

VERBINDUNGEN MIT ADAMANTANSTRUKTUR DURCH RINGSCHLUSS-
REAKTIONEN MIT N,N-DIBROM-P-TOLUOLSULFONAMID

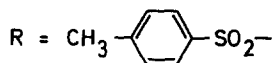
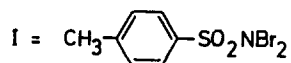
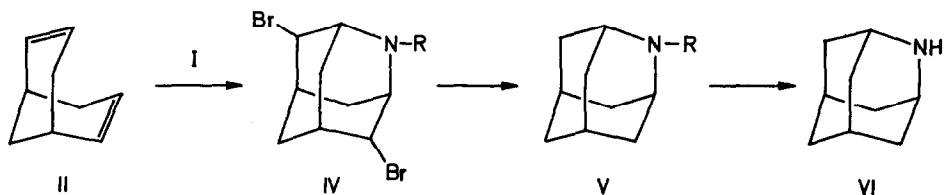
Hermann Stetter und Klaus Heckel

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

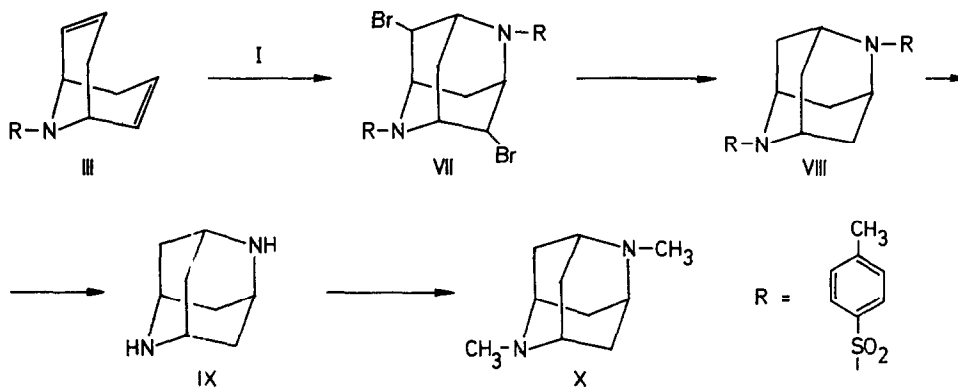
(Received in Germany 22 March 1972; received in UK for publication 30 March 1972)

In einer früheren Veröffentlichung dieser Reihe¹⁾ konnte gezeigt werden, daß sich N,N-Dibrom-p-toluolsulfonamid (I) unter Ringschluß an cis,cis-Cyclooctadien-(1.5) oder an 9-Oxabicyclo[3.3.1]nonadien-(2.6) unter Ausbildung des entsprechenden bi- bzw. tricyclischen Systems addiert.

In der Anwendung dieser Reaktion auf Bicyclo[3.3.1]nonadien-(2.6) (II)^{2, 3)} bzw. auf N-Tosyl-9-azabicyclo[3.3.1]nonadien-(2.6)¹⁾ (III) eröffnete sich uns ein einfacher Zugang zum bekannten 2-Azaadamantan (VI)⁴⁾ und zum noch unbekanntem 2.6-Diazaadamantan (IX).



II lieferte bei der Umsetzung mit I in Chloroform bei tiefen Temperaturen in 33-prozentiger Ausbeute N-Tosyl-4.8-dibrom-2-azaadamantan (IV) (Schmp.: 135 - 137 °C). Die Substitution der Bromatome in IV erfolgte mit Wasserstoff in äthanolischer Natronlauge mit Raney-Nickel als Katalysator. Erhalten wurde in 80-prozentiger Ausbeute N-Tosyl-2-azaadamantan (V)⁴⁾ (Schmp.: 105 - 107 °C), aus dem mit Natrium in flüssigem Ammoniak 2-Azaadamantan (VI) (Schmp.: 262 - 265 °C)⁴⁾ in 75-prozentiger Ausbeute zugänglich war.



N,N'-Ditosyl-4.8-dibrom-2.6-diazaadamantan (VII) wurde durch Umsetzung von III mit I in Chloroform bei tiefen Temperaturen hergestellt (Ausbeute: 22 %, Schmp.: 280 - 282 °C). Wie aus dem NMR-Spektrum von VII hervorgeht, handelt es sich um eine sterisch eindeutig verlaufende Reaktion, wobei beide Bromatome zum einen Stickstoffatom trans- und zum anderen Stickstoffatom cisständig sind. In Analogie zur Darstellung der beiden isomeren N-Tosyl-4.8-dibrom-2-aza-6-oxaadaman-tane (vergl. 1) ist auch hier ein ionischer Additionsmechanismus anzunehmen. Die Bromatome in VII ließen sich mit Wasserstoff in äthanolischer Natronlauge mit Raney-Nickel als Katalysator in 82-prozentiger Ausbeute abspalten. Aus dem erhaltenen N,N'-Ditosyl-2.6-diazaadamantan (VIII) (Schmp.: 247 - 249 °C) wurde das 2.6-Diazaadamantan (IX) (Schmp.: 238 °C im geschl. Rohr) mit Natrium in flüssigem Ammoniak in 75-prozentiger Ausbeute in Freiheit gesetzt. (Dihydrochlorid: Schmp.: >400 °C im geschl. Rohr, Dibenzoat: Schmp.: 225 - 227 °C). IX lieferte in einer Leuckart-Wallach-Reaktion⁵⁾ in 94-prozentiger Ausbeute N,N'-Dimethyl-2.6-diazaadamantan (X) (farblose Flüssigkeit, Schmp.: 7 °C; Monohydrat, Schmp.: 62 - 63 °C im geschl. Rohr; Dihydrochlorid, Schmp.: >375 °C im geschl. Rohr).

Literatur:

- 1) H. Stetter und K. Heckel, *THL* 9, 801 (1972)
- 2) H. Stetter und E. F. Schwartz, *Chem. Ber.* 101, 2464 (1968)
- 3) N. W. Awerina und N. S. Sefirow, *Ž. org. Chim.* 5, 1991 (1969)
- 4) H. Stetter, P. Tacke und J. Gärtner, *Chem. Ber.* 97, 3480 (1964)
- 5) F. Möller und K. Schröter in Houben-Weyl, *Meth. der org. Ch.*, Bd. 11/1, 650