

204. Die Synthese von 1,3-disubstituierten Adamantanen

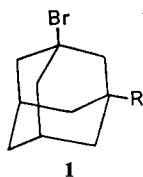
von **Walter Fischer, Cyril A. Grob** und **Hajime Katayama**¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität, 4056 Basel

(21. V. 76)

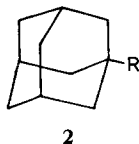
Synthesis of 1,3-Disubstituted Adamantanes. – *Summary.* A series of new 1-substituted 3-bromoadamantanes has been prepared. An improved method for the formation of cyclopropanes from olefins with diazomethane and copper salts is described.

Für eine mechanistische Untersuchung, über welche gesondert berichtet wird [1], wurden die 1-substituierten 3-Bromadamantane **1a–1q** benötigt. Im folgenden wird ihre Herstellung beschrieben.



R =		
a: $(\text{CH}_3)_3\text{C}$	g: $p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$	o: OCH_3
b: $\text{C}=\text{CH}_2$ CH_3	h: $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	p: SH
c: $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	i: $p\text{-HOC}_6\text{H}_4$	q: SCH_3
d: C_6H_5	j: CH_2OH	r: COOH
e: $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	k: CH_2Br	s: COCl
f: $p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$	l: CONH_2	t: $(\text{CH}_3)_2\text{C-OH}$
	m: CH_2NH_2	u: COBr
	n: OH	

3-Brom-1-*t*-butyladamantan (**1a**) wurde in Anlehnung an ein Verfahren von *Schleyer et al.* [2] hergestellt. Diese Autoren setzten 2-(1-Adamantyl)propen (**2a**) [3] nach *Simmons & Smith* [4] mit Methylenjodid und dem Zn/Cu-Paar zu 1-(1-Adamantyl)-1-methylcyclopropan (**2b**) um, das über Platin zu 1-*t*-Butyladamantan (**2c**) hydriert wurde. Bromierung bei 70° lieferte **1a**.



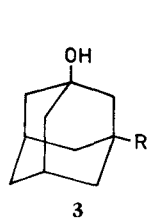
R =		
a: $\text{C}=\text{CH}_2$ CH_3	d: C_6H_5	
b: $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	e: $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	
c: $(\text{CH}_3)_3\text{C}$	f: $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	
	g: $p\text{-HOC}_6\text{H}_4$	

¹⁾ Unter Mitwirkung der Herren *Rolf Biemann* und *Bruno Schaub*.

Mehrere Varianten der obigen Cyclopropan-synthese aus Olefinen [5] ergaben unbefriedigende Ergebnisse. Besser verlief die Reaktion mit Diazomethan in Gegenwart von Kupfersalzen [6]. Als besonders wirksamer Katalysator erwies sich ein Gemisch von Kupfer(I)-bromid und Kupfer(II)-(*p*-toluolsulfonat), besonders wenn gasförmiges Diazomethan allmählich mit N₂ in die Lösung eingeleitet wurde. Diese Methode eignet sich besonders für sterisch gehinderte Olefine wie **2a** sowie für halogenhaltige Olefine wie **1b**, bei welchen die CH₂J₂–Zn/Cu-Methode versagt.

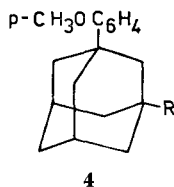
Zur Herstellung der Verbindungen **1b** und **1c** wurde die bekannte 3-Bromadamantan-1-carbonsäure (**1r**) [7] in das Säurechlorid **1s** verwandelt und dieses mit Methyllithium zu 2-(3-Bromadamant-1-yl)-2-propanol (**1t**) umgesetzt. Wasserabspaltung mittels P₂O₅ lieferte das Bromolefin **1b**, das nach der oben beschriebenen Methode zu 1-(3-Bromadamant-1-yl)-1-methylcyclopropan (**1c**) umgesetzt wurde. Die Hydrierung des Dreiringes in **1c** mit Platin erforderte derart energische Bedingungen (70°, 3 Atü), dass neben 3-Brom-1-*t*-butyladamantan (**1a**) ca. 20% 1-*t*-Butyladamantan (**2c**) entstanden.

3-Brom-1-phenyladamantan (**1d**) wird in der Literatur [8], allerdings ohne synthetische Angaben, erwähnt. Die direkte Bromierung des bekannten 1-Phenyladamantans (**2d**) [9] misslang, weil zuerst der Benzolkern unter Bildung des 1-(*o*,*p*-Dibromphenyl)adamantans angegriffen wurde. Hingegen gelang die Hydroxylierung zu 3-Phenyl-1-adamantanol (**3a**) mit Chromylacetat²⁾ in 50% Ausbeute. Mit HBr in Eisessig wurde die Hydroxygruppe in **3a** unter Bildung von 3-Brom-1-phenyladamantan (**1d**) ausgetauscht.



R =

- a: C₆H₅
- b: *p*-CH₃OC₆H₄
- c: OCH₃
- d: SCOCH₃
- e: SH
- f: SCH₃



R =

- a: COOH
- b: OCOCH₃

Die *p*-substituierten 3-Brom-1-phenyladamantane **1e–1g** wurden ausgehend vom bekannten 1-(*p*-Nitrophenyl)adamantan (**2e**) [11] hergestellt. Bromierung führte zu 3-Brom-1-(*p*-nitrophenyl)adamantan (**1e**), welches durch Hydrierung über Palladium in das *p*-Aminoderivat **1f** überging. Weitere Hydrierung in Gegenwart von wässrigem Formaldehyd führte zum N-dimethylierten Derivat **1g**.

Zur Herstellung von 3-Brom-1-(*p*-methoxyphenyl)adamantan (**1h**) schien 1-(*p*-Methoxyphenyl)adamantan (**2f**) geeignet. Diese Verbindung wurde durch Umsetzung von 1-Bromadamantan mit Anisol in Gegenwart von wenig Wasser erhalten. Da die direkte Bromierung von **2f** nicht in Frage kam, wurde die Oxydation mit Chromylacetat versucht. In diesem Fall aber betrug die Ausbeute an 3-(*p*-Methoxyphenyl)-1-adamantanol (**3b**) nur ca. 2%.

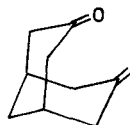
Hingegen führte der folgende Weg zum Ziel. 3-Bromadamantan-1-carbonsäure (**1r**) wurde in Anisol in Gegenwart von AlCl₃ in 75% Ausbeute zu 3-(*p*-Methoxy-

²⁾ Zur Oxydation von Kohlenwasserstoffen mittels Chromylacetat vgl. [10].

phenyl)adamantan-1-carbonsäure (**4a**) umgesetzt. Decarboxylierung mit Bleitetraacetat führte zum Acetat **4b** des 3-(*p*-Methoxyphenyl)-1-adamantanols (**3b**), aus welchem letzteres durch Hydrolyse erhalten wurde. Mit HBr in Eisessig entstand aus **3b** das 3-Brom-1-(*p*-methoxyphenyl)adamantan (**1h**), mit Bortribromid in Methylenchlorid³⁾ wurde gleichzeitig der Äther gespalten unter Bildung von 3-Brom-1-(*p*-hydroxyphenyl)adamantan (**1i**).

(3-Bromadamant-1-yl)methanol (**1j**) wurde durch Reduktion der Säure **1r** mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten. Durch Umsetzung mit 67proz. HBr bei 100° ging es in 3-Brom-1-(brommethyl)adamantan (**1k**) über. Das Ausbleiben einer *Wagner-Meerwein*-Umlagerung bei letzterer Reaktion folgt aus dem NMR.-Spektrum, das ein zwei Protonen entsprechendes Singulett für die CH₂Br-Gruppe bei 3,37 ppm aufweist.

Die Umsetzung der Säure **1r** mit Thionylbromid ergab das Säurebromid **1u**, das mit Ammoniak in 3-Bromadamantan-1-carboxamid (**1l**) überging. Reduktion von **1l** mit LiAlH₄ lieferte (3-Bromadamant-1-yl)methylamin (**1m**), das als Hydrobromid isoliert wurde.



5

Die Hydroxy- und Mercapto-Derivate **1n–1q** wurden aus dem bekannten 3-Methylidenbicyclo[3.3.1]nonan-7-on (**5**) [13]⁴⁾ hergestellt. Mit HBr in Äther wurde **5** augenblicklich zu 3-Brom-1-adamantanol (**1n**) cyclisiert. Mit katalytischen Mengen HBr in Methanol entstand hingegen 3-Methoxy-1-adamantanol (**3c**), das mit Thionylbromid öliges 3-Brom-1-methoxyadamantan (**1o**) lieferte. In Anlehnung an eine Vorschrift von *Stetter* [14] wurde das ungesättigte Keton **5** mit Thioessigsäure zu 3-(Acetylthio)-1-adamantanol (**3d**) cyclisiert [15]. Mit 63proz. wässriger Bromwasserstofflösung ging letzteres direkt in 3-Brom-1-adamantanthiol (**1p**) über. Mit 1*N* NaOH wurde **3d** zu 3-Mercapto-1-adamantanol (**3e**) hydrolysiert, dessen Natriumsalz mit Methyljodid 3-Methylthio-1-adamantanol (**3f**) lieferte. Durch Behandlung mit 63proz. Bromwasserstoffsäure bei 25° ging **3f** in 3-Brom-1-(methylthio)-adamantan (**1q**) über.

Diese Arbeit wurde durch den *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Gesuch Nr. 2.164.74) unterstützt.

Experimenteller Teil

Die Smp. wurden auf dem *Kofler*-Block bestimmt und sind korrigiert; Fehlergrenze unterhalb 200° ca. ±1°, darüber ±2°. Die Smp. flüchtiger Substanzen wurden in zugeschmolzenen Kapillarrohren auf einem Smp.-Apparat nach *Tolloli* ausgeführt; sie sind ebenfalls korrigiert.

Die IR.-Spektren (Absorptionsmaxima in cm⁻¹) wurden auf einem *Beckmann*-IR-8-Spektrophotometer, die NMR.-Spektren mit einem *Varian*-A-60-Spektrometer aufgenommen. Die che-

³⁾ Zur Bildung von Bromiden bei der Ätherspaltung vgl. [12].

⁴⁾ Eine ausführlichere Vorschrift zur Herstellung dieser Verbindung befindet sich im exper. Teil.

mischen Verschiebungen δ (in ppm) beziehen sich auf Tetramethylsilan ($\delta = 0$) als internen Standard. Es bedeuten: *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett, *m* = Multiplett, br. = breites Signal, *J* = Kopplungskonstante (in Hz).

Andere Abkürzungen: RT. = Raumtemperatur, RV. = Rotationsverdampfer.

1-(1-Adamantyl)-1-methylcyclopropan (2b). Zu 12 g KOH, 50 ml Wasser und 50 ml Diäthylenglycol-monoäthyläther (DGM) in einem Sulfierkolben mit Magnetrührer wurde langsam eine Lösung von 100 g *N*-Methyl-*N*-nitroso-*p*-toluolsulfonamid (*Fluka*) in 200 ml DGM bei 40° getropft. Das gebildete Diazomethan wurde mit einem langsamen N₂-Strom ausgetrieben, über KOH-Perlen getrocknet und direkt in das magnetisch gerührte Reaktionsgemisch bei 0° eingeleitet. Dieses bestand aus 4,5 g (25,5 mmol) 2-(1-Adamantyl)propen (**2a**) [3], 2 g Kupfer(I)bromid, 0,2 g Kupfer(II)(*p*-toluolsulfonat) · 2H₂O und 1–2 ml trockenem Dimethoxyäthan und färbte sich beim Einleiten schwarz. Diazomethan wurde unter Ersatz des verdampften Dimethoxyäthans so lange eingeleitet, bis das Olefin **2a** praktisch verbraucht war, was gas-chromatographisch kontrolliert wurde. Insgesamt wurden 400 g (1,86 mol) *N*-Methyl-*N*-nitroso-*p*-toluolsulfonamid benötigt. Das Gemisch wurde in 50 ml Pentan aufgenommen, filtriert, das Filtrat 2mal mit 50 ml Wasser geschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Destillation bei 65–70°/0,005 Torr ergab 4,5 g (93%) **2b**. Aus Methanol und nach der Sublimation Smp. 63–65° ([2]: Ausbeute 62%, Smp. 60–62°). – IR. (CCl₄): 3080, 3005 (Cyclopropyl). – NMR. (CCl₄): 0,18 (*t*, *J* = 4, 2H) und 0,68 (*t*, *J* = 4, 2H) (4H des Cyclopropyl); 1,17 (*s*, 3H, CH₃); 1,68 (*m*, 6H, CH₂); 1,86 (*m*, 6H, CH₂); 2,15 (*m*, 3H, CH).

C₁₄H₂₂ (190,330) Ber. C 88,35 H 11,65% Gef. C 88,21 H 11,85%

Kupfer(II)(p-toluolsulfonat). 1,5 g (9,4 mmol) wasserfreies Kupfersulfat, oder die entsprechende Menge des Pentahydrats, wurden in 10 ml Wasser gelöst, mit 7 ml (14 mmol) 2*N* Natriumcarbonatlösung versetzt und das ausgefallene basische Kupfercarbonat abfiltriert. Der Niederschlag wurde im Hochvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet, in 50 ml abs. Acetonitril aufgeschlämmt und unter Rühren mit 1,8 g (9,5 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure · H₂O in Acetonitril versetzt. (Die Lösung reagierte dann sauer.) Nach 30 Min. Rühren wurde der Niederschlag abfiltriert und aus Acetonitril kristallisiert. Nach 12 Std. Trocknen bei 140°/0,005 Torr wurden 2,1 g (55%) eines nahezu farblosen Salzes erhalten, das an der Luft spontan zwei Molekel Wasser aufnahm unter Bildung eines grünen Dihydrats vom Zersetzungspunkt 330–360°.

C₁₄H₁₄CuO₆S₂ · 2H₂O (441,98) Ber. C 38,10 H 4,10% Gef. C 38,20 H 4,07%

1-t-Butyladamantan (2c). Ein Gemisch von 2,4 g (12,6 mmol) **2b**, 40 mg PtO₂ und 30 ml Eisessig wurden nach [2] 3 Tage bei 60° und 4 Atm. im *Parr*-Apparat hydriert. Das Gemisch wurde heiss filtriert, in der Hitze mit Wasser bis zur leichten Trübung versetzt und langsam auf 0° gekühlt. Die ausgefallenen hexagonalen Blättchen wurden abfiltriert und bei 14 Torr über Phosphorpentoxid getrocknet. Sublimation bei 70°/0,005 Torr ergab 2,2 g (91%) **2c**, Smp. 111–113° ([2]: 112–113°). – NMR. (CCl₄): 0,81 (*s*, 9H, C(CH₃)₃); 1,62 (*m*, 12H, CH₂); 1,96 (br. *m*, 3H, CH).

C₁₄H₂₄ (192,346) Ber. C 87,42 H 12,58% Gef. C 87,30 H 12,44%

3-Brom-1-t-butyladamantan (1a). 1 g (5,2 mmol) **2c** und 10 ml (31,2 g, 195 mmol) Brom wurden innert 2 Std. auf 70° erwärmt und 1 Std. bei 70° gehalten. Das Gemisch wurde nach dem Abkühlen in 30 ml CCl₄ aufgenommen und mit wässriger NaHSO₃-Lösung entfärbt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase 2mal mit 20 ml CCl₄ extrahiert. Die Extrakte wurden mit wenig KHCO₃-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Destillation im Kugelrohr bei 90–100°/0,01 Torr ergab 1,2 g (85%) **1a**. Aus Methanol und nach der Sublimation bei 70°/0,005 Torr Smp. 60–61°. – NMR. (CCl₄): 0,84 (*s*, 9H, C(CH₃)₃); 1,5–2,3 (*m*, 14H, CH₂ und CH).

C₁₄H₂₃Br (271,242) Ber. C 61,98 H 8,55% Gef. C 62,23 H 8,54%

2-(3-Bromadamant-1-yl)-2-propanol (1t). 13 g (50 mmol) 3-Bromadamantan-1-carbonsäure (**1r**) [7] wurden mit 32,5 g (270 mmol) Thionylchlorid und 50 ml abs. Äther unter Rühren 18 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Eindampfen 14,3 g Säurechlorid (**1s**), Smp. 83–86°. – IR. (CCl₄): 1790 (COCl).

Zu 6,1 g (0,88 mol) Lithium-Draht unter 300 ml abs. Äther wurden 71 g (0,5 mol) Methyljodid in 200 ml Äther während 4 Std. getropft. Anschliessend wurde 3 Std. unter Rückfluss und über Nacht bei RT. gerührt. Dann wurde das Säurechlorid in 200 ml abs. Äther während 4 Std. unter

Rühren zugetropft und das Gemisch nach weiteren 2 Std. Rühren bei RT. mit einer Lösung von 60 g (1,12 mol) NH_4Cl in 0,5 l Wasser hydrolysiert. Die Ätherphase wurde abgetrennt und die wässrige Phase noch 3mal mit 150 ml Äther extrahiert. Die Extrakte wurden mit NaHSO_3 -, Na_2CO_3 - und gesättigter NaCl -Lösung gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Aus Pentan bei -78° 10,2 g (75%) **1t**, Smp. $47-48^\circ$. – IR. (CCl_4): 3630 (OH, tert. Alkohol). – NMR. (CDCl_3): 1,18 (s, 6H, 2 CH_3); 1,27 (s, 1H, OH); 1,6–2,4 (m, 14H, CH_2 und CH).

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{BrO}$ (273,22) Ber. C 57,15 H 7,75 Br 29,25% Gef. C 57,20 H 7,90 Br 28,98%

2-(3-Bromadamant-1-yl)propen (**1b**). 7 g (25,6 mmol) **1t**, 30 g Phosphorpentoxid und 150 ml Benzol wurden 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Die organische Phase wurde abdekantiert und der Rückstand 2mal mit 50 ml Benzol digeriert. Die Extrakte wurden mit festem Natriumhydrogensulfid und Kaliumcarbonat geschüttelt und eingedampft. Destillation ergab 5,1 g (78%) **1b**, Sdp. $92-94^\circ/0,06$ Torr. – IR. (CCl_4): 3095, 1637, 897 ($\text{C}=\text{CH}_2$). – NMR. (CDCl_3): 1,72 (s, 3H, CH_3); 4,70 (m, 2H, $\text{C}=\text{CH}_2$); 1,6–2,2 (m, 14H, CH_2 und CH).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{Br}$ (255,199) Ber. C 61,18 H 7,50 Br 31,31% Gef. C 61,44 H 7,31 Br 31,15%

1-(3-Bromadamant-1-yl)-1-methylcyclopropan (**1c**). 1,6 g (6,28 mmol) **1b** wurden analog der Verbindung **2b** mit Diazomethan aus 150 g (0,7 mol) *N*-Methyl-*N*-nitroso-*p*-toluolsulfonsäureamid und 100 mg Kupfer(II)(*p*-toluolsulfonat) $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ohne CuBr) bei 0° umgesetzt. Destillation ergab 1,47 g (87%) **1c**, Sdp. $75-80^\circ/0,02$ Torr. Aus Pentan Smp. $52,5-54^\circ$. – IR. (CCl_4): 3087 und 3010 (Cyclopropyl). – NMR. (CCl_4): 0,05 (t, $J = 5$, 2H) und 0,51 (t, $J = 5$, 2H) (4H des Cyclopropyl); 1,00 (s, 3H, CH_3); 1,4–2,3 (m, 14H, CH_2 und CH).

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{Br}$ (267,226) Ber. C 62,45 H 7,86% Gef. C 62,70 H 7,83%

2-(3-Hydroxyadamant-1-yl)-2-propanol und Derivate. Die Lösung von 30,55 g (0,112 mol) **1t**, 18 g Natriumcarbonat und 19,6 g (0,115 mol) Silbernitrat in 40 ml Tetrahydrofuran und 400 ml Wasser wurde 2 Std. bei RT. und 1 Std. unter Rückfluss gerührt. Nach Zugabe von NaCl wurde der Niederschlag (AgCl) abfiltriert und mit 200 ml Tetrahydrofuran und 100 ml Äther gewaschen. Das Filtrat wurde 2mal mit 100 ml Äther und 100 ml Essigester extrahiert, die vereinigten Waschlösungen und Extrakte 3mal mit 70 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Aus Methylenchlorid/Cyclohexan 21 g (89%) Nadeln, Smp. $128,5-130^\circ$. – NMR. (CDCl_3): 1,13 (s, 6H, 2 CH_3); 1,4–1,7 (m, 14H, 2OH und 6 CH_2); 2,21 (m, 2H, CH).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (210,32) Ber. C 74,24 H 10,55% Gef. C 74,15 H 10,43%

Durch 17 Std. Sieden von 21 g (0,1 mol) des Diols in 300 ml Essigsäure-anhydrid, Verdünnen mit 500 ml Wasser, 3malige Extraktion mit je 100 ml Pentan, Waschen der Extrakte mit Wasser, Natriumcarbonatlösung und ges. NaCl-Lösung und Eindampfen wurden 24 g Öl erhalten. Durch Chromatographie von 12 g Rohprodukt an Silicagel mit Pentan/Methylenchlorid wurden 10,6 g (Gesamtausbeute 90%) 2-(3-Acetoxyadamant-1-yl)propen erhalten, Sdp. $167-170^\circ/14$ Torr. – IR. (Film): 3090, 1634, 889 ($\text{C}=\text{CH}_2$); 1734 ($\text{C}=\text{O}$). – NMR. (CDCl_3): 1,71 (m, 3H, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$); 1,5–1,7 (m, 6H) und 1,9–2,4 (m, 8H) (CH_2 und CH); 1,94 (s, 3H, CH_3COO); 4,68 (m, 2H, $\text{C}=\text{CH}_2$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (234,34) Ber. C 76,88 H 9,46% Gef. C 77,04 H 9,53%

Weiteres Eluieren mit Methylenchlorid/Äther ergab 0,96 g (total 6%) 2-(3-Acetoxyadamant-1-yl)-2-acetoxypropan. Nach der Destillation ($104^\circ/0,2$ Torr) und Kristallisation aus Pentan bei -20° , Smp. $51-52^\circ$. – IR. (Film): 1735 ($\text{C}=\text{O}$). – NMR. (CDCl_3): 1,46 (s, 6H, 2 CH_3); 1,93 (s, 6H, 2 CH_3COO); 1,5–1,7 (m, 6H) und 1,9–2,4 (m, 8H) (CH_2 und CH).

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (294,39) Ber. C 69,36 H 8,90% Gef. C 69,33 H 9,03%

3-Brom-1-(*p*-nitrophenyl)adamantan (**1e**). 10 g (38,9 mmol) 1-(*p*-Nitrophenyl)adamantan (**2e**) [11] und 160 ml Brom wurden während 7,5 Std. unter Rückfluss gerührt. 50 ml Brom wurden abdestilliert, das restliche Gemisch auf eine Lösung von Natriumhydrogensulfid in Eiswasser gegossen und das Gemisch 3mal mit 200 ml CCl_4 extrahiert. Die Extrakte wurden mit Natriumhydrogensulfid- und 3mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Aus Äther/Petroläther 9,51 g (73%) (**1e**), Smp. $93-94^\circ$ ([16]: $93-94^\circ$). – NMR. (CDCl_3): 8,09 und 7,43 ($A'A''BB'$ -Spektrum, $J = 9$, 4H, 4 arom. H, *p*-subst. Phenyl); 2,51 (br. s, 2H), 2,37 (br. s, 6H), 1,96 (br. s, 4H) und 1,79 (br. m, 2H) (CH_2 und CH).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{BrNO}_2$ (336,24) Ber. C 57,16 H 5,39% Gef. C 56,87 H 5,55%

1-(p-Aminophenyl)-3-bromadamantan (1f). 8,62 g (25,6 mmol) **1e** wurden in 220 ml Essigester über 0,41 g 10% Pd/Kohle hydriert. Das Gemisch wurde filtriert und eingedampft. Der Rückstand ergab aus Äther 6,52 g (83%) **1f**, Smp. 145–147°. – NMR. (CDCl₃): 7,00 und 6,55 (*AA'BB'*, *J* = 8,5, 4 H, 4 arom. H, *p*-subst. Phenyl); 2,42 (*s*, 2 H), 2,30 (*s*, 4 H), 2,20 (*m*, 2 H), 1,83 (*m*, 4 H) und 1,70 (*m*, 2 H) (CH₂ und CH); 3,28 (*m*, 2 H, NH₂).

C₁₆H₂₀BrN (306,26) Ber. C 62,75 H 6,58 Br 4,58% Gef. C 62,64 H 6,68 Br 4,85%

3-Brom-1-(p-dimethylamino)adamantan (1g). 4,05 g (13,2 mmol) **1f**, gelöst in 90 ml Eisessig und 20 ml 37% Formalinlösung, wurden über 1,03 g 10% Pd/Kohle hydriert. Dann wurde filtriert und bei 45° eingedampft. Der Rückstand wurde in Äther gelöst, mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und diese mit Äther 2mal extrahiert. Die Extrakte wurden 2mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Chromatographie des Rohproduktes (4,18 g) über Silicagel mit Methylenchlorid ergab 2,16 g (49%) **1g**. Aus Äther/Petroläther und Cyclohexan Smp. 104,5–105,5°. – IR. (CCl₄): 2805 (tert. Amin). – NMR. (CDCl₃): 7,16 und 6,68 (*AA'BB'*, *J* = 9, 4 H, 4 arom. H, *p*-subst. Phenyl); 2,90 (*s*, 6 H, 2 CH₃–N); 1,73–2,48 (*m*, 14 H, CH₂ und CH).

C₁₈H₂₄BrN Ber. C 64,67 H 7,26 N 4,19 Br 23,90%
(334,31) Gef. „ 64,54 „ 7,18 „ 4,20 „ 23,45%

Hydrobromid von 1g. Aus 1,06 g (3,17 mmol) **1g** und 0,4 ml 48% HBr in 20 ml Äther bildeten sich 1,28 g (97%) Salz. Aus Methylenchlorid/Aceton Prismen, Smp. 199–204° (Zers.). – NMR. (CDCl₃): 7,79 und 7,43 (*AA'BB'*, *J* = 9, 4 H, 4 arom. H, *p*-subst. Phenyl); 3,19 (*s*, 6 H, 2 CH₃–N); 1,75–2,44 (*m*, 14 H, CH₂ und CH); NH⁺ nicht sichtbar.

C₁₈H₂₅Br₂N Ber. C 52,07 H 6,07 N 3,37 Br 38,49%
(415,22) Gef. „ 52,32 „ 6,11 „ 3,53 „ 38,17%

1-(o,p-Dibromphenyl)adamantan. 2 g (9,4 mmol) 1-Phenyladamantan (**2d**) [9] wurden mit 20 ml Brom 3¹/₄ Std. bei RT. gerührt. Die Mischung wurde auf Natriumhydrogensulfit in Eiswasser gegossen und mit 3mal 50 ml CCl₄ extrahiert. Die Extrakte wurden mit Natriumhydrogencarbonat- und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Aus Methylenchlorid/Petroläther 1,64 g (47%), aus Aceton Smp. 121,5–123°. – NMR. (CDCl₃): 1,65–2,20 (*m*, 15 H, CH₂ und CH, monosubst. Adamantan); 7,03 (*B*-Teil des *ABX*-Systems, *J* = 2,4 und 8,0, 1 H), 7,41 (*A*-Teil, *J* = 8,0, 1 H) und 7,47 (*X*-Teil, *J* = 2,5, 1 H) (3 arom. H, *m*-disubst. Phenyl).

C₁₆H₁₈Br₂ (370,14) Ber. C 51,92 H 4,90 Br 43,18% Gef. C 52,01 H 4,81 Br 43,39%

3-Phenyl-1-adamantanol (3a). Aus 3,01 g (30,1 mmol) CrO₃ in 20 ml Eisessig und 20 ml Essigsäure-anhydrid wurde eine dunkelrote Chromylacetat-Lösung hergestellt. Unter Rühren wurden bei 0° 2 g (9,45 mmol) 1-Phenyladamantan (**2d**) [9] zugegeben und 23 Std. bei 4° gerührt. Das grüne Gemisch wurde auf 100 ml Wasser gegossen und 3mal mit 50 ml Pentan extrahiert. Die gelben Extrakte wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Das rohe Acetat (1,6 g) wurde in 20 ml 2 N NaOH-Lösung und 50 ml Methanol während 20 Std. bei RT. hydrolysiert. Das Methanol wurde am RV. entfernt, der Rückstand mit Wasser verdünnt und 3mal mit 60 ml Äther extrahiert. Eindampfen ergab einen Rückstand, der aus Petroläther 1,10 g (51%) **3a** ergab. Aus Cyclohexan Nadeln, Smp. 107–114°. – NMR. (CDCl₃): 1,49 (*s*, 1 H, OH); 1,56–2,00 (*m*, 12 H) und 2,32 (*m*, 2 H, CH₂ und CH); 7,26 (*m*, 5 H, 5 arom. H).

C₁₆H₂₀O (228,38) Ber. C 84,16 H 8,83% Gef. C 83,87 H 8,69%

1-Brom-3-phenyladamantan (1d). 0,70 g **3a** (3,07 mmol) wurden mit 10 ml 40% HBr in Eisessig 20 Min. bei 60° und 30 Min. bei RT. gehalten. Das heterogene Gemisch wurde mit Wasser verdünnt und 3mal mit Äther extrahiert. Die Extrakte wurden mit ges. NaCl-Lösung, 2mal mit wenig Natriumcarbonat- bzw. NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Aus Methanol 0,61 g (68%) **1d**, Smp. 100–101°. – NMR. (CDCl₃): 1,76 (*br. s*, 2 H), 1,92 (*br. s*, 4 H), 2,27 (*m*, 2 H), 2,37 (*s*, 4 H) und 2,52 (*s*, 2 H) (CH₂ und CH); 7,28 (*m*, 5 H, 5 arom. H).

C₁₆H₁₉Br (291,24) Ber. C 65,99 H 6,58 Br 27,44% Gef. C 66,23 H 6,80 Br 27,18%

1-(p-Methoxyphenyl)adamantan (**2f**). 20,04 g (93 mmol) 1-Bromadamantan wurden mit 150 ml Anisol und 0,2 ml Wasser⁵⁾ 24 Std. unter Rückfluss gekocht und das Anisol anschliessend abdestilliert. Aus Methanol 19,33 g (86%) **2f**, Smp. 82,5–83,5°. – NMR. (CDCl₃): 7,26 und 6,84 (*AA'BB'*, *J* = 8,5, 4H, 4 arom. H, *p*-subst. Phenyl); 3,77 (*s*, 3H, CH₃O); 1,7–2,1 (*m*, 15H, CH₂ und CH).

C₁₇H₂₂O (242,37) Ber. C 84,25 H 9,15% Gef. C 84,22 H 8,97%

3-(p-Methoxyphenyl)adamantan-1-carbonsäure (**4a**). In ein Gemisch von 26,51 g (198,5 mmol) Aluminiumchlorid und 240 ml trockenem Anisol wurden bei –10° und unter Rühren 20,9 g (80,7 mmol) 3-Bromadamantan-1-carbonsäure (**1r**) [7] mit einem Dosiergerät während 65 Min. gegeben. Nach 24 Std. Stehenlassen bei RT. wurde das Gemisch auf 80 ml konz. Salzsäure in 750 ml Eiswasser gegossen, mit NaCl gesättigt und mit 4mal 200 ml Essigester extrahiert. Die Extrakte wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und mit einem Gemisch von 120 ml 2N Natriumcarbonat-Lösung und 280 ml ges. NaCl-Lösung versetzt. Das ausfallende Natriumsalz wurde abfiltriert und mit wenig Wasser und Äther gewaschen. Die Säure wurde mit verdünnter HCl-Lösung freigesetzt, mit Methylenchlorid extrahiert, die Extrakte mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Aus Methanol 17,41 g (75%) **4a**, Smp. 167–168,5°. – IR. (KBr): 1693 (C=O). – NMR. (CDCl₃): 1,6–2,1 (*m*, 12H) und 2,22 (*m*, 2H) (CH₂ und CH); 3,77 (*s*, 3H, CH₃O); 6,82 und 7,22 (*AA'BB'*, *J* = 9, 4H, 4 arom. H, *p*-subst. Phenyl); 9,83 (*m*, 1H, COOH).

C₁₈H₂₂O₃ (286,38) Ber. C 75,50 H 7,74% Gef. C 75,54 H 7,85%

3-(p-Methoxyphenyl)-1-adamantanol (**3b**). 20,34 g (71 mmol) **4a** und 36,38 g (371 mmol) Kaliumacetat wurden in 200 ml Eisessig auf 60–70° erwärmt. Dann wurden 46,2 g (88 mmol) Bleitetraacetat (*ca.* 85%) auf einmal zugegeben und das braune Gemisch 43 Std. bei 60° und 3 Std. bei 80° gerührt (vgl. [18]). Der Eisessig wurde im RV. abdestilliert, der viskose Rückstand mit 300 ml Wasser verdünnt und 3mal mit 150 ml Äther extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser, 3mal mit 100 ml 1N NaOH, mit Wasser und 2mal mit 100 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt (21,8 g) wurde mit einem Gemisch von 200 ml Methanol, 50 ml Äther und 60 ml 2N NaOH-Lösung während 2 Std. unter Rückfluss hydrolysiert. Nach dem Eindampfen im RV. wurde mit 100 ml Wasser verdünnt und 4mal mit 50 ml Methylenchlorid extrahiert. Die Extrakte wurden getrocknet und eingedampft. Der Rückstand ergab aus Methylenchlorid/Cyclohexan 16,06 g (88%) **3b** als Nadeln vom Smp. 118–119°. – NMR. (CDCl₃): 1,51 (*s*, 1H, OH); 1,6–1,9 (br. *s*, 12H) und 2,29 (*m*, 2H) (CH₂ und CH); 3,75 (*s*, 3H, CH₃O); 6,80 und 7,20 (*AA'BB'*, *J* = 9, 4H, 4 arom. H, *p*-subst. Phenyl).

C₁₇H₂₂O₂ (258,36) Ber. C 79,03 H 8,58% Gef. C 79,24 H 8,76%

3-Brom-1-(p-hydroxyphenyl)adamantan (**1i**). Ein Gemisch von 5,16 g (20 mmol) **3b** und 50 ml trockenem Methylenchlorid wurde mit Trockeneis/Aceton auf –78° gekühlt und dazu während 40 Min. 5 ml (53 mmol) Bortribromid unter Rühren getropft. Nach 40 Min. bei RT. wurde wieder gekühlt, mit 50 ml Methanol/Wasser 1:1 versetzt und 1 Std. bei RT. stengelassen. Das Gemisch wurde mit Wasser verdünnt und 2mal mit 10 ml Methylenchlorid extrahiert. Die Extrakte wurden 3mal mit 20 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Aus Äther/Cyclohexan 4,60 g (75%) **1i**. Aus Methylenchlorid/Cyclohexan Smp. 110,5–112°. – NMR. (CDCl₃): 1,7–2,5 (*m*, 14H, CH₂ und CH); 4,80 (*s*, 1H, OH); 6,73 und 7,13 (*AA'BB'*, *J* = 9, 4H, 4 arom. H, *p*-subst. Phenyl).

C₁₆H₁₉BrO (307,24) Ber. C 62,55 H 6,23 Br 26,01% Gef. C 62,39 H 6,42 Br 26,45%

3-Brom-1-(p-methoxyphenyl)adamantan (**1h**). 5,16 g (20 mmol) 3-(*p*-Methoxyphenyl)-1-adamantan (**3b**) wurden mit 40 ml 40% HBr in Eisessig während 30 Min. bei 60° und 15 Min. bei 25° gerührt. Das Gemisch wurde auf Eiswasser gegossen und 3mal mit 30 ml Methylenchlorid extrahiert. Die Extrakte wurden mit 30 ml Wasser, 2mal 40 ml 1N Natriumcarbonat- und 2mal mit 30 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt (6,57 g) wurde über Silicagel chromatographiert. Eluieren mit Methylenchlorid/Pentan 1:1 ergab 3,76 g rohes **1h**. Aus Äther/Methanol bei 0° 2,77 g (43%), Smp. 79–80°. – NMR. (CDCl₃): 7,17 und 6,80 (*AA'BB'*, *J* = 9, 4H, 4 arom. H, *p*-subst. Phenyl); 3,74 (*s*, 3H, CH₃O); 1,7–2,5 (*m*, 14H, CH₂ und CH).

C₁₇H₂₁BrO (321,26) Ber. C 63,56 H 6,59 Br 24,87% Gef. C 63,31 H 6,55 Br 24,68%

⁵⁾ Vgl. eine analoge Reaktion in der Biadamantanyl-Reihe [17].

Weiteres Eluieren mit Methylenchlorid ergab 0,65 g *3-Brom-1-(p-acetoxyphe-nyl)adamantan*. Aus Methylenchlorid/Methanol 0,24 g, Smp. 84–84,5°. – IR. (KBr): 1755 (C=O). – NMR. (CDCl₃): 6,98 und 7,26 (AA'BB', *J* = 9, 4H, 4 arom. H, *p*-subst. Phenyl); 2,25 (s, 3H, CH₃COO); 2,35 (br. s, 6H), 1,90 (*m*, 4H) und 1,74 (*m*, 2H) (CH₂ und CH).

C₁₈H₂₁BrO₂ (349,28) Ber. C 61,90 H 6,06 Br 22,88% Gef. C 61,69 H 5,98 Br 23,70%

Weiteres Eluieren mit Methylenchlorid/Äther 9:1 ergab 1,86 g *3-Brom-1-(p-hydroxyphenyl)-adamantan* (**1i**). Aus Methylenchlorid/Cyclohexan 1,04 g (17%), Smp. 109–112°, welche nach Misch.-Smp. und IR.-Spektrum mit authentischem **1i** identisch waren.

(*3-Bromadamant-1-yl*)methanol (**1j**). Zu 300 mg (7,88 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 8 ml abs. Äther wurden unter Rühren bei 25° eine Lösung von 2,0 g (7,72 mmol) 3-Bromadamantan-1-carbonsäure (**1r**) in 25 ml Äther zugetropft. Nach 17 Std. Kochen unter Rückfluss wurde unter Eiskühlung mit 3 ml 4proz. NaOH-Lösung versetzt und der entstehende weisse Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand (1,6 g) mit Petroläther/Äther 1:1 an 60 g Kieselgel chromatographiert. Die Säule wurde mit Portionen von 15 ml desselben Lösungsmittels eluiert, wobei die Fraktionen 16–25 total 1,1 g (58%) Alkohol **1j** enthielten. Aus Petroläther Nadeln vom Smp. 86–87°. Wurde die Säure **1r** zuerst mit Diazomethan in Äther verestert und der Mylester anschliessend mit LiAlH₄ reduziert, so resultierten nach chromatographischer Reinigung 57% Alkohol **1j** vom Smp. 86–87°. – NMR. (CCl₄): 1,3–1,8 (*m*, 6H); 1,95 (*s*, 1H), OH, austauschbar mit D₂O); 2,0–2,4 (*m*, 8H); 3,17 (*s*, 2H, CH₂OH).

C₁₁H₁₇BrO (245,17) Ber. C 53,89 H 6,99% Gef. C 53,68 H 6,99%

3-Brom-1-(brommethyl)adamantan (**1k**). 1,225 g (5 mmol) des Alkohols **1j** wurden im Bombenrohr mit 20 ml 67proz. wässriger HBr-Lösung während 44 Std. auf 100° erhitzt. Anschliessend wurde mit Wasser verdünnt und 3mal mit Äther extrahiert. Die Ätherlösungen wurden mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (1,51 g) wurde bei 70°/0,02 Torr sublimiert. Das Sublimat, 1,40 g (91%), Smp. 107–108°, schmolz nach Kristallisation aus Pentan bei 107,5–108° ([19]: Smp. 107–108°). – NMR. ((CD₃)₂SO): 1,57 (*s*, 6H); 2,21 (*m*, 8H); 3,37 (*s*, 2H, CH₂Br).

C₁₁H₁₆Br₂ (308,07) Ber. C 42,89 H 5,24% Gef. C 43,04 H 5,39%

3-Bromadamantan-1-carboxamid (**1l**). 1,0 g (3,8 mmol) der Säure **1r** wurden mit 5 ml frisch destilliertem Thionylbromid, Sdp. 52°/30 Torr, 1 Std. auf 65° erhitzt. Dann wurde im RV. eingedampft und der ölig-kristalline Rückstand in 10 ml abs. Chloroform gelöst. Die Lösung wurde bei 0° mit trockenem NH₃-Gas gesättigt, wobei der entstehende Niederschlag wieder in Lösung ging. Nach weiteren 2 Std. bei 25° wurde mit Chloroform verdünnt, die Lösung 3mal mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im RV. eingedampft. Der Rückstand, 970 mg (99%) vom Smp. 144–147° (Kap.), ergab nach Kristallisation aus Aceton/Cyclohexan 760 mg (77%) Amid **1l** vom Smp. 157–158° (Kap.). – IR. (CHCl₃): 3540 und 3420 (NH₂); 1670 und 1585 (C=O). – NMR. (CDCl₃): 1,5–2,08 (*m*, 6H); 2,08–2,8 (*m*, 8H); 5,2–6,5 (br. *s*, 2H, NH₂).

C₁₁H₁₆BrNO (258,16) Ber. C 51,18 H 6,25 Br 30,95% Gef. C 51,16 H 6,24 Br 30,70%

(*3-Bromadamant-1-yl*)methylamin (**1m**). 258 mg (1 mmol) Amid **1l** und 76 mg (2 mmol) LiAlH₄ in 10 ml abs. Äther wurden 15 Std. unter Rückfluss erhitzt. Anschliessend wurde mit 0,3 ml 4proz. Natronlauge versetzt, der weisse Niederschlag abfiltriert und mit Äther gewaschen. Die vereinigten Ätherextrakte ergaben nach dem Eindampfen 230 mg (94%) farbloses Öl. Dieses wurde in abs. Äther gelöst und langsam mit einer Lösung von HBr in Äther versetzt. Das ausfallende Hydrobromid von **1m** wurde aus 2-Propanol umkristallisiert, Smp. 290–292° (Kap.). – NMR. ((CD₃)₂SO): 1,6 (*s*, 6H); 2,28 (*s*, 8H); 3,41 (*s*, 2H, CH₂N⁺); 7,5–8,35 (br. *s*, 3H, ⁺NH₃).

C₁₁H₁₉Br₂N (325,10) Ber. C 40,64 H 5,89 Br 49,16% Gef. C 40,83 H 6,09 Br 48,96%

3-Methylidenbicyclo[3.3.1]nonan-7-on (**5**) [13] [15]. Die Lösung von 30 g (102 mmol) 1,3-Dibromadamantan in 300 ml Dioxan wurde mit 300 ml 1N NaOH (300 mmol) 18 Std. im Stahlautoklaven auf 175–180° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch im RV. auf ungefähr die Hälfte eingengt und anschliessend 3mal mit Äther extrahiert. Die Ätherphasen wurden 2mal mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und im RV. zur Trockene eingedampft. Der Rück-

stand wurde aus Petroläther umkristallisiert, dann bei 120°/11 Torr sublimiert: 13,1 g (85,5%) **5** als Prismen vom Smp. 163–166° ([13]: Ausbeute 85%, Smp. 160–164°).

3-Brom-1-adamantanol (1n). Zu einer Lösung von 3,0 g (20 mmol) 3-Methylidenbicyclo[3.3.1]nonan-7-on in 30 ml abs. Äther wurden unter Rühren innerhalb von 15 Min. 128 ml einer 0,40 molaren HBr-Lösung in Äther getropft, wobei ein weisser Niederschlag ausfiel. Nach 1/2 Std. Rühren bei RT. wurde die Suspension zwischen Äther und Wasser verteilt und die Wasserphase 2mal mit Äther extrahiert. Die Ätherlösungen wurden zuerst mit 0,1 N Natriumcarbonatlösung und dann mit NaCl-Lösung neutralgewaschen. Die vereinigten Ätherphasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und im RV. eingedampft. Der Rückstand ergab aus Petroläther 3,9 g (84,5%) Plättchen, Smp. 159–160°. – IR. (CCl₄): 3610 (OH). – NMR. (CCl₄): 1,55–1,82 (*m*, 6H); 2,08–2,41 (*m*, 8H); 2,32 (*s*, 1H, OH).

C₁₀H₁₅BrO (231,15) Ber. C 51,96 H 6,54 Br 34,58% Gef. C 52,16 H 6,64 Br 34,34%

1n fragmentierte sich bei der Gas-chromatographie teilweise, bei der Chromatographie an Alox und Silicagel vollständig, unter Rückbildung von **5**.

3-Methoxy-1-adamantanol (3c). Eine Lösung von 2,0 g (13,3 mmol) 3-Methylidenbicyclo[3.3.1]nonan-7-on in 40 ml abs. Methanol und 0,1 ml 63proz. wässriger HBr-Lösung wurde während 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das überschüssige Methanol im RV. abgedampft. Der Rückstand wurde in Äther/Methylenchlorid 2:1 gelöst und mit 1 N Natriumcarbonatlösung und dann mit NaCl-Lösung neutralgewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und im RV. eingengt. Aus Petroläther 1,7 g (71%) Nadeln vom Smp. 64–65°. – IR. (CCl₄): 3610 (OH). – NMR. (CCl₄): 1,40–1,72 (*m*, 12H); 2,11–2,48 (*br. m*, 2H); 2,36 (*s*, 1H, OH); 3,14 (*s*, 3H, OCH₃).

C₁₁H₁₈O₂ (182,26) Ber. C 72,49 H 9,95% Gef. C 72,58 H 10,19%

3-Brom-1-methoxyadamantan (1o). Zu 2,0 g (10,96 mmol) **3c** in 60 ml abs. Äther wurde eine Lösung von 3,0 g (14,4 mmol) frisch destilliertem Thionylbromid in 20 ml abs. Äther innerhalb von 15 Min. bei 0° getropft. Die orange Lösung liess man 16 Std. unter Rückfluss kochen, dann wurden der Äther und das überschüssige Thionylbromid im RV. abgedampft. Der Rückstand wurde in Äther gelöst, 1mal mit 10 ml Eiswasser, dann 2mal mit je 15 ml 1 N Natriumcarbonatlösung und zuletzt mit Wasser neutralgewaschen. Die Ätherlösung wurde über Na₂SO₄ getrocknet und im RV. eingedampft. Durch Chromatographie über Kieselgel mit Methylenchlorid und nachfolgender Destillation erhielt man analysenreines 3-Brom-1-methoxyadamantan (1,75 g (65%)) als farbloses Öl vom Sdp. 95–98°/0,05 Torr. – NMR. (CCl₄): 1,53–1,87 (*m*, 6H); 2,17–2,50 (*m*, 8H); 3,23 (*s*, 3H, OCH₃).

C₁₁H₁₇BrO (245,17) Ber. C 53,89 H 6,99 Br 32,59% Gef. C 54,12 H 7,20 Br 32,78%

3-Acetylthio-1-adamantanol (3d). In Anlehnung an die Vorschrift von B. Schmitz [15] wurden 5,0 g (33,3 mmol) 3-Methyliden-bicyclo[3.3.1]nonan-7-on in 38 ml frisch destillierter Thioessigsäure gelöst. In diese Lösung wurde während 10 Sek. trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Darauf wurde 2 Std. unter Rückfluss gekocht und anschliessend die überschüssige Thioessigsäure im RV. abgedampft. Der Rückstand wurde in siedendem Petroläther aufgenommen, filtriert und eingengt, wobei 5,8 g weisse Kristalle vom Smp. 60–64° ausfielen. Aus Petroläther 4,5 g (60%) **3d** als Nadeln vom Smp. 78,5–79° ([15]: Smp. 77–79°). Die Mutterlauge enthielt noch ca. 20% **3d** sowie ca. 25% 3-Mercapto-1-adamantanol. – IR. (CCl₄): 1685 (Thioester); 3610 (OH). – NMR. (CCl₄): 1,49–1,82 (*m*, 6H); 1,87–2,09 (*m*, 6H); 2,00–2,42 (*m*, 2H), 2,16 (*s*, 3H, CH₃CO); 2,50 (*s*, 1H, OH).

C₁₂H₁₈O₂S (226,34) Ber. C 63,68 H 8,02 S 14,17% Gef. C 63,64 H 8,13 S 13,96%

3-Brom-1-adamantanthiol (1p). 1,0 g (4,4 mmol) **3d** wurde gründlich zerrieben und während 1 Std. mit 20 ml 63proz. wässriger Bromwasserstoffsäure geschüttelt. Die Suspension wurde mit 20 ml Eiswasser verdünnt und mit 3mal 30 ml Äther extrahiert. Die Extrakte wurden zuerst mit 1 N Kaliumhydrogencarbonat-Lösung, dann mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Nach Kristallisation aus Pentan und Sublimation bei 90°/0,01 Torr 0,95 g (87%) **1p** vom Smp. 54–55° (geschlossenes Röhrchen). – IR. (CCl₄): 2570 (SH). – NMR. (CCl₄): 1,55–1,80 (*br. s*, 2H); 1,63 (*s*, 1H, SH); 1,83–2,00 (*br. s*, 4H); 2,03–2,36 (*m*, 6H); 2,47 (*s*, 2H).

C₁₀H₁₅BrS (247,22) Ber. C 48,58 H 6,12 S 12,96% Gef. C 48,46 H 6,20 S 12,73%

3-Mercapto-1-adamantanol (3e) und *3-Methylthio-1-adamantanol (3f)*. Eine Suspension von 2,26 g (10 mmol) **3d** in 20 ml (20 mmol) 1 N Natronlauge wurde $\frac{3}{4}$ Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die klare Lösung im RV. eingedampft. Das getrocknete Natriumsalz von **3e** wurde in 40 ml absolutem Dimethoxyäthan aufgeschlämmt, mit 4,26 g (30 mmol) Methyljodid versetzt und 3 Std. bei 60° gerührt. Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand zwischen Äther und Wasser verteilt und die wässrige Phase 3mal mit Äther extrahiert. Die Extrakte wurden 2mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im RV. eingedampft. Nach der Umkristallisation aus Pentan 1,22 g (62%) **3f** vom Smp. 72–73°. – IR. (CCl₄): 3610 (OH). – NMR. (CCl₄): 1,47–1,84 (*m*, 13H inkl. OH); 1,95 (*s*, 3H, SCH₃); 2,06–2,38 (*m*, 2H).

C₁₁H₁₈OS (198,33) Ber. C 66,61 H 9,15 S 16,17% Gef. C 66,41 H 9,20 S 15,98%

3-Brom-1-(methylthio)adamantan (1q). 0,5 g (2,5 mmol) **3f** wurden während 1 Std. mit 10 ml 63proz. wässriger HBr-Lösung bei RT. geschüttelt. Die hellgelbe Lösung wurde mit 10 ml Eis/Wasser verdünnt und 3mal mit je 20 ml Äther extrahiert. Die Extrakte wurden zuerst mit 1 N Kaliumhydrogencarbonat-Lösung, dann mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Nach der Destillation und Umkristallisation aus Pentan 605 mg (90%) **1q** vom Sdp. 104–108°/0,05 Torr und Smp. 31,5–32°. – NMR. (CCl₄): 1,58–1,92 (*m*, 6H); 1,98 (*s*, 3H, SCH₃); 2,10–2,44 (*m*, 8H).

C₁₁H₁₇BrS (261,25) Ber. C 50,57 H 6,56 S 12,28% Gef. C 50,80 H 6,74 S 11,99%

Die Verbrennungsanalysen wurden von Herrn E. Thommen durchgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. A. Grob, W. Fischer & H. Katayama, *Tetrahedron Letters* 1976, 7183.
- [2] C. W. Woodworth, V. Buss & P. v. R. Schleyer, *Chem. Commun.* 1968, 569; C. W. Woodworth, Dissertation, Princeton University 1968.
- [3] C. A. Grob, W. Schwarz & H. P. Fischer, *Helv.* 47, 1385 (1964).
- [4] R. D. Smith & H. E. Simmons, *Org. Synth.*, Coll. Vol. V, 855 (1973).
- [5] R. E. Rauson & I. T. Harrison, *J. org. Chemistry* 35, 2057 (1970).
- [6] R. G. Salomon & J. K. Kochi, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 3300 (1973).
- [7] H. Stetter & J. Mayer, *Chem. Ber.* 95, 667 (1962).
- [8] P. v. R. Schleyer & C. W. Woodworth, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 6528 (1968).
- [9] H. Stetter, M. Schwarz & A. Hirschhorn, *Chem. Ber.* 92, 1629 (1959).
- [10] L. A. Paquette, G. V. Meehan & S. L. Marshall, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 6779 (1969); V. Buss, R. Gleiter & P. v. R. Schleyer, *ibid.* 93, 3927 (1971).
- [11] H. Stetter, J. Weber & C. Wulff, *Chem. Ber.* 97, 3488 (1964).
- [12] G. Pattenden & R. Storey, *J. chem. Soc. Perkin I* 1974, 1603.
- [13] A. R. Gagneux & R. Meier, *Tetrahedron Letters* 1969, 1365.
- [14] H. Stetter, J. Gärtner & P. Tacke, *Chem. Ber.* 98, 3888 (1965).
- [15] Beat Schmitz, Dissertation, Basel 1974.
- [16] F. N. Stepanov, E. J. Dikolenko & G. I. Danilenko, *Ž. org. Chim.* 2, 640 (1966); zitiert nach *Chem. Abstr.* 65, 8782 (1962).
- [17] H. F. Reinhardt, *J. org. Chemistry* 27, 3258 (1962).
- [18] S. A. Godleski, W. D. Graham, T. W. Bentley, P. v. R. Schleyer & G. Liang, *Chem. Ber.* 107, 1257 (1974).
- [19] F. N. Stepanow, V. F. Baklan & S. D. Isaew, *J. org. Chemistry USSR* 1, 270 (1965).