspension wird unter Rückfluß erhitzt, wobei sich innerhalb von 4–6 h eine klare Lösung bildet. Nach insgesamt 3 d beginnt ein weißer Niederschlag auszufallen. DC-Kontrolle belegt die Bildung von drei Hauptprodukten, von denen sich eines nach 7 d Reaktionszeit zu über 90% angereichert hat. Beim Abkühlen fallen aus der blaßgelben Lösung insgesamt 83 mg (34%) **5a** als farblose Kristalle aus. Es wurden keine Anstrengungen zur Trennung der beiden isomeren Formen gemacht. Schmp. 282–285 °C (Zers.). — IR (KBr): 3300–3100, 2980, 2930, 1660  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ): Isomeres A ( $\text{C}_3$ -Symmetrie, 60%)  $\delta$  3.0 (m, 6H); 1.47 (s, 9H). Isomeres B (40%)  $\delta$  = 3.25–2.5 (m, 6H); 1.90 (s, 3H); 1.22 (s, 3H); 1.02 (s, 3H). — MS (70 eV):  $m/z$  (rel. Int. %) = 266 ( $\text{M}^+$ , 17); 251 (3); 219 (3); 206 (3); 42 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$  (266.3) Ber. C 54.12 H 6.81 N 21.04 Gef. C 54.19 H 6.53 N 20.63

*3,5,7-Trimethyl-1-aza-4,6,10-adamantantriol-hydrochlorid (6a)*: 250 mg (1.13 mmol) **3a** und 250 mg  $\text{PtO}_2$  werden mit 40 ml 6 N HCl versetzt und in einer Hydrierapparatur nach Parr bei einem Wasserstoffdruck von 5 at unter Schütteln bei Raumtemp. 24 h hydriert. Man trennt vom Katalysator ab und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Bei nahezu quantitativem Umsatz isoliert man nach Trocknen im Vakuumexsiccator 284 mg (>95%) **6a** als weißes Pulver, das sich als nahezu analysenrein erweist. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  = 3.61 (s, 3H); 3.20 (s, 6H); 1.15 (s, 9H). — IR (KBr): 3350, 3040–2870, 1580, 1370, 1095, 890  $\text{cm}^{-1}$ . — MS (70 eV):  $m/z$  (rel. Int. %) = 227 ( $\text{M}^+$  der freien Base, 65); 210 (8); 192 (6); 123 (100); 58 (84).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{ClNO}_3$  (263.8) Ber. C 54.54 H 8.41 N 5.31 Gef. C 54.31 H 8.62 N 5.17

Eine Erhöhung des Wasserstoffdrucks auf 100 at (Spezialautoklav mit angepaßtem Glaseinsatz, Eigenkonstruktion) wie auch die Variation der Katalysatormenge und Verwendung von konz. Salzsäure führen ebenfalls nur zum Produkt **6a**.

4,6,10-Trichlor-3,5,7-trimethyl-1-azaadamantan-hydrochlorid (**7a**): 150 mg (0.57 mmol) **6a** werden mit 8 ml frisch destilliertem Thionylchlorid versetzt und 4 d unter Rückfluß erhitzt (N<sub>2</sub>-Ballon!). Nach dem Abkühlen entfernt man die flüchtigen Anteile vorsichtig im Ölpumpenvakuum. Der Rückstand wird mit wenig Toluol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man isoliert 166 mg (>90%) eines schwach ockerfarbenen Pulvers. — IR (KBr): 2990–2860, 1460, 1380, 900, 745 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.8–4.4 (3H); 3.8–3.2 (6H); 1.4–1.1 (9H). — MS (70 eV): *m/z* (rel. Int. %) = 281 (M<sup>+</sup>, Isotopenmuster für 3 Cl-Atome, 8); 246 (Isotopenmuster für 2 Cl-Atome, 100); 210 (Isotopenmuster für 1 Cl-Atom, 33); 174 (14); 133 (26); 91 (25).

C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>4</sub>N (319.1) Ber. C 45.17 H 6.00 N 4.39 Gef. C 44.98 H 6.08 N 4.26

1,7,11-Trimethyl-3,5,14-trioxa-9-azapentacyclo[7.3.1.1<sup>4</sup>.1<sup>2</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>6,11</sup>]tetradecan-hydrochlorid (**8a**): 200 mg (0.76 mmol) **6a** versetzt man mit 10 ml frisch destilliertem Orthoameisensäure-trimethylester, läßt 1 min wenig trockenes HCl-Gas durchperlen und rührt bei Raumtemperatur. Der zeitliche Ablauf der Reaktion kann nach Probeentnahme im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum verfolgt werden. Nach 5 d ist ein fast vollständiger Umsatz erreicht. Das Lösungsmittel wird vorsichtig im Ölpumpenvak. entfernt. Man isoliert 190 mg (>90%) **8a** als blaßgelbes Pulver. — <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O): δ = 5.65 (s, 1H); 3.80 (s, 3H); 3.29 (s, 6H); 1.28 (s, 9H). — MS (70 eV): *m/z* (rel. Int. %) = 237 (M<sup>+</sup> der freien Base, 24); 208 (1); 192 (3); 164 (2); 123 (100); 108 (22); 94 (16); 82 (18); 67 (18).

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>ClNO<sub>3</sub> (273.7) Ber. C 57.03 H 7.36 N 5.12 Gef. C 56.91 H 7.21 N 5.01

- <sup>1</sup>) N. Risch und W. Saak, *Angew. Chem.* **94**, 926 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 923 (1982).
- <sup>2</sup>) N. Risch, *Chem. Ber.* **118**, 4073 (1985).
- <sup>3</sup>) H. Beyer und W. Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie*, 19. Aufl., S. 480, Hirzel Verlag, Stuttgart 1981.
- <sup>4</sup>) N. Risch, *Habilitationsschrift*, Univ. Bielefeld 1984.
- <sup>5</sup>) M. Weidel und F. Wenzel, *Monatsh. Chem.* **19**, 249 (1898).
- <sup>6</sup>) N. Risch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 532.
- <sup>7</sup>) A. W. J. D. Dekkers, J. W. Verhoeven und W. N. Speckamp, *Tetrahedron* **29**, 1691 (1973).
- <sup>8</sup>) C. N. R. Rao in *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*, S. 205, Academic Press, New York 1963.
- <sup>9</sup>) P. von R. Schleyer und R. D. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 182 (1961).
- <sup>10</sup>) D. Nightingale und B. Carton, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 280 (1940).
- <sup>11</sup>) Nomenklatur nach: K. R. Hanson, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2731 (1966).
- <sup>12</sup>) E. Kräuchi, *Dissertation*, Univ. Basel 1977.
- <sup>13</sup>) L. P. Reiff und H. S. Aaron, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 2329.
- <sup>14</sup>) C. A. Grob, *Angew. Chem.* **81**, 543 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 535 (1969).
- <sup>15</sup>) H. D. Scharf, *Privatmitteilung*.
- <sup>16</sup>) H. Stetter und K. H. Steinacker, *Chem. Ber.* **86**, 790 (1953).
- <sup>17</sup>) N. Risch, *Z. Naturforsch., Teil B* **38**, 1308 (1983).
- <sup>18</sup>) C. Cupas und P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 917 (1965).
- <sup>19</sup>) Van Zandt Williams, P. von R. Schleyer, G. J. Gleicher und L. B. Rodewald, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3862 (1966).
- <sup>20</sup>) H. Stetter und K. H. Steinacker, *Chem. Ber.* **85**, 451 (1952).
- <sup>21</sup>) A. Weissbach, *J. Org. Chem.* **23**, 329 (1958).
- <sup>22</sup>) O. Vogl, B. C. Anderson und D. M. Simons, *J. Org. Chem.* **34**, 204 (1969).
- <sup>23</sup>) R. Fittig, *Liebigs Ann. Chem.* **141**, 134 (1896).
- <sup>24</sup>) B. N. Dolgov und N. A. Kuchumova, *J. Gen. Chem.* **20**, 445 (1950) [*Chem. Abstr.* **45**, 566 (1951)].

[67/85]