

## 219. Tricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decan (9-Homo-nor-adamantan) Synthese und Umwandlungen

von Franz Josef Jäggi<sup>1)</sup> und Camille Ganter

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule,  
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

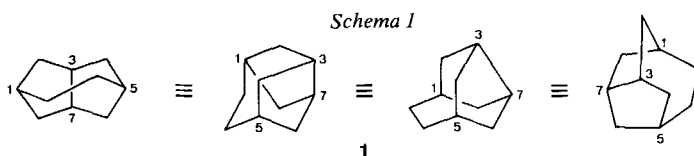
(20.VIII.80)

### Tricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decane (9-Homo-nor-adamantane). Synthesis and Transformations

#### Summary

A synthesis of tricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decane (= 9-homo-nor-adamantane; **1**), which belongs to the adamantaneland, a family of nineteen isomeric C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> hydrocarbons, is described, as well as derivatives thereof. Treatment of protoadamantan-5*endo*-ol (**11**) with either thionyl chloride or phosphorus pentachloride yielded under rearrangement the chloride **18**, and solvolysis of the 5*endo*-chloro-protoadamantane (**16**) led to the acetate **26**, **18** and **26** having both the tricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decane skeleton. Subsequent transformations gave the title compound **1** as well as the corresponding olefin **8**.

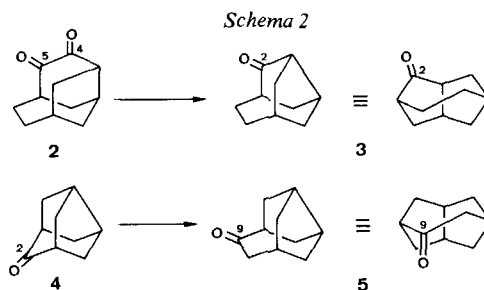
In einer kürzlich erschienenen Mitteilung haben *Majerski et al.* [1] den bis anhin unbekannt Kohlenwasserstoff Tricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decan (**1**)<sup>2)</sup>, einen Vertreter der neunzehn C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>-Isomeren des «Adamantanlands» [3], beschrieben, was uns



<sup>1)</sup> Teil der Dissertation von *Franz Josef Jäggi*, Nr. 6566, ETHZ 1980.

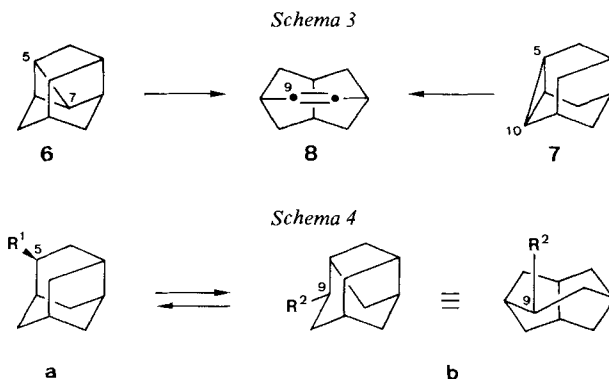
<sup>2)</sup> 2,5-Äthanoperhydropentalen. *Majerski et al.* [1] nennen **1** auch 9-Homo-nor-adamantan. Sie beschrieben zwei verschiedene Synthesewege: Benzilsäure-Ringkontraktion von 10-Homo-protoadamantan-4,5-dion (**2**), was zum Tricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decan-2-on (**3**), und Diazomethan-Homologisierung von 9-Nor-adamantan-2-on (**4**), was zum Tricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decan-9-on (**5**) führt.

<sup>3)</sup> Substituierte Vertreter vom Gerüsttyp **1**, die jedoch ungeeignet sind für die Umwandlung zum Kohlenwasserstoff **1**, wurden bereits vor einigen Jahren von verschiedenen Arbeitsgruppen beschrieben [2].



veranlasst, über unsere unabhängigen Zugänge zu Tricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decanen zu berichten.

Silber(I)-ionen-katalysierte Umlagerung ausgehend von 5,7-Didehydroprotoadamantan (**6**)<sup>4</sup>) oder von seinem 5,10-Didehydro-isomeren **7** ergab in Ausbeuten von 6 bzw. 34% Tricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]dec-9-en (**8**)<sup>5</sup>).

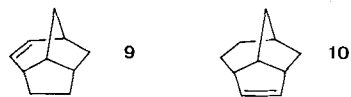


In der vorliegenden Mitteilung beschreiben wir die Herstellung von Tricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decanen **b** mittels Solvolyse geeignet funktionalisierter Protoadamantane **a** (vgl. Tab. 1), die umgekehrte Reaktionsfolge **b** → **a** (vgl. Tab. 1) sowie Umwandlungen von Verbindungen des Typs **b**. Als Ausgangsmaterial diente das leicht zugängliche Protadamantan-5-endo-ol (**11**) [6] und das aus letzterem hergestellte 5-endo-Chlorid **16**.

Behandlung des Alkohols **11** in Thionylchlorid bei Raumtemperatur während 16 Std. (Versuch 1) ergab neben einem geringen Anteil (ca. 1,5%) an ungesättigten C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>-Kohlenwasserstoffen zu ca. 90% ein Gemisch der vier Chloride **16**, **18**, **19** [5] und **20**)<sup>7</sup>). Die ersteren beiden wurden gas-chromatographisch abgetrennt, je mit aktivem Magnesium [8] in die entsprechende Grignardverbindung übergeführt und hydrolysiert. Aus **16** resultierte Protoadamantan (**21**) [3a] [9] und aus **18** die Titelverbindung Tricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decan (**1**). Analoge Behandlung des rohen Chloridgemischs (Versuch 2) lieferte in guter Gesamtausbeute (> 75%) erneut **21** und **1** sowie Tricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]decan (**22**) [5] [10] und Adamantan (**23**).

4) Zur Herstellung von **6** vgl. [4] sowie Versuch 4 in Tabelle 1 der vorliegenden Mitteilung. **6** kann auch als 2,9-Didehydrotricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decan betrachtet werden.








5) Über diese Reaktion haben wir bereits im Zusammenhang mit Synthesen von Tricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]decanen berichtet [5], entstehen doch nebst **8** gleichzeitig die beiden ungesättigten Vertreter **9** und **10**.



6) In analog durchgeführten Versuchen bei andern Temperaturen wurde jeweils dieselbe prozentuale Zusammensetzung des Chloridgemischs beobachtet, hingegen ein anderes Verhältnis von Chloriden zu C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>-Kohlenwasserstoffen: 0% C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> nach 50 Tagen bei 0°, 7% C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> nach 8 Std. bei 40°.

7) Zu Vergleichszwecken wurde **20** durch Umsetzung von Adamantan-2-ol (**15**) mit PCl<sub>5</sub> in Äther wie auch durch AlCl<sub>3</sub>-Behandlung des Chloridgemischs **16/18-20** (vgl. Versuch 1) hergestellt. Zum <sup>1</sup>H-NMR. von **20** vgl. [7].

Tabelle I.

Ver- such	Reak- tions- bedin- gungen	Ausbeute [%]	Verhältnis C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> R: C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>						
			C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> R	Verhältnis der C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> R-Isomere	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>				
									
1	<b>11</b> SOCl <sub>2</sub> RT., 16 Std.	90	45	-	35	18	2	1,5 (nicht aufgetrennt)	
2	<b>11</b> 1) SOCl <sub>2</sub> , RT. 2) Mg, THF	84	45,5		35	18	1,5		7 2
3	<b>13</b> SOCl <sub>2</sub>	97	35 <sup>a)</sup>		45 <sup>a)</sup>	17	1		9 -
4	<b>11</b> RT., 16 Std. PCl <sub>5</sub> , Äther	77 <sup>b)</sup>	34	25	34	6	1		54 - -
5	<b>11</b> RT., 2 Std. 1) PCl <sub>5</sub> , Äther 2) Mg, THF	75 <sup>c)</sup>	59		34	6	1		0,7 0,3
6	<b>16</b> AgOAc, AcOH 100°, 2 Std.	80 (Umsatz)	50		45	3	2		20 (Gemisch von <b>29</b> , <b>6</b> , <b>8</b> und <b>9</b> )
7	<b>18</b> AgOAc, AcOH 100°, 2 Std.	95 (Umsatz)	50		45	3	2		20 (Gemisch von <b>29</b> , <b>6</b> , <b>8</b> und <b>9</b> )
8	<b>16</b> 1) AgOAc, AcOH 100°, 3 Std. 2) LiAlH <sub>4</sub>		37	16	42	3	2		nicht bestimm <sup>f)</sup>
9	<b>18</b> 1) AgOAc, AcOH 110°, 3 Std. 2) LiAlH <sub>4</sub>		37	16	42	3	2		nicht bestimm <sup>f)</sup>

a) Verhältnis aus <sup>1</sup>H-NMR.

b) Ausbeute nach präp. GC.-Trennung; Ausbeute vor GC.-Trennung ≈ 90%.

c) Vor der Reduktion mit Mg wurde **6** mittels präp. GC. abgetrennt.

d) Korrigierte Verhältnisse mittels Eichgemischen von **11**-**15**.

e) Kohlenwasserstoffgemisch analog zu Versuchen **6** und **7**.

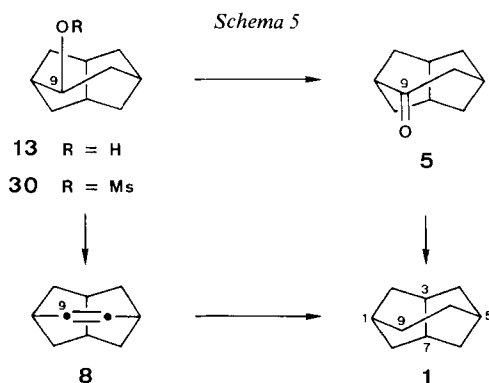
f) nicht bestimm<sup>f)</sup>

Tricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decan-9-ol (**13**)<sup>8</sup>) wurde analog zu **11** ebenfalls in Thionylchlorid bei Raumtemperatur während 16 Std. behandelt (Versuch 3), wobei eine sehr ähnliche Produktverteilung wie im Versuch 1 resultierte.

Ein anderes Produktgemisch zeigte hingegen die Umsetzung von Alkohol **11** mit Phosphorpentachlorid in Äther. Nach 30 Min. bei Raumtemperatur (Versuch 4) konnte als Hauptprodukt (>40%) 5,7-Didehydroprotoadamantan (**6**) [4] isoliert werden nebst einem Gemisch von 5 Chloriden. Die Chloride **16** und **18** waren wiederum die Hauptvertreter, der Anteil an *5exo*-Chlorprotoadamantan (**17**) betrug 25% des Gemischs. In kleinen Mengen entstanden auch **19** und **20**<sup>9</sup>). Direkte Reduktion des rohen Chloridgemischs (Versuch 5) führte in 75% Ausbeute zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen **1** und **21-23**.

Solvolyse sowohl von *Sendo*-Chlorprotoadamantan (**16**) (Versuch 6) als auch von 9-Chlortricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decan (**18**)<sup>10</sup>) (Versuch 7) mit Silberacetat in Eisessig lieferten Estergemische gleicher Zusammensetzung, was auf ein gemeinsames Zwischenprodukt schliessen lässt. Weitere Acetolysenversuche, ausgehend von Chloridgemischen **16/18** unterschiedlicher Zusammensetzung, bestätigten diese Beobachtung. Von den beiden Chloriden ist **18** reaktiver als **16**, wie sowohl die Umsetzung eines Gemischs mit einem Unterschuss an Silberacetat gezeigt hat als auch der unterschiedliche Umsatz (80 bzw. 95%) bei den Parallelversuchen 6 und 7. Acetolyse des rohen Chloridgemischs aus Versuch 1 ergab bei vollständigem Umsatz einen vergleichsweise grösseren Anteil (ca. 18%) an **27** im Estergemisch. Die rohen Estergemische wurden auch mit Lithiumaluminiumhydrid zu den entsprechenden Alkoholen reduziert (Versuche 8 und 9).

Ausgehend von Tricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decan-9-ol (**13**) wurden noch folgende Umwandlungen vorgenommen: Oxydation mit Pyridiniumchlorchromat führte zum Keton **5**. Anschliessende Reduktion nach *Wolff-Kishner* lieferte Tricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decan (**1**)<sup>11</sup>). Behandlung von **13** mit Mesitylchlorid in Pyridin ( $\rightarrow$  **30**) und nachfol-



<sup>8</sup>) Zur Herstellung von **13** vgl. Versuche 8 und 9 sowie [1].

<sup>9</sup>) In analoger Weise wurde **11** auch bei andern Temperaturen mit  $\text{PCl}_5$  umgesetzt. Die prozentuale Zusammensetzung des Chloridgemischs blieb gleich, hingegen änderte sich das Verhältnis Chloride zu **6**: 32% **6** nach 6 Tagen bei 0°, 57% **6** nach 30 Min. bei 32°.

<sup>10</sup>) Zur Solvolyse des entsprechenden *p*-Toluolsulfonsäureesters vgl. [1].

<sup>11</sup>) Vgl. die gleiche Reaktionsfolge in [1].

gende Eliminierung mit Kalium-*t*-butylat in Dimethylsulfoxid ergab Olefin **8** [1] [5] und letzteres nach Hydrierung über Palladium wiederum die Titelverbindung **1**.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Ciba-Geigy AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen.* Vgl. [5] sowie folgende Ergänzungen. *Umsetzung von Alkoholen mit SOCl<sub>2</sub>:* Der Alkohol wird im Kolben vorgelegt, gekühlt (2-Propanol/CO<sub>2</sub>) und mit destilliertem SOCl<sub>2</sub> versetzt und darauf auf die entsprechende Temp. gebracht. Nach der Reaktion wird in Pentan aufgenommen, 2–3mal mit Eiswasser sowie 1mal mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und durch Destillation über eine Vigreux-Kolonnen sorgfältig eingengt. *Umsetzung von Alkoholen mit PCl<sub>5</sub>:* Der Alkohol wird in Äther gelöst und PCl<sub>5</sub> wird gesamthaft zugefügt. Nach der Reaktion wird nacheinander mit Eiswasser und NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und das Lösungsmittel über eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert. *Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub>:* LiAlH<sub>4</sub> wird in abs. Äther gelöst bzw. suspendiert und der Reaktant unter externer Kühlung (Eiswasser) in Äther zugetropft. Nach der Reaktion wird Celite zugesetzt, worauf wiederum unter Kühlung ges. Ammoniumsulfat-Lösung (ca. 600 µl pro 250 mg LiAlH<sub>4</sub>) langsam zugetropft wird. Nach weiterem Rühren bei RT. unter Rückfluss (1–4 Std.) wird die Lösung abgezogen und der Rückstand mit Äther gut ausgewaschen. Eindampfen der Lösung liefert das Rohprodukt.

*Umsetzung des Alkohols 11 mit SOCl<sub>2</sub>.* Bei –10° wurden 324 mg (2,13 mmol) **11** mit 2 ml SOCl<sub>2</sub> versetzt und 16 Std. bei RT. stehengelassen. Übliches Aufarbeiten lieferte 351 mg (96%) Chloridgemisch, dessen Zusammensetzung mit GC. (Ucon HB 5100, 20 m, und/oder VM III/II Plur 64, 20 m) ermittelt wurde (s. Tab. 1, Versuch 1). Präp. GC. (5% NPGS, 122°) lieferte – nach wiederholtem Einsatz – isomerenreine Proben der beiden Chloride **16** und **18** sowie ein Gemisch der beiden Chloride **19** [5] und **20** [3]. Letztere wurden anhand authentischer Proben identifiziert (<sup>1</sup>H-NMR., GC.).

Das Resultat analog durchgeführter Versuche bei verschiedenen Temperaturen ist in Tabelle 2 gegeben (vgl. Fussnote 6). Die Bestimmung erfolgte mittels GC.: 5% NPGS.

Tabelle 2

<b>11</b> [mg]	Temp. [°C]	Dauer	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> Cl <sup>a)</sup> [%]	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> <sup>a)</sup> [%]
50	RT.	16 Std.	98,5	1,5
13	40	8 Std.	93	7
12	0	50 Tage	100	–

a) Integrierte Flächenprozent im Chromatogramm.

*Sendo-Chlorprotoadamantan (16):* Smp. 140–41°. – IR.: 1480w, 1468s, 1455s, 1449s, 1357m, 1334m, 1320w, 1290w, 1277s, 1271s, 1260w, 1235w, 1173w, 1111w, 1096m, 1068w, 1053m, 1036w, 1012s, 942m, 930m, 903m, 898m, 863m, 845m, 687m, 658s. – <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,2–2,6 (m, 14 H); 4,42 (t J<sub>4,exo,5,exo</sub> = J<sub>5,6,exo</sub> = 7,5, w<sub>1/2</sub> je ≈ 4, Hexo–C(5)). – MS. (D, 80): 172 (7), 170 (20, M<sup>+</sup>, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>Cl), 135 (33), 134 (100), 119 (12), 105 (10), 93 (33), 92 (41), 91 (21), 81 (14), 80 (23), 79 (49), 78 (13), 77 (15), 67 (25), 66 (22), 53 (7), 41 (13), 39 (12).

*9-Chlortricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decan (18):* Smp. 108,5°. – IR.: 1460s, 1338m, 1320s, 1312m, 1290w, 1273w, 1245m, 1230w, 1206w, 1176w, 1138w, 1056w, 1042w, 1027m, 980w, 955m, 897w, 660s. – <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,1–2,7 (m, 14 H); 4,17 (t × d, J<sub>9,10</sub> = J<sub>9,10'</sub> = 8, J<sub>1,9</sub> = 2, H–C(9)). – MS. (D, 80): 172 (4), 170 (11, M<sup>+</sup>, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>Cl), 135 (51), 134 (100), 124 (10), 119 (18), 107 (22), 105 (10), 93 (33), 92 (46), 91 (22), 81 (12), 80 (29), 79 (45), 77 (16), 67 (25), 66 (14), 53 (7), 41 (14), 39 (12), 28 (10), 27 (7).

*Herstellung von 2-Chloradamantan (20)*[3]. a) *Aus Adamantan-2-ol (15).* Eine Lösung von 12 mg (0,079 mmol) **15** in 2 ml Äther wurde bei 0° mit 48 mg (0,23 mmol) PCl<sub>5</sub> versetzt und 45 Min. bei RT. gerührt. Übliches Aufarbeiten und Kugelrohrdestillation bei 60°/0,01 Torr lieferten 8 mg (60%) **20**. – IR. (CCl<sub>4</sub>): 1450s, 1350w, 1300w, 1287m, 1227w, 1197m, 958m, 898m. – <sup>1</sup>H-NMR.: vgl. [7].

b) *Aus isomeren Chloriden.* Im Bombenrohr wurden 30 mg Chloridgemisch aus der Reaktion von **11** mit SOCl<sub>2</sub> (vgl. Tab. 1, Versuch 1) mit 30 mg AlCl<sub>3</sub> in 10 ml Chloroform 2 Std. auf 120° erwärmt.

Waschen mit Wasser, Eindampfen der Lösung unter reduziertem Druck und GC.-Analyse (10% FFAP, 200°) ergaben einen Umsatz von ca. 80% und mehrere Produkte, darunter ein Hauptprodukt (ca. 70%), welches mittels GC. isoliert und als **20** identifiziert wurde.

*Umsetzung des Alkohols 13 mit SOCl<sub>2</sub>.* Bei -10° wurden 52 mg (0,342 mmol) **13** mit 1 ml SOCl<sub>2</sub> versetzt und 16 Std. bei RT. stehengelassen. Übliches Aufarbeiten lieferte 55 mg (96%) (91:9)-Gemisch von Chloriden und Kohlenwasserstoffen (vorwiegend **8**[1][5]). Dieses Mengenverhältnis wurde sowohl mit GC. (5% NPGS, 178°) wie auch aus dem <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum ermittelt. Die Zusammensetzung der Chloride untereinander wurde mit GC. (Ucon HB 5100, 20 m, vgl. Tab. 1, Versuch 3) bestimmt.

Zwei weitere analoge Versuche bei 40 bzw. 0° lieferten dieselben Chloridgemische und Anteile an Kohlenwasserstoffen C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>.

*Umsetzung des Alkohols 11 mit PCl<sub>5</sub>.* Eine Lösung von 202 mg (1,33 mmol) **11** in 12 ml trockenem Äther wurde bei RT. mit 810 mg (3,88 mmol) PCl<sub>5</sub> versetzt und 2 Std. gerührt. Nach üblichem Aufarbeiten wurde die Zusammensetzung des Gemischs mittels GC. ermittelt (Ucon HB 5100, 20 m, oder VM III/II Plur 64, 20 m; vgl. Tab. 1, Versuch 4). Der Kohlenwasserstoff **6** [4] wurde von den Chloriden abgetrennt (5% NPGS, 172°) und bei 80°/40 Torr sublimiert. Es wurden 75,5 mg (42,5%) **6** sowie 77,5 mg (34,5%) Chloride C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>Cl isoliert.

Bei verschiedenen Temp. wurde **11** auf analoge Art umgesetzt (vgl. Tab. 3 und Fussnote 9).

Tabelle 3

<b>11</b> [mg]	Temp. [°C]	Dauer [Std.]	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> Cl <sup>a)</sup> [%]	<b>6</b> <sup>a)</sup> [%]
13	0	6	68	32
56	RT.	1	46	54
18	32	0,5	43	57

a) Integrierte Flächenprozentage im Chromatogramm.

*Reduktion der Chloride C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>Cl mit aktivem Mg* [8] (vgl. Tab. 4). Unter N<sub>2</sub> wurden 20 ml THF über LiAlH<sub>4</sub> in einen trockenen 50-ml-2Halskolben destilliert. Unter Argon wurden 49 mg (2 mmol) Mg-Späne suspendiert, 190 µl (2,2 mmol) Äthylbromid zugefügt und bis zum vollständigen Umsatz von Mg unter Rückfluss gehalten. Nach Zugabe von 410 mg (2,47 mmol) pulverisiertem, trockenem KI und 160 mg (4,1 mmol) Kalium wurde weitere 3 Std. unter gutem Rühren unter Rückfluss gekocht und zu der gebildeten blauschwarzen Suspension das Chlorid(-Gemisch) in wenig THF zugegeben. Nach gutem Rühren bei der entsprechenden Temp. wurde bei RT. langsam ges. Ammoniumsulfat-Lösung zugegropft und ca. 30 Min. gut gerührt. Extraktion mit Pentan, mehrmaliges Waschen mit Wasser, Entfernen des Lösungsmittels durch Destillation über eine Vigreux-Kolonnen und Sublimation/Destillation des Rückstandes im Kugelrohr bei 80°/20 Torr lieferte den (die) Kohlenwasserstoff(e).

Tabelle 4. Reduktion von Chloriden mit aktivem Mg

Reaktanten	Menge [mg]	Reaktions- bedingungen	Ausbeute [%]	Kohlenwasserstoffe
Versuch 2 aus Tabelle 1	250	3 Std., 67° 16 Std., RT.	84	<b>1, 8, 9, 21-23</b> <sup>a)</sup>
Versuch 5 <sup>b)</sup> aus Tabelle 1	75	2 Std., 67° 16 Std., RT.	75	<b>1, 8, 9, 21-23</b> <sup>a)</sup>
<b>16</b>	10	4 Std., 67° 16 Std., RT.	37 <sup>c)</sup>	<b>21</b> (+ Spuren von <b>29</b> )
<b>18</b>	11	4 Std., 67° 16 Std., RT.	45 <sup>c)</sup>	<b>1</b>

a) Zusammensetzung (vgl. Tab. 1) mittels GC. (VM III/II Plur 64, 20 m) bestimmt. b) Mittels GC. von **6** abgetrennt. c) Mittel präp. GC. (5% NPGS, 105°) isoliert.

*Solvolyse von 5endo-Chlorprotoadamantan (16) mit AgOAc in Essigsäure.* Ein Gemisch von 6 mg (0,035 mmol) **16**, 2 ml Essigsäure und 13 mg (0,079 mmol) AgOAc wurde 2 Std. bei 100° gerührt. Nach dem Erkalten wurde in Äther aufgenommen, mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>- und NaCl-Lösung gewaschen und durch Destillation über eine Vigreux-Kolonnen auf ca. 3-5 ml eingengt. GC.-Analyse (PG, 20 m, oder Ucon HB 5110, 20 m) lieferte die Zusammensetzung des Estergemischs (vgl. Tab. 1, Versuch 6). Die Aufschlüsselung des Chromatogramms erfolgte durch direkten Vergleich mit authentischen Proben. Im weiteren wurden bei einem Umsatz von 80%, neben Kohlenwasserstoffen C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> vier verschiedene Chloride - insbesondere auch **18** - mit GC. nachgewiesen.

*Solvolyse von 9-Chlortricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decan (18) mit AgOAc in Essigsäure.* Wie **16** wurden 6 mg (0,035 mmol) **18** solvolysiert. Die GC.-Analyse zeigte bei einem Umsatz von ca. 95% vier verschiedene Chloride, Kohlenwasserstoffe und ein Gemisch von Estern (s. Tab. 1, Versuch 7).

*Solvolyse von Gemischen 16/18.* a) **16/18** = 11:9, *Überschuss an AgOAc.* Ein Gemisch von 60 mg (0,35 mmol) **16/18**, 3,5 ml Essigsäure und 110 mg (0,66 mmol) AgOAc wurde 3 Std. bei 90° sowie 30 Min. bei 118° gerührt. Übliches Aufarbeiten und Chromatographie an 8 g Kieselgel in Pentan/Äther 6:1 lieferte neben ca. 1 mg kristallinen Kohlenwasserstoffen 50 mg (73%) Estergemisch als farbloses Öl. - <sup>1</sup>H-NMR.: Ester **27** [5] zu ca. 8% im Gemisch vorhanden.

b) **16/18** = 11:9, *Unterschuss an AgOAc.* In 4 ml Essigsäure wurden 132 mg (0,78 mmol) **16/18** mit 66 mg (0,39 mmol) AgOAc 105 Min. bei 118° gerührt. Übliches Aufarbeiten und Chromatographie an 10 g Kieselgel in Pentan/Äther 12:1 lieferten 67 mg (51%) Gemisch von Kohlenwasserstoffen C<sub>10</sub>H<sub>14</sub><sup>12</sup> und Reaktanten im Verhältnis 1:9 (mit <sup>1</sup>H-NMR. bestimmt, wobei **16/18** ca. 3:1) sowie 75 mg Estergemisch gleicher Zusammensetzung (GC.) wie bei den Solvolysen von reinem **16** bzw. **18** (vgl. Tab. 1, Versuche 6 und 7). - <sup>1</sup>H-NMR.: identisch mit demjenigen unter a).

c) **16/18** = 3:1, *Überschuss an AgOAc.* In 4 ml Essigsäure wurden 26 mg (0,153 mmol) **16/18** (3:1, aus Solvolyse b)) mit 26 g (0,156 mmol) AgOAc 105 Min. bei 118° gerührt. Übliches Aufarbeiten und Chromatographie an 8 g Kieselgel in Pentan/Äther 12:1 lieferten 4 mg (20%) Kohlenwasserstoffe C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> sowie 21 mg (71%) Estergemisch gleicher Zusammensetzung wie unter b) (aus <sup>1</sup>H-NMR. und GC. (Ucon HB 5100, 20 m)).

*5endo-Acetoxyprotoadamantan (24) durch Acetylierung von Alkohol 11:* IR.: 1732s, 1460m, 1443m, 1380w, 1376s, 1350w, 1327w, 1243s, 1210s, 1118s, 1092m, 1068m, 1052m, 1037m, 1027s, 968m, 948m, 940w, 925w, 828m, 843w, 663w. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,2-2,5 (m, 14 H); 1,99 (s, CH<sub>3</sub>COO); 5,01 (t, J<sub>4exo,5exo</sub> = J<sub>5exo,6</sub> = 8, w<sub>1/2</sub> je ≈ 3, Hexo-C(5)).

*9-Acetoxytricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decan (26) durch Acetylierung von Alkohol 13:* <sup>1</sup>H-NMR.: 1,1-2,7 (m, 14 H); 1,93 (s, CH<sub>3</sub>COO); 4,97 (t × d, J<sub>9,10</sub> = J<sub>9,10'</sub> = 7, J<sub>1,9</sub> = 3, H-C(9)).

*Solvolysen der Chloride 16 und 18-20 mit AgOAc in Essigsäure und nachfolgende Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub>.* a) *Versuche 8 und 9* (s. Tab. 1). Mit 6 mg **16** bzw. **18**, nach 3 Std. bei 110° totaler Umsatz; Umsetzung des Rohgemisches mit LiAlH<sub>4</sub>.

b) *Vorgehen zur Isolierung der Alkohole.* Wie oben beschrieben wurden 4,97 g (32,7 mmol) Alkohol **11** mit 40 ml SOCl<sub>2</sub> versetzt, 30 Min. bei RT. und 4 Std. bei 55° gerührt und wie üblich aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde in 250 ml Essigsäure mit 6,7 g (60 mmol) AgOAc 3 Std. bei 110° gerührt. Nach Erkalten wurde durch *Celite* filtriert, in Äther aufgenommen, mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>- und NaCl-Lösung gewaschen und die Lösung durch Destillation über eine Vigreux-Kolonnen weitgehend eingengt. Eine kleine Probe wurde an Kieselgel in Pentan/Äther 6:1 chromatographiert. Neben einer Kohlenwasserstoff-Fraktion (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>, s. weiter unten) wurde als einheitliche Fraktion ein Estergemisch erhalten (<sup>1</sup>H-NMR.: unter anderem ca. 18% Ester **27** [5]). Das gesamte Rohprodukt in 30 ml Äther wurde unter Kühlung in Eiswasser zu einer Lösung von 5 g (131 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 400 ml Äther getropft. Nach 4 Std. Kochen unter Rückfluss erfolgte übliches Aufarbeiten mit *Celite* und Ammoniumsulfat-Lösung. Entfernung des Lösungsmittels über eine Vigreux-Kolonnen und Chromatographie an 270 g Kieselgel in Pentan/Äther 1:1 lieferten 740 mg (17%) Kohlenwasserstoffe C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> sowie 3 Fraktionen zu 975, 650 und 1483 mg (total 62,5%) von Alkoholgemischen unterschiedlicher Zusammensetzung.

*Analyse der Kohlenwasserstoffe.* Präp. GC. (10% SE 30, 125°) der Kohlenwasserstoff-Fraktion lieferte **9** [5], **8** [1] [5]<sup>13</sup>) und **6** [4] im Verhältnis 3:14:3. Alle drei Verbindungen wurden bei 80°/40 Torr sublimiert.

<sup>12</sup>) Mittels präp. GC. (5% NPGS, 170°) konnten ca. 3 mg **8** von den Chloriden **16** und **18** (28 mg) abgetrennt werden.

<sup>13</sup>) Zu ca. 10% mit Protoadamant-4-en (**29**) [11] verunreinigt (aus <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum).

*Isolierung der Alkohole 11* [6], **13** [1], **14** [5] und **15** [3]<sup>14</sup>) (*Ausbeuten bzgl. 11*). Protoadamantan-5-endo-ol (**11**), der Hauptbestandteil der Fraktion 1, wurde aus dieser durch Umkristallisieren aus Pentan bei  $-10^\circ$  und nachfolgendem Sublimieren bei  $70^\circ/0,01$  Torr gewonnen: 675 mg (13,6%) **11**.

*Tricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decan-9-ol (13)* wurde aus der 3. Fraktion, die - nach DC.-Vergleich - ebenfalls den Alkohol **12** enthielt, wie folgt isoliert: Die ganze Fraktion 3 wurde in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 4,0 g Pyridiniumchlorchromat 1 Std. oxydiert. Übliches Aufarbeiten lieferte ein nach DC. einheitliches Keton-gemisch, das in 100 ml Äther mit 1,2 g  $\text{LiAlH}_4$  4 Std. unter Rückfluss gehalten wurde. Aufarbeiten und Chromatographie an 100 g Kieselgel in Pentan/Äther 1:1 lieferten 125 mg (0,82 mmol, 2,5%) **11** sowie 690 mg (4,54 mmol, 13,9%) **13**, der 3mal aus Hexan umkristallisiert wurde. Eine Probe davon wurde bei  $80^\circ/0,01$  Torr sublimiert, Smp.  $220-21^\circ$ . - IR.: 3620m, 3480-3350w br., 1453s, 1332w, 1305w, 1246w, 1193w, 1125w, 1076w, 1047m, 1032s, 1000s, 982w, 938m. -  $^1\text{H-NMR.}$ : 1,2-2,7 (m, 14 H); 1,42 (m,  $w_{1/2} \approx 4$ , HO-C(9)); 4,03 ( $t \times d$ ,  $J_{9,10} = J_{9,10'} = 7$ ,  $J_{1,9} = 2$ , H-C(9)). - MS. (A): 152 (14,  $M^+$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ ), 135 (13), 134 (100), 123 (7), 121 (11), 119 (28), 108 (23), 107 (11), 106 (22), 105 (30), 95 (12), 93 (38), 92 (52), 91 (39), 81 (32), 80 (44), 79 (83), 78 (20), 77 (32), 70 (23), 67 (62), 66 (36), 65 (15), 57 (23), 55 (21), 43 (13), 41 (58), 39 (48), 29 (19), 27 (27).

*Tricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]decan-3-exo-ol (14) und Adamantan-2-ol (15)* wurden aus der mittleren Alkoholfraktion wie folgt isoliert: Mehrmaliges Umkristallisieren aus Hexan bei RT. lieferte **15**, das durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert wurde. - Aus der Mutterlauge wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Pentan bei  $-40$  bis  $-50^\circ$  **14** isoliert (ca. 40 mg) und bei  $80^\circ/0,01$  Torr sublimiert, Smp.  $152^\circ$ . - IR.: 3625m, 3490-3340w br., 1462m, 1453s, 1150w, 1100w, 1073s, 1052m, 993s, 967w, 938w, 910m, 840w. -  $^1\text{H-NMR.}$ : 0,89 (d,  $J = 12$ ,  $w_{1/2}$  je  $\approx 5$ , 1 H); 1,2-2,5 (m, 13 H); 1,42 (m,  $w_{1/2} \approx 5$ , HOexo-C(3)); 3,62 ( $t \times d$ ,  $J_{2exo,3endo} = J_{3endo,4} = 6$ ,  $J_{2endo,3endo} = 3,5$  Hendo-C(3)). - MS. (A): 152 (5,  $M^+$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ ), 134 (100), 119 (23), 108 (16), 106 (18), 105 (22), 95 (12), 93 (36), 92 (64), 91 (36), 81 (24), 80 (46), 79 (79), 77 (29), 70 (19), 67 (60), 57 (15), 55 (24), 53 (20), 51 (10), 43 (15), 41 (50), 39 (38).

*Herstellung von Tricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decan-9-on (5)* [1]. Eine Lösung von 150 mg (0,987 mmol) **13** in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde mit 620 mg Pyridiniumchlorchromat 1 Std. bei RT. gerührt. Übliches Aufarbeiten und Sublimieren ( $110^\circ/12$  Torr) des Rohproduktes lieferte 131 mg (89%) **5**, Smp.  $196-97^\circ$ . - IR.: 3370w, 1690s, 1453m, 1408w, 1353w, 1333m, 1310w, 1253m, 1192w, 1175w, 1155w, 1063m, 1030w, 1014w, 963w, 900m, 846w. -  $^1\text{H-NMR.}$ : 1,50 und 1,70 (2 d,  $J_{gem}$  je 13,  $w_{1/2}$  je  $\approx 2$ , Hendo-C(2), Hendo-C(4), Hendo-C(6) und Hendo-C(8)); 1,7-2,4 (m, Hexo-C(2), Hexo-C(4), H-C(5), Hexo-C(6) und Hexo-C(8)); 2,50 (d,  $J_{5,10} = 4$ , 2 H-C(10)); 2,6-3,0 (m, H-C(1), H-C(3) und H-C(7)). -  $^{13}\text{C-NMR.}$ : 34,21 (d, C(5)); 39,75 und 43,51 (2 t, C(2) und C(8) sowie C(4) und C(6)); 41,59 (d, C(3) und C(7)); 48,52 (t, C(10)); 54,30 (d, C(1)); 217,12 (s, C(9)). - MS. (A): 150 (100,  $M^+$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ ), 132 (8), 121 (27), 108 (39), 107 (96), 106 (75), 105 (13), 95 (44), 94 (26), 93 (26), 91 (21), 81 (59), 80 (49), 79 (71), 77 (21), 68 (20), 67 (58), 66 (33), 55 (12), 53 (19), 41 (32), 39 (28), 27 (16).

*9-Methansulfonyloxytricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decan (30)*. Eine Lösung von 33 mg (0,217 mmol) **13** in 2 ml Pyridin wurde bei  $0^\circ$  mit 59 mg (0,51 mmol) Methansulfonylchlorid versetzt und 4 Tage bei RT. stehengelassen. Zugabe von Äther, waschen mit verd. HCl-Lösung und Entfernung des Lösungsmittels im Wasserstrahlpumpenvakuum lieferten 49,5 mg (98%) **30**, Smp.  $67-68^\circ$ . - IR.: 1458m, 1420w, 1370s, 1347s, 1180s, 1063w, 1042w, 973m, 955m, 920s, 847w. -  $^1\text{H-NMR.}$ : 1,1-2,7 (m, 14 H); 2,94 (s,  $\text{CH}_3\text{SO}_3$ ); 4,98 ( $t \times d$ ,  $J_{9,10} = J_{9,10'} = 7$ ,  $J_{1,9} = 3,5$ , H-C(9)). - MS. (A): 230 ( $M^+$ ,  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}$ , nicht sichtbar), 168 (5), 135 (23), 134 (70), 119 (14), 105 (14), 92 (58), 91 (28), 80 (21), 79 (35), 78 (13), 77 (14), 67 (17), 41 (15), 39 (10), 32 (22), 28 (100).

*Tricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]dec-9-en (8)* [1] aus **30**. Eine Lösung von 37 mg (0,16 mmol) **30** in 2,5 ml abs. DMSO wurde über Nacht mit 150 mg frisch sublimiertem Kalium-*t*-butylat bei RT. gerührt. Dann wurde in Pentan aufgenommen, 3mal mit Wasser gewaschen, das Lösungsmittel über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert und der Rückstand im Kugelrohr bei  $85^\circ/25$  Torr sublimiert: 7 mg (32%) **8** vom Smp.  $152^\circ$ . - IR.: 3015m, 1640w, 1448s, 1322w, 1306w, 1194w, 1030s, 955w, 948w, 695s. -  $^1\text{H-NMR.}$ : 1,53 (d,  $J_{gem} = 11,5$ , Hendo-C(2), Hendo-C(4), Hendo-C(6) und Hendo-C(8)); 1,76 ( $d \times d \times d$ ,  $J_{gem} = 11,5$ ,  $J_{2,3exo}$  bzw.  $J_{3,4exo}$  bzw.  $J_{6exo,7}$  bzw.  $J_{7,8exo} = 7,5$ ,  $J_{1,2exo}$  bzw.  $J_{4exo,5}$  bzw.  $J_{5,6exo}$  bzw.  $J_{1,8exo} = 5,5$ , Hexo-C(2), Hexo-C(4), Hexo-C(6) und Hexo-C(8)); 2,42 (m,  $w_{1/2} \approx 15$ , H-C(1) und H-C(5)); 2,86 (m,  $w_{1/2} \approx 16$ , H-C(3) und H-C(7)); 5,93 ( $AA'$  von  $AA'XX'$ , H-C(9) und H-C(10)). -  $^{13}\text{C-NMR.}$ : 39,06 und 43,29 (2 d, C(1), C(3), C(5) und C(7)); 42,98 (t, C(2), C(4), C(6) und C(8)); 136,91

<sup>14</sup>) Alkohol **12**, in der 3. Fraktion vorhanden, wurde im Trennverfahren durch Oxydation/Reduktion in den endo-Alkohol **11** übergeführt.



(*d*, C(9) und C(10)). - MS. (A): 143 (51,  $M^+$ ,  $C_{10}H_{14}$ ), 119 (31), 106 (20), 105 (26), 93 (40), 92 (100), 91 (98), 80 (49), 79 (77), 78 (33), 77 (59), 76 (50), 66 (26), 65 (24), 53 (14), 51 (20), 41 (32), 39 (50), 27 (22).

*Herstellung von Tricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decan (1)* [1]. a) *Aus 5*. Eine Lösung von 80 mg (0,534 mol) **5** in 6 ml Diäthylenglycol und 1,5 ml Hydrazinhydrat wurde mit 1,7 g pulverisiertem KOH versetzt und im *Hieckmann*-Kolben 45 Min. bei 110° gehalten, wobei die Manchette gekühlt wurde. Bei langsamer Erhöhung der Temp. destillierte Wasser über und bei 165° begann unter  $N_2$ -Entwicklung das Produkt zu sublimieren. Nach 1 Std. bei 200° wurde abgekühlt, Sublimat, Destillat und Rückstand in Pentan aufgenommen, mehrmals mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel über eine *Vigreux*-Kolonne entfernt. Der Rückstand wurde im Kugelrohr 2mal sublimiert (70°/12 Torr) und lieferte 49 mg (67%) **1**, Smp. 191-93°. - IR. (CCl<sub>4</sub>): 1453s, 1365w, 1330w, 1315w, 1170w, 1013w, 982w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,31 (*d*,  $J_{gem} = 13$ , Hendo-C(2), Hendo-C(4), Hendo-C(6) und Hendo-C(8)); 1,4-2,1 (*m*, 8 H); 2,17 (*m*,  $w_{1/2} \approx 14$ , H-C(1) und H-C(5)); 2,49 (*m*,  $w_{1/2} \approx 16$ , H-C(3) und H-C(7)). - <sup>13</sup>C-NMR.: 30,42 (*t*, C(9) und C(10)); 36,96 und 41,68 (*2d*, C(1) und C(5) sowie C(3) und C(7)); 42,37 (*t*, C(2), C(4), C(6) und C(8)). - MS. (A): 136 (84,  $M^+$ ,  $C_{10}H_{16}$ ), 121 (45), 108 (21), 107 (39), 95 (54), 94 (92), 93 (66), 81 (33), 80 (65), 79 (74), 67 (54), 41 (42), 39 (39), 28 (100), 27 (17).

b) *Aus 8*. Eine Lösung von 50 mg (0,373 mmol) **8** in 3 ml Essigester wurde mit 60 mg 5proz. Pd/C 17 Std. unter  $H_2$  gerührt. Filtration durch wenig Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittel bei -8°/12 Torr und Sublimation des Rückstandes (70°/12 Torr) im Kugelrohr lieferten 38,7 mg (76%) **1**.

c) *Aus Chlorid 18*. Vgl. *Tabelle 4*.

Für die Aufnahmen von NMR.-Spektren danken wir Frl. *B. Brandenburg* sowie Herrn *K. Hiltbrunner* (Leitung Prof. *J. F. M. Oth*) und für die Aufnahme von Massenspektren Frau *L. Golgowski* (Leitung Prof. *J. Seibl*).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *Z. Majerski, S. Djigās & V. Vinkovič*, *J. Org. Chem.* **44**, 4064 (1979).
- [2] a) *H. Duddeck & H. Klein*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1917; *idem*, *Tetrahedron* **33**, 1971 (1977); b) *G. Mehta, P. Gosh, B. Chaudhuri, V. K. Singh, R. Usha, K. I. Varughese & K. Venkatesan*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4109; c) *R. Greenhouse, W. T. Borden, K. Hirotsu & J. Clardy*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1664 (1977).
- [3] a) *H. W. Whitlock, jr. & M. W. Siefken*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4929 (1968); b) *E. M. Engler, M. Fărcașiu, A. Sevin, J. M. Cense & P. v. R. Schleyer*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5769 (1973); c) *R. C. Fort, jr.*, 'Adamantanes. The Chemistry of Diamond Molecules', *M. Dekker, Inc., New York, N.Y.* 1976.
- [4] *D. Skare & Z. Majerski*, *Chem. Commun.* **1974**, 1000.
- [5] *F. J. Jäggi, P. Buchs & C. Ganter*, *Helv.* **63**, 872 (1980).
- [6] *J. Boyd & K. H. Overton*, *J. Chem. Soc. Perkin I* **1972**, 2533.
- [7] *F. W. van Deursen & P. K. Korver*, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3923.
- [8] *R. D. Riecke & S. E. Bales*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1775 (1974).
- [9] a) *B. R. Vogt*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1575; b) *C. A. Cupas, W. Schumann & W. E. Heyd*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3237 (1970).
- [10] *Z. Majerski & J. Janjatovič*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3977.
- [11] a) *M. L. Sinnott, H. J. Storesund & M. C. Whiting*, *Chem. Commun.* **1969**, 1000; b) *C. A. Cupas, W. Schumann & W. E. Heyd*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3237 (1970); c) *R. M. Black & G. B. Gill*, *Chem. Commun.* **1970**, 972; d) *J. Boyd & K. H. Overton*, *ibid.* **1971**, 211; *B. D. Cuddy, D. Grant & M. A. McKervey*, *J. Chem. Soc.* **1971**, 3173.