

169. Herstellung und Solvolyse von 3-substituierten *p*-Toluolsulfonsäure-(1-adamantyl)estern

von Rolf Bielmann, Cyril A. Grob und Bruno Schaub

Institut für Organische Chemie der Universität Basel, St. Johannis-Ring 19, CH-4056 Basel

(16.VI.82)

The Preparation and Solvolysis of 3-substituted 1-Adamantyl Toluenesulfonates

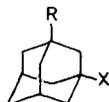
Summary

Methods for the preparation of some hitherto unknown 3-substituted 1-adamantyl toluenesulfonates are evaluated. Their solvolysis products in dioxane/water 70:30 are reported.

Für eine Untersuchung, über welche in der vorangegangenen Mitteilung berichtet wurde [1], wurden die *p*-Toluolsulfonsäureester **1a–1n** der 3-substituierten Adamantane **2a–2n** benötigt.

Von den bekannten Methoden zur Herstellung der Toluolsulfonsäureester von tertiären Alkoholen versagt die übliche Umsetzung mit Tosylchlorid in Pyridin häufig, wenn sich die Hydroxylgruppe am Brückenkopf eines bi- oder tricyclischen Gerüsts befindet [2] und zwar vermutlich aus sterischen Gründen. So wurde nach dieser Methode 1-Adamantanol (**2a**) selbst nach vierwöchiger Reaktionsdauer nicht umgesetzt [3]. In Vorversuchen konnten nach viertägiger Reaktionsdauer bei 70° nur Spuren von Toluolsulfonsäure-(1-adamantyl)ester (**1a**) nachgewiesen werden. Zugabe des Acylierungs- und Tosylierungskatalysators 4-Dimethylaminopyridin erhöhte zwar die Ausbeute auf 30%, doch bereitete die Isolierung von **1a** Schwierigkeiten.

Wie im folgenden gezeigt wird, liefert obige Methode nur dann brauchbare Resultate, wenn in **2** ein starker (–I)-Substituent wie Halogen, CN oder NO₂ vor-



- 1** X = OTs
2 X = OH
3 X = Br

- R = a) H
 b) CH₃
 c) *i*-C₃H₇
 d) CH₂OCOCH₃
 e) CH₂OTs
 f) COOCH₃
 g) OCOCH₃
 h) Cl
 i) Br
 j) CN
 k) NO₂
 l) CH₂OH
 m) COONa
 n) OCH₃
 o) Li
 p) OH
 q) NH₂

Tabelle 1. Reaktionsbedingungen und Ausbeuten an reinen Toluolsulfonsäureestern **1** bei der Umsetzung der Bromadamantane **3** mit Silbertoluolsulfonat in Acetonitril nach Methode A.

R	T [°]	Dauer [Std.]	Ausbeute [%]
H	22	1	95 ^{a)}
CH ₃	22	1	87 ^{a)}
(CH ₃) ₂ CH	22	16	71 ^{a)}
CH ₂ OCOCH ₃	45	3	82
CH ₂ OTs	40	18	74
COOCH ₃	45	6	87
OCOCH ₃	45	24	80
Br	60	16	20 ^{b)}
CN	50	48	68
NO ₂	80	96	73
COOH ^{c)}	40	5	54 ^{a)}
OCH ₃	22	4	65

a) Produkt sehr instabil. b) Hauptprodukt ist Diester. c) In DMF.

handen ist, denn nur in diesen Fällen ist der betreffende Toluolsulfonsäureester stabil¹⁾. Bei Anwesenheit weniger starker (–I)-Substituenten, oder von neutralen Substituenten wie Alkyl, empfiehlt sich der Austausch von Halogen gegen den Toluolsulfonyloxyrest mit Silbertosylat in Acetonitril [2] [4]. So lieferte 1-Bromadamantan (**3a**) mit dieser Methode nach einer Stunde reines **1a** in 95% Ausbeute. In gleicher Weise, aber mit unterschiedlicher Reaktionsdauer (vgl. *Tab. 1*) wurden die Toluolsulfonsäureester **1a–1k** sowie **1m** und **1n** aus den entsprechenden, grösstenteils bekannten Bromiden **3** [5] [6] erhalten²⁾. Die Toluolsulfonsäureester **1h–1k** entstanden, ebenfalls in brauchbarer Ausbeute, auch durch Tosylierung der entsprechenden Adamantane mit Tosylchlorid in Pyridin in Gegenwart von Dimethylaminopyridin (*Tab. 2*).

Tabelle 2. Reaktionsbedingungen und Ausbeuten an reinen Toluolsulfonsäureestern **1** bei der Umsetzung der Adamantane **2** mit Tosylchlorid nach Methode B.

R	T [°]	Dauer	Ausbeute [%]
H	70	4 Tage	30 ^{a)}
Cl	70	30 Std.	78
Br	50	36 Std.	75
CN	55	15 Tage	42 ^{b)}
NO ₂	60	24 Std.	81

a) Ausbeute geschätzt, weil Produkt instabil. b) Vgl. [12].

Zur Herstellung der als Ausgangsmaterial benötigten 3-Bromadamantan-1-carbonsäure (**3m**) wurde versucht, 1,3-Dibromadamantan (**3i**)³⁾ mit Lithium in Äther in die lithiumorganische Verbindung **3o** zu verwandeln und letztere an-

1) Bei längerer Reaktionsdauer erfolgt möglicherweise ein Austausch der TsO-Gruppe gegen das Chlorid-Ion des gebildeten Pyridiniumchlorids.

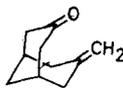
2) Sofern die Bromide unbekannt waren, ist ihre Herstellung im *Experimentellen Teil* beschrieben.

3) Wir danken der *Pharma Division* der *Ciba-Geigy AG*, Basel, für die Überlassung dieser Verbindung.

schliessend mit CO_2 und verd. Salzsäure in **3m** überzuführen. Letztere Säure wurde aber nur in Spuren, dafür aber 1-Bromadamantan (**3a**) und 1-Adamantanol (**2a**) als Hauptprodukte gebildet. Damit ist die intermediäre Bildung der Lithiumverbindung **3o** erwiesen. Sie geht aber teils durch 1,3-Eliminierung von Lithiumbromid in 1,3-Dehydroadamantan (**4**) über, teils wird sie zu **3a** hydrolysiert⁴), denn in der Reaktionslösung von **3i** mit Lithium konnte vor der Hydrolyse sowohl gas-chromatographisch als auch mittels der IR.-Absorption bei 3050 cm^{-1} (C–H des Cyclopropyls [7]) das sehr flüchtige 1,3-Dehydroadamantan (**4**) in ca. 40% Ausbeute nachgewiesen werden. Nach der Hydrolyse trat anstelle von **4** die entsprechende Menge 1-Adamantanol (**2a**) auf.



4



5

Bei der Hydrolyse der Toluolsulfonsäureester **1a–1m** in Dioxan/Wasser 70:30 entstanden ausschliesslich die entsprechenden Adamantane **2a–2m** bzw. deren Folgeprodukte. So lieferte der Toluolsulfonsäure-(3-chlor-1-adamantyl)ester (**1h**) neben 94% 3-Chlor-1-adamantanol (**2h**) noch 5% Diol **2p**, das entsprechende **1i** sogar 75% Diol **2p** nebst 2% des Fragmentierungsproduktes 7-Methylenbicyclo[3.3.1]nonan-3-on (**5**) [8]. Letzteres entstand ferner zu 8% bei der Hydrolyse des Toluolsulfonsäure-(3-methoxy-1-adamantyl)esters (**1n**) neben 3-Methoxy-1-adamantanol (**2n**).

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Experimenteller Teil

Die Smp. wurden auf einem Büchi Smp.-Apparat (Modell 510) bestimmt und sind korrigiert. Die IR.-Spektren (Absorptionsmaxima in cm^{-1}) wurden auf einem Perkin-Elmer IR. 177-Spektrophotometer aufgenommen, die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit einem Varian EM-360. Die chemischen Verschiebungen δ (in ppm) beziehen sich auf Tetramethylsilan ($\delta=0$) als internen Standard. Wenn nicht besonders vermerkt, entsprechen die spektralen Daten den erwarteten. RT. = Raumtemperatur, RV. = Rotationsverdampfer.

Allgemeine Vorschriften zur Herstellung der *p*-Toluolsulfonsäureester 1. – A. Silbertosylat-Methode. Ein Mol-Äquivalent des Bromadamantans **3** in 4 Gewichtsteilen Acetonitril wurde mit 1,1 Mol-Äquiv. Silber-*p*-toluolsulfonat [2] in 4 Gewichtsteilen Acetonitril versetzt und bei den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen reagieren gelassen. Dann wurde vom AgBr abfiltriert, das Filtrat i.RV. eingedampft und der Rückstand umkristallisiert. Störende Verunreinigungen wurden durch Chromatographie über Silicagel entfernt.

B. Tosylchlorid-Methode. Ein Mol-Äquiv. des 1-Adamantans (**2**) in 3 bis 4 Gewichtsteilen abs. Pyridin wurde mit 0,25 Mol-Äquiv. 4-Dimethylaminopyridin und 1,2 Mol-Äquiv. Tosylchlorid versetzt

⁴) Pincock et al. [7] haben als erste gezeigt, dass **4** durch Behandlung von 1,3-Dibromadamantan (**3i**) mit Natrium-Kalium-Dispersion oder mit Butyllithium entsteht und durch wässrige Säure praktisch quantitativ in 1-Adamantanol (**2a**) übergeführt wird.

und bei den in *Tabelle 2* angegebenen Bedingungen reagieren gelassen. Dann wurde das überschüssige Tosylchlorid mit genügendem Wasser zersetzt, das Gemisch noch 30 Min. stehen gelassen und dann zwischen CH_2Cl_2 und 2N HCl verteilt. Die wässrige Phase wurde noch 2mal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die organische Phase wurde nochmals mit 2N HCl, dann mit 2N Na_2CO_3 und zuletzt mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und i.R.V. eingedampft. Der Rückstand wurde jeweils wie unten angegeben umkristallisiert.

p-Toluolsulfonsäure-(1-adamantyl)ester (1a). Aus **3a** nach Methode A. Nadeln aus Hexan, Smp. 80,5–81,5° (Smp. [4]: 80,5–81,5°) (Zers. bei RT.). – IR. (CCl_4): 3030 (arom. C–H), 2920 und 2860 (aliph. C–H), 1355, 1340, 1190 und 1175 (SO_2 –O). – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,60 (br. s, 6 H, 3 CH_2); 2,17 (br. s, 9 H, 3 CH_2 an C(2, 8 und 9) sowie 3 CH an C(3, 5 und 7); 2,43 (s, 3 H, Ar- CH_3); 7,25 (d, $J=8$ Hz, 2 H, arom. H); 7,77 (d, $J=8$ Hz, 2 H, arom. H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{S}$ (306,44) Ber. C 66,65 H 7,24% Gef. C 66,21 H 7,33%

p-Toluolsulfonsäure-(3-methyl-1-adamantyl)ester (1b). Aus 1-Methyl-3-bromadamantan [9] nach Methode A. Aus Hexan Plättchen, Smp. 61–62° (Zers. bei RT.). – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,87 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 1,20–1,69 (m, 6 H, 3 CH_2); 1,90 (s, 2 H, 2 H–C(2)); 1,95–2,33 (m, 6 H, 2 CH_2 und 2 CH); 2,40 (s, 3 H, Ar- CH_3); 7,23 (d, $J=8$ Hz, 2 H, arom. H); 7,76 (d, $J=8$ Hz, 2 H, arom. H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{S}$ (320,46) Ber. C 67,48 H 7,55% Gef. C 67,31 H 7,73%

p-Toluolsulfonsäure-(3-isopropyl-1-adamantyl)ester (1c). Aus 3-Brom-1-isopropyladamantan [5] nach Methode A., Smp. 63–64,5° (Hexan). – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,78 (d, $J=6$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{S}$ (348,51) Ber. C 68,94 H 8,10% Gef. C 68,90 H 8,33%

Essigsäure-(3-brom-1-adamantylmethyl)ester (3d). Aus (3-Brom-1-adamantyl)methanol [6] und Acetanhydrid in Gegenwart von 4-Dimethylaminopyridin und NEt_3 nach 16 Std. bei RT. Aus Hexan Prismen vom Smp. 46–47°, Ausbeute 84%. – IR. (CCl_4): 1735 (C=O). – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 2,03 (s, 3 H, COCH_3); 3,70 (s, 2 H, CH_2OAc).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{BrO}_2$ (287,21) Ber. C 54,36 H 6,69% Gef. C 54,34 H 6,78%

p-Toluolsulfonsäure-(3-acetoxymethyl-1-adamantyl)ester (1d). Aus **3d** nach Methode A. Aus Hexan Prismen vom Smp. 72,5–74°. – IR. (CCl_4): 1740 (C=O). – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 2,02 (s, 3 H, COCH_3); 2,43 (s, 3 H, Ar- CH_3); 3,70 (s, 2 H, CH_2OAc).

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{S}$ (378,49) Ber. C 63,48 H 6,93% Gef. C 63,57 H 7,04%

p-Toluolsulfonsäure-(3-brom-1-adamantylmethyl)ester (3e). Aus (3-Bromadamantyl)methanol (**31**) [6] nach Methode B. Smp. 108,5–110° (Äther/Hexan), Ausbeute 97%. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 2,42 (s, 3 H, Ar- CH_3); 3,57 (s, 2 H, CH_2OTs).

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{BrO}_3\text{S}$ (399,37) Ber. C 54,13 H 5,80% Gef. C 54,26 H 6,04%

p-Toluolsulfonsäure-(3-p-toluolsulfonyloxymethyl-1-adamantyl)ester (1e). Aus **3e** nach Methode A. Smp. 93–94,5° (Äther). – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 2,43 (s, 6 H, 2 Ar- CH_3); 3,60 (s, 2 H, CH_2OTs).

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{S}_2$ (490,65) Ber. C 61,21 H 6,17% Gef. C 61,36 H 6,22%

3-(p-Toluolsulfonyloxy)adamantan-1-carbonsäuremethylester (1f). 3-Bromadamantan-1-carbonsäure (**3m**) [10] wurde mit Diazomethan in Äther in den Methyl ester **3f** übergeführt, Smp. 35–36° (Hexan) ([10]: Smp. 32°). – IR. (CCl_4): 1730 (C=O), 1230 (C–O). – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 3,65 (s, 3 H, OCH_3).

Der Ester **3f** wurde nach Methode A. in **1f** verwandelt. Aus Cyclohexan Prismen vom Smp. 74,5–76°. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 2,42 (s, 3 H, Ar- CH_3); 3,62 (s, 3 H, OCH_3).

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{S}$ (364,46) Ber. C 62,62 H 6,64% Gef. C 62,63 H 6,80%

3-(p-Toluolsulfonyloxy)adamantan-1-carbonsäure (1m). Aus **3m** [10] nach Methode A. in DMF. Der ätherunlösliche Anteil des Rückstandes (vermutlich das Silbersalz von **1m**) wurde mit 2N HCl versetzt und ausgeäthert. Gesamtausbeute 54%, Nadeln vom Smp. 144,5–145° (Äther). – IR. (CCl_4): 3400 (br., HO assoziiert), 1700 (C=O). – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 2,41 (s, 3 H, Ar- CH_3); 8,17 (br. s, 1 H, COOH).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{S}$ (350,44) Ber. C 61,70 H 6,33% Gef. C 61,86 H 6,56%

Essigsäure-(3-brom-1-adamantyl)ester (3g) wurde durch Umsetzung von 3-Bromadamantan-1-ol (**2i**) [6] mit Acetanhydrid in Gegenwart von 4-Dimethylaminopyridin und Pyridin nach 14 Std. bei RT. erhalten. Aus Petroläther Prismen vom Smp. 45–46°. – IR. (CCl₄): 1735 (C=O), 1245 und 1230 (C–O). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,97 (s, 3 H, COCH₃); 2,67 (s, 2 H, 2 H–C(2)).

C₁₂O₁₇BrO₂ (273,18) Ber. C 52,75 H 6,27% Gef. C 52,51 H 6,51%

p-Toluolsulfonsäure-(3-acetoxy-1-adamantyl)ester (1g). Aus **3g** nach Methode A. Aus Cyclohexan Prismen vom Smp. 94,5–95,5°. – IR. (CCl₄): 1730 (C=O), 1235 (C–O). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,95 (s, 3 H, COCH₃); 2,43 (s, 3 H, Ar-CH₃).

C₁₉H₂₄O₅S (364,46) Ber. C 62,62 H 6,64% Gef. C 62,64 H 6,83%

3-(p-Toluolsulfonyloxy)adamantan-1-carbonitril (1j). Aus 3-Bromadamantan-1-carbonitril (**3j**) [11] nach Methode A. Aus Äther Plättchen vom Smp. 106–107,5° (Smp. [12]: 107–108,5°). – IR. (CCl₄): 2220 (C≡N). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 2,43 (s, 3 H, Ar-CH₃).

C₁₈H₂₁NO₃S (331,44) Ber. C 65,24 H 6,39 N 4,23% Gef. C 64,98 H 6,60 N 4,22%

3-Nitroadamantan-1-ol (2k). Die Lösung von 650 mg (3,9 mmol) 3-Aminoadamantan-1-ol (**2q**) [13] in 10 ml Aceton und 1 ml Wasser wurde unter Rühren portionenweise innerhalb 24 Std. mit 6,14 g (38,9 mmol) KMnO₄ versetzt. Nach weiteren 24 Std. Rühren bei RT. wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Aceton gewaschen und das Filtrat i.RV. eingedampft. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen, die Ätherphase mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Petroläther/Äther/CH₂Cl₂ und Sublimation bei 115°/0,01 Torr 480 mg (63%) **2k**, Smp. 195–198° ([11]: Smp. 196–202°). – IR. (CCl₄): 3600 und 1115 (tert. HO); 1535 und 1365 (NO₂). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,90 (s, HO, tauscht mit D₂O aus).

p-Toluolsulfonsäure-(3-chlor-1-adamantyl)ester (1h). Aus 3-Chloradamantan-1-ol (**2h**) [13] nach Methode B. und nach Chromatographie an Kieselgel mit Petroläther/Äther 4:1 und Kristallisation aus Cyclohexan/2-Propanol, Smp. 128–129,5°.

C₁₇H₂₁ClO₃S (340,88) Ber. C 59,90 H 6,21 Cl 10,40% Gef. C 59,85 H 6,36 Cl 10,38%

p-Toluolsulfonsäure-(3-nitro-1-adamantyl)ester (1k). Aus 3-Nitroadamantan-1-ol [11] nach Methode B. Plättchen aus Äther, Smp. 100–101,5°. – IR. (CCl₄): 1530 und 1360 (NO₂). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 2,41 (s, 3 H, Ar-CH₃).

C₁₇H₂₁NO₅S (351,43) Ber. C 58,11 H 6,02 N 3,99% Gef. C 58,37 H 6,24 N 3,90%

p-Toluolsulfonsäure-(3-brom-1-adamantyl)ester (1i). Aus 3-Bromadamantan-1-ol (**2i**) [6] nach Methode B. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Petroläther/Äther und Kristallisation aus Hexan Plättchen vom Smp. 133–134°.

C₁₇H₂₁BrO₃S (385,34) Ber. C 52,99 H 5,49 Br 20,74% Gef. C 53,07 H 5,61 Br 20,88%

p-Toluolsulfonsäure-(3-hydroxymethyl-1-adamantyl)ester (1l). Zu einer auf –65° abgekühlten Lösung von 5 g (13,7 mmol) **1f** in 70 ml abs. CH₂Cl₂ wurden innerhalb 45 Min. 28,5 ml (34,3 mmol) 1,2M Diisobutylaluminiumhydrid-Lösung in Hexan (*Fluka*) getropft. Nach 3 Std. Rühren bei –65° wurde mit 2,5 ml Wasser versetzt, auf 0° erwärmt und filtriert. Das Filtrat wurde über Na₂SO₄ getrocknet und bei 0° i.RV. eingedampft. Der Rückstand, 3,7 g (80%) eines viskosen Öls zersetzte sich bei der Kristallisation auch aus aprotischen Lösungsmitteln und bei der Chromatographie an Kieselgel. – IR. (CHCl₃): 3200–3620 (br., OH assoz.); 1600 und 1495 (Ar); 1175 und 1190 (SO₂O). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,3–1,85 (*m*, 6 H, 3 Ring-CH₂); 1,9–2,5 (*m*, 8 H, 3 Ring-CH₂ und 2 Ring-CH); 1,98 (*s*, OH, mit D₂O austauschbar); 2,43 (*s*, 3 H, Ar-CH₃); 3,32 (*s*, 2 H, CH₂O); 7,3 (*d*, *J* = 8 Hz, 2 H, arom. H); 7,7 (*d*, *J* = 8 Hz, 2 H, arom. H).

p-Toluolsulfonsäure-(3-methoxy-1-adamantyl)ester (1n). Aus 3-Methoxyadamantan-1-ol (**2n**) [6] nach Methode A. Nach der Filtration durch eine kurze Kieselgel-Säule und Kristallisation aus Äther/Petroläther, Smp. 58°. Ausbeute 65%. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 2,4 (s, 3 H, Ar-CH₃); 3,2 (s, 3 H, OCH₃).

C₁₈H₂₄O₄S (336,450) Ber. C 64,26 H 7,19% Gef. C 64,22 H 7,40%

1,3-Dehydroadamantan (Tetracyclo[3.3.1^{3,7}.0^{1,3}]decan (4). Zu 486 mg (70 mmol) fein zerschnittenem Lithium in 30 ml abs. Äther wurde die Lösung von 8,33 g (30 mmol) 1,3-Dibromadamantan (**3i**) in

50 ml abs. Äther innerhalb 1 Std. unter Rühren bei Siedetemperatur getropft. Nach 17 Std. Rühren unter Rückfluss wurde unter Argon filtriert und eine Probe der Lösung gas-chromatographisch untersucht (2,5% SE 52). Neben 11% 1-Adamantanol (**2a**), 6% Adamantan und 6% Dibromadamantan (**3i**) traten 39% **4** mit der kürzesten Retentionszeit und einer IR.-Absorption bei 3050 cm^{-1} auf. Nach dem Schütteln der Ätherphase mit 0,1N HCl, Waschen mit Wasser und Trocknen über Na_2SO_4 zeigte das Gas-Chromatogramm die Anwesenheit von 50% Adamantanol (**2a**), 36% Bromadamantan (**3a**), 8% Adamantan und 6% Dibromadamantan (**3i**) an. Nach dem Eindampfen der Ätherphase i.R.V. verblieben 5,4 g Kristalle, die mit Petroläther/Äther und CH_2Cl_2 an Kieselgel chromatographiert wurden. Ausbeute an 1-Adamantanol 2,1 g (46%), Smp. $283\text{--}285^\circ$ (subl.).

Präparative Solvolysen. – Es wurden 0,05M Lösungen der Toluolsulfonsäureester **1** in Dioxan/Wasser 70:30 während zehn Halbwertszeiten bei der mittleren in [1] angegebenen Temp. reagieren gelassen. Den Lösungen wurden jeweils 1,1 Mol-Äquiv. NEt_3 zugesetzt, im Falle von **1a**, **1b**, **1c**, **1j** und **1k** 1,1 Mol-Äquiv. NaOH. Die Lösungen wurden direkt in den Gas-Chromatographen eingespritzt. Der Nachweis der Produkte (meist Adamantanole **2**) erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten mit authentischen Proben. Dabei wurden folgende Säulen verwendet: für **1a**, **1b**, **1c**, **1j** und **1k** 2,5% SE 52 auf Chromosorb G ($100\text{--}230^\circ$); für **1d**, **1f**, **1g** und **1i** 10% SE 52 auf Chromosorb G ($80\text{--}220^\circ$) und für **1d** und **1h** 10% SE 30 auf Chromosorb G.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C.A. Grob & B. Schaub, *Helv. Chim. Acta* 65, 1720 (1982).
- [2] H.M.R. Hoffmann, *J. Chem. Soc.* 1965, 6748, 6753.
- [3] P. v. R. Schleyer & R.D. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 2700 (1961).
- [4] D.N. Kevill, K.C. Kolwyck & F.L. Weitl, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 7300 (1970).
- [5] C.A. Grob, W. Schwarz & H.P. Fischer, *Helv. Chim. Acta* 47, 1385 (1964).
- [6] W. Fischer, C.A. Grob & H. Katayama, *Helv. Chim. Acta* 59, 1953 (1976).
- [7] R.E. Pincock & E.J. Torupka, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 4593 (1969); W.B. Scott & R.E. Pincock, *ibid.* 95, 2040 (1972).
- [8] H. Stetter & P. Tacke, *Chem. Ber.* 96, 694 (1963).
- [9] J. Applequist, P. Rivers & D.E. Applequist, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5705 (1969).
- [10] H. Stetter & J. Mayer, *Chem. Ber.* 95, 667 (1962); H. Stetter & C. Wulff, *Chem. Ber.* 93, 1366 (1960).
- [11] W. Fischer & C.A. Grob, *Helv. Chim. Acta* 61, 1588 (1978).
- [12] W.P. Meyer & J.C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 1231 (1976).
- [13] H. Stetter, J. Gärtner & P. Tacke, *Chem. Ber.* 98, 3888 (1965).