

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

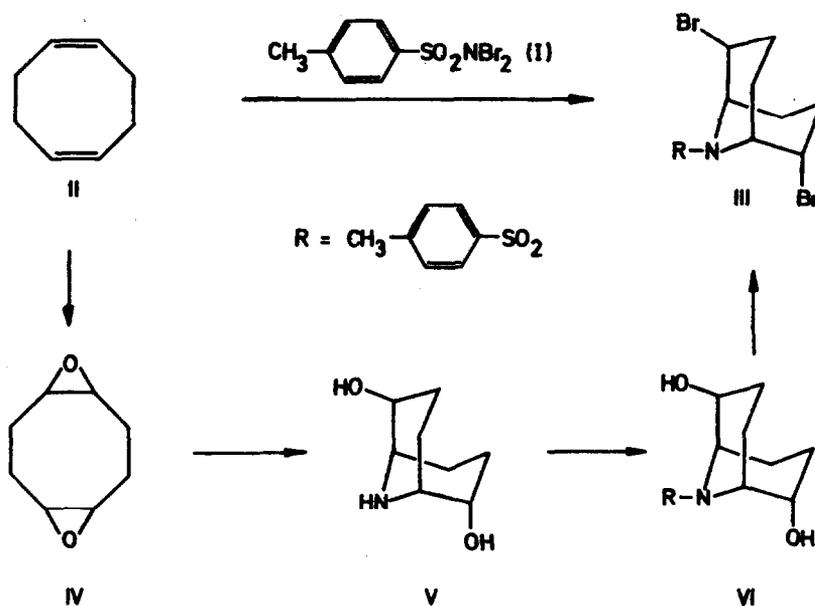
Hermann Stetter und Klaus Heckel

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Received in Germany 14 December 1971; received in UK for publication 27 January 1972)

Dihalogenierte Thiabicyclo[3.3.1]nonane^{1,2)} bzw. Oxathiaadamantane³⁾ wurden durch Addition von Schwefeldichlorid an cis,cis-Cyclooctadien-(1.5) bzw. 9-Oxabicyclo[3.3.1]nonandien-(2.6) erhalten. Wir fanden in N,N-Dibrom-p-toluolsulfonamid (I) ein Reagenz, das in ähnlicher Weise zu den entsprechenden dibromierten Azaverbindungen führte.

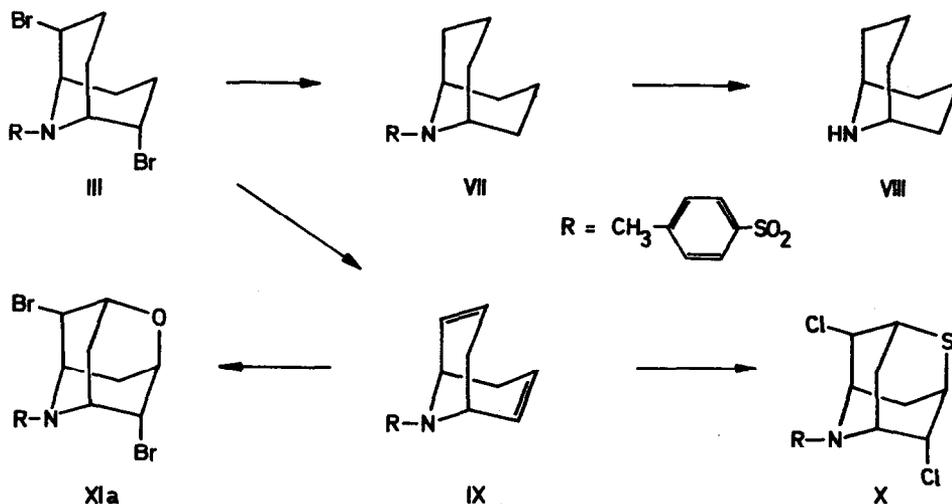
Cis,cis-Cyclooctadien-(1.5) (II) lieferte bei der Umsetzung mit I in Methylencchlorid oder Chloroform bei tiefen Temperaturen in 31-prozentiger Ausbeute N-Tosyl-2.6-dibrom-9-aza-bicyclo[3.3.1]nonan (III) (Schmp. 139 °C).



Zu III gelangt man auch über folgenden Umweg: 5.10-Dioxatricyclo[7.1.0.0^{4.6}]-decan (IV) ist leicht aus II und Peressigsäure zugänglich⁴⁾. Durch Umsetzung von IV mit Ammoniak wurde 2.6-Dihydroxy-9-azabicyclo[3.3.1]nonan (V) (Schmp. 236 - 239 °C) in 45-prozentiger Ausbeute erhalten. Durch Umsetzung von V mit p-Toluolsulfonsäurechlorid in 5-prozentiger Natronlauge und nachfolgendem Austausch der Hydroxylgruppen gegen Brom ist III daraus erhältlich.

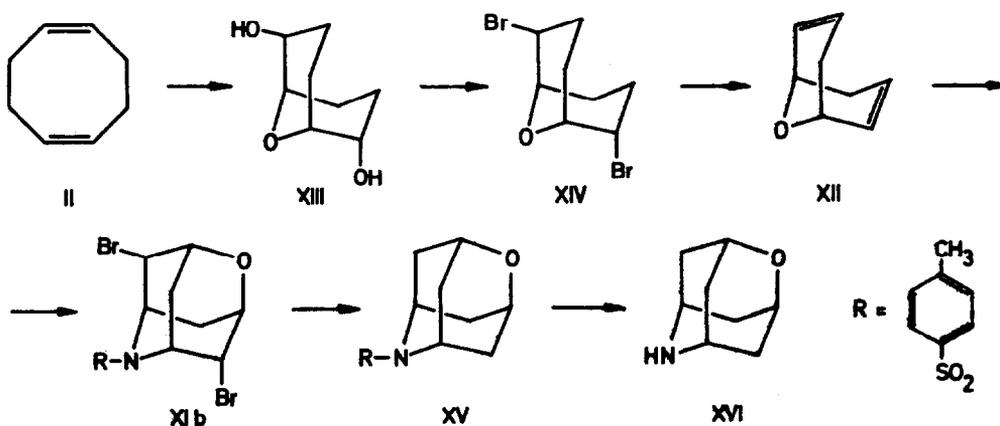
Bei III handelt es sich um eine [3.3.1]bicyclische und nicht um eine [4.2.1]-bicyclische Struktur, wie aus dem NMR-Spektrum hervorgeht. Außerdem gelang die Überführung in den unsubstituierten Kohlenwasserstoff, das Granatanin (VIII). Durch Austausch der Bromatome gegen Wasserstoff mit Raney-Nickel in äthanolischer Natronlauge wurde N-Tosyl-9-aza-bicyclo[3.3.1]nonan (VII) (Schmp. 154 - 156 °C) erhalten, das sich durch Detosylierung in 48-prozentiger phenolischer Bromwasserstoffsäure in VIII überführen ließ. Die Identifizierung erfolgte über das Benzoat⁵⁾ (Schmp. 108 °C) und das N-Nitrosogranatanin⁶⁾ (Schmp. 135 °C).

Die Dehydrobromierung von III mit Chinolin bei 215 °C ergab in 62-prozentiger Ausbeute N-Tosyl-9-azabicyclo[3.3.1]nonadien-(2.6) (IX) (Schmp. 131 - 132 °C). Dieses System wurde erst kürzlich von C. Ganter und R. E. Portmann beschrieben⁷⁾. Addition von Schwefeldichlorid an das Sulfonamid IX lieferte in 55-prozentiger Ausbeute N-Tosyl-4.8-dichlor-2-aza-6-thiaadamantan⁷⁾ (X) (Schmp. 253 - 254 °C). Die Hydroxybromierung von IX mit N-Bromsuccinimid in einem sauren Lösungsmittelgemisch von 70 Teilen Wasser und 30 Teilen Tetrahydrofuran ergab in 53-prozentiger Ausbeute N-Tosyl-4.8-dibrom-2-aza-6-oxaadamantan (XI a) (Schmp. 205 - 206 °C).



Durch Umsetzung des bekannten 9-Oxabicyclo[3.3.1]nonadien-(2.6)³⁾ (XII) mit N,N-Dibrom-p-toluolsulfonamid bei tiefen Temperaturen in Chloroform gelangten wir gleichfalls zum N-Tosyl-4.8-dibrom-2-aza-6-oxadamantan (XI b) (Ausbeute 25 %). Allerdings handelt es sich bei XIb um ein Isomeres von XIa mit dem Schmp. 179 - 181 °C, in dem die beiden Bromatome in 4.8-Stellung ein anderes Äquatorial-achsisal-Verhältnis haben. Sowohl von XIa als auch von XIb gelangt man durch Substitution der beiden Bromatome gegen Wasserstoff zum N-Tosyl-2-aza-6-oxadamantan (XV) (Schmp. 153 - 154 °C).

Für das Dien XII fanden wir eine neue einfache Synthese. Das aus II und Wasserstoffperoxid leicht zugängliche 2.6-Dihydroxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan⁸⁾ (XIII) ließ sich durch azeotrope Destillation mit 48-prozentiger Bromwasserstoffsäure in 40,4-prozentiger Ausbeute in das Gemisch der isomeren 2.6-Dibrom-9-oxabicyclo[3.3.1]nonane (XIV) (Schmp. 75 - 76 °C) überführen. Die Dehydrobromierung mit Äthyldicyclohexylamin ergab aus XIV das Dien XII in 90-prozentiger Ausbeute. Ausgehend von II eröffnet die vorliegende Reaktion einen einfachen Zugang zum 2-Aza-6-oxadamantan (XVI), über das in der Literatur (vergl. 9) keine Daten bekannt sind.



Die Substitution der Bromatome in XI erfolgte ohne Schwierigkeiten mit Wasserstoff in äthanolischer Natronlauge mit Raney-Nickel als Katalysator. Erhalten wurde in 92-prozentiger Ausbeute N-Tosyl-2-aza-6-oxadamantane (XV). Das 2-Aza-6-oxadamantane wurde daraus mit Natrium in flüssigem Ammoniak in Freiheit gesetzt (Ausbeute 65 %, Schmp. 200 °C). Als Derivate wurden das Hydrochlorid (Schmp. > 365 °C) und das Benzoat (Schmp. 159 - 161 °C) hergestellt.

Literatur

- 1) E. J. Corey, E. Block, *J. Org. Chem.* **31**, 1663 (1966)
- 2) E. D. Weil, K. J. Smith, R. J. Gruber, *J. Org. Chem.* **31**, 1669 (1966)
- 3) H. Stetter, H. J. Meissner, W. D. Last, *Chem. Ber.* **101**, 2889 (1968)
- 4) F. C. Frostik, Jr., B. Phillips, *Brit. P.* 793.150 v. 9. April 1958
C. A. 52 P. 18268 e
- 5) G. Ciamician, P. Silber, *Chem. Ber.* **27**, 2852
- 6) E. Jucker, A. J. Lindenmann, *Belg.* 658.016, July 7 (1965)
- 7) C. Ganter, R. E. Portmann, *Helv. Chim. Acta*, **54**, 2069 (1971)
- 8) P. Lafont, G. Vivant, *Fr.* 1.336.187 (Cl. CO7 c) 30. Aug. 1963 Rhone-Poulenc
- 9) C. Ganter, R. E. Portmann, *Chimia* **25**, 246 (1971)