83. Synthese und Hydrolyse von 4-substituierten *p*-Nitrobenzolsulfonsäure-(2-adamantyl)estern

von **Cyril A. Grob***, **Gerhard Wittwer** und **K. Rama Rao**

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

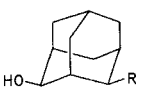
(7.I.85)

Synthesis and Hydrolysis of 4-Substituted 2-Adamantyl *p*-Nitrobenzenesulfonates

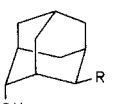
Several 4^e-substituted 2^e- and 2^a-adamantyl *p*-nitrobenzenesulfonates have been prepared by new routes. Their hydrolysis products are described.

Für eine Untersuchung von induktiven Substituenteneffekten bei unimolekularen (S_N1) Reaktionen wurden die 4^e-substituierten 2^e- und 2^a-Adamantanole **1b–n** bzw. **2b–n** sowie deren *p*-Nitrobenzolsulfonsäureester ('Nisylate') **3** und **4** (X = ONs) benötigt[1]) [1]. Im folgenden werden die Synthese und die Hydrolyseprodukte dieser Verbindungen beschrieben.

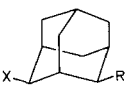
Synthesen. – Als Ausgangsmaterialien kamen vor allem die bekannten 4^e- und 4^a-Hydroxyadamantan-2^e-carbonsäuren **1e** bzw. **2e**, sowie deren Methylester **1f** und **2f** in Frage. Da sich aber die Herstellung dieser Verbindungen in grösserem Maßstab nach beschriebenen Verfahren [2] als zu wenig ergiebig erwies[2]), wurde ein neuer, kürzerer Weg eingeschlagen.



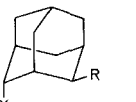
1



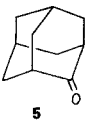
2



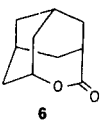
3 X = ONs, OTs



4 X = ONs, OTs

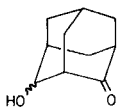


5

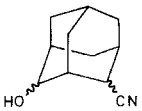


6

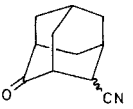
R	R	R
a H	**f** $COOCH_3$	**k** CH_2OH
b CH_3	**g** Cl	**l** CH_2OCH_3
c CH_2OAc	**h** Br	**m** $CONHNH_2$
d CH_2Br	**i** CN	**n** $CONH_2$
e COOH	**j** COONa	**o** OH



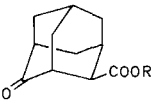
7



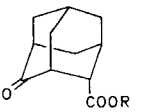
8



9



10a R = H
b R = CH_3



11a R = H
b R = CH_3

12

[1]) Die Konfiguration von Substituenten am gleichen Cyclohexanring von Adamantan (Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan) wird mit äquatorial (e) bzw. axial (a) bezeichnet.

[2]) Diese gehen vom sog. *Meerwein*-Ester [3] aus.

Tab. 1. *Chemische Verschiebungen [ppm] von H–C(2) und H–C(4) in den ^{1}H-NMR-Spektren der 4^e-substituierten 2^e- und 2^a-Adamantanole* **1** *bzw.* **2**[a])

	R	**1**		**2**		Lsgm.	
		H_a–C(2)	H_a–C(4)	H_e–C(2)	H_a–C(4)		
d	CH_2Br	3,90	–	4,28	–	$CDCl_3$	[16]
e	COOH	4,15	*ca.* 2,8	4,23	3,62	(D_5)Pyridin	[2]
f	$COOCH_3$	3,89	*ca.* 2,4	3,94	3,08	$CDCl_3$	[2]
o	OH	3,75	3,75	3,97	4,18	$CDCl_3$	[17]
g	Cl	3,84	4,22	4,05	4,70	$CDCl_3$	[17]
h	Br	3,88	4,48	4,09	5,00	$CDCl_3$	[9]
i	CN	3,82	2,84	3,98	3,38	$CDCl_3$	[b])

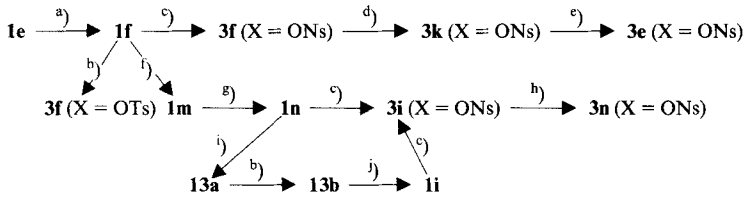
[a]) Die gefundenen Werte stimmten mit den Literaturwerten überein (±0,04 ppm). Des besseren Vergleichs wegen sind alle Verbindungen **1** und **2** gleich numeriert (systematische Namen im *Exper. Teil*).

[b]) Diese Arbeit.

Das aus Adamantan über die Stufen **5** [4] und **6** [5] erhältliche Gemisch der epimeren 4^e- und 4^a-Hydroxyadamantan-2-one **7** [5] [6] wurde mit *p*-Toluolsulfonylmethyl-isocyanid (Tosmic) nach *Oldenziel et al.* [7] zum Gemisch der stereoisomeren Hydroxynitrile **8** umgesetzt. *Jones*-Oxidation lieferte daraus die epimeren Ketonitrile **9**, welche zu den epimeren Ketosäuren **10a** und **11a** hydrolysiert wurden. Aufgrund der gaschromatographischen Analyse ihrer Methylester **10b** und **11b** waren die Säuren im Verhältnis 2:1 vorhanden. Wie bekannt [2], waren sie durch Chromatographie an Kieselgel leicht trennbar.

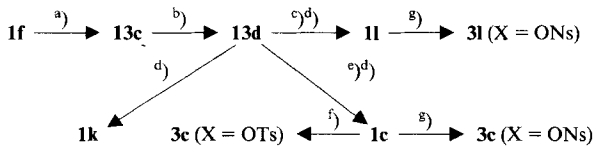
Die Reduktion der reinen 2^e-Ketosäure **10a** mit $NaBH_4$ sowie mit anderen üblichen Reduktionsmitteln führte zu gleichen Anteilen der 4^e- und 4^a-Hydroxy-2^e-adamantancar-

Schema 1



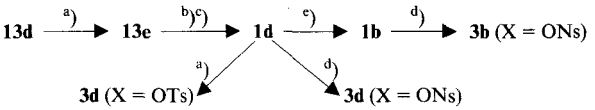
[a]) CH_2N_2.
[b]) TsCl/Pyridine.
[c]) NsCl/Pyridin.
[d]) Diisobutylaluminiumhydrid.
[e]) *Jones*-Oxidation.
[f]) NH_2NH_2.
[g]) Ni/H_2.
[h]) H_2O_2/NaOH.
[i]) Dihydropyran/H^+.
[j]) CH_3OH/HCl.

Schema 2



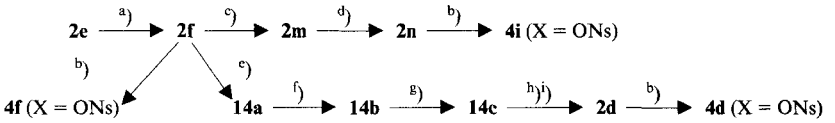
[a]) Dihydropyran/H^+.
[b]) $LiAlH_4$.
[c]) NaH/CH_3I.
[d]) CH_3OH/H^+.
[e]) Ac_2O/Et_3N.
[f]) TsCl/Pyridin.
[g]) NsCl/Pyridin.

Schema 3



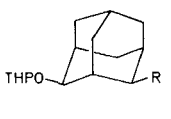
a) TsCl/Pyridin.
b) LiBr.
c) 2N HCl.
d) NsCl/Pyridin.
e) H_2/Pd.

Schema 4



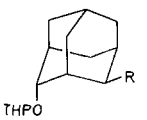
a) CH_2N_2.
b) NsCl/Pyridin.
c) NH_2NH_2.
d) H_2/Ni.
e) Dihydropyran/H^+.
f) $LiAlH_4$.
g) TsCl/Pyridin.
h) LiBr.
i) 2N HCl.

bonsäuren **1e** bzw. **2e**, welche leicht getrennt werden konnten und deren Schmelzpunkte und ^{1}H-NMR-Spektren mit den Literaturwerten [2] übereinstimmten *(Tab. 1)*. Ihre Umwandlung in die 'Nisylate' **3** und **4** (X = ONs) und teils in die Tosylate (X = OTs), ist in den *Schemata 1–4* zusammengefasst. Nur die Chlor- und Bromadamantanole **1g, h** und **2g, h** wurden auf bekanntem Wege [8] [9] durch Addition von HOCl bzw. HOBr an 2,4-Didehydroadamantan (**12**) hergestellt. Grössere Mengen **2h** erhält man indessen leichter durch Hydrierung des Bromketons **16** [8] mit H_2/Pt, das ein leicht trennbares (3:2)-Gemisch **1h**/**2h** liefert. Die 'Nisylate' **3b–l** und **4b–l**, und die Tosylate **3c, 3f** und **3g** (X = OTs) wurden durch Umsetzung der Adamantanole mit den entsprechenden Sulfonylchloriden in Pyridin hergestellt.



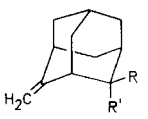
13

R
a $CONH_2$
b CN
c $COOCH_3$
d CH_2OH
e CH_2OTs



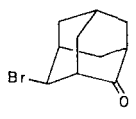
14

R
a $COOCH_3$
b CH_2OH
c CH_2OTs
d CH_2Br

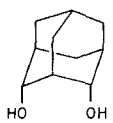


15

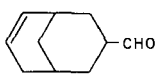
R
a R = OH, R' = H
b R = H, R' = OH



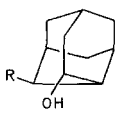
16



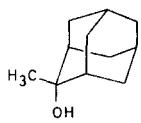
17



18



19



20

21

Hydrolysen. – Die Hydrolyse der 'Nisylate' **3** und **4** in 70% Dioxan führte in der Regel zu Gemischen der 2^e- und 2^a-Adamantanole **1** bzw. **2** in über 97% Ausbeute *(Tab. 2)*. Nur im Falle der 'Chlor- und Bromnisylate' **3** und **4** (R = Cl bzw. Br) wurden durch weitere Hydrolyse grössere Mengen der bekannten Diole **1o**, **2o** und **17** [10] gebildet. Nach Zusatz von Et_3N zu den Reaktionslösungen fragmentierten sich die Halogenadamantanole **1g** und **1h** zum Bicyclo[3.3.1]non-6-en-3-carboxaldehyd (**18**), eine Reaktion, die in ähnlicher Form bereits von *Sasaki et al.* [11] beobachtet worden ist. Zudem führte Zusatz dieser Base zur Bildung von Alkoholen in 0,4 bis 0,8% Ausbeute, bei welchen es sich vermutlich um Protoadamantanole **19** handelt. Wie *Lenoir* [12] gezeigt hat, lagern sich diese in saurer Lösung in die stabileren 2-Adamantanole um.

Bei der Hydrolyse von **3d** (R = $BrCH_2$) entstanden geringe Mengen eines Gemisches der 4-Methyliden-2^e- und 2^a-adamantanole **15a** bzw. **15b** durch HBr-Elimination. Im Falle des Natriumsalzes **3j** der Säure **3e** wurden *ca.* 2% 2,4-Didehydroadamantan (**12**) durch Homofragmentierung unter CO_2-Abspaltung [13] gebildet. Ferner entstanden bei der Hydrolyse des 'Nisylates' **3b** (R = CH_3) durch (4→2)-Hydridverschiebung höchstens 0,05% des bekannten tertiären Alkohols **20** [14]. Somit treten bei diesen S_N1-Reaktionen *Wagner-Meerwein*-Umlagerungen und Hydrid-Verschiebungen in sehr untergeordnetem Masse auf (siehe [1]).

Die als Hauptprodukte gebildeten Adamantanole **1** und **2** konnten auch mittels Kapillar-Chromatographie nur schlecht getrennt werden. Hingegen gelang die Auftrennung nach ihrer Überführung in Trifluoressigsäureester nach *Whiting et al.* [15]. Die so ermittelten Anteile der unter Retention bzw. Inversion gebildeten 2^e- bzw. 2^a-Adamantanole *(Tab. 2)* stimmten innerhalb der Fehlergrenze (±2%) mit den durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie gemessenen Werten überein. Wie in der vorangegangenen Mitteilung ausgeführt wird [1], sprechen diese Befunde für eine nur geringe Verbrückungstendenz der aus **3a** und **4a** intermediär gebildeten 2-Adamantyl-Kationen **21** [16].

Tab. 2. *Ausbeuten der Hydrolyseprodukte (in %) von* p-*Nitrobenzolsulfonsäure-[4^e-R-2-^{e} und 4^e-R-2^a-adamantyl]ester* **3** *bzw.* **4** *(X = ONs) in 70% (v/v) Dioxan*

	R	**1**[a])	**2**[a])	Übrige Produkte
a	H	100[b])		
b	CH_3	74	24	
c	CH_2OAc	71	29	
d	CH_2Br	70 (20)	29 (78)	**15**: 1,5[c])
e	COOH	60	40	
f	$COOCH_3$	60 (22)	40 (74)	
g	Cl	58	40	**1o**: 0,9; **2o**: 1,1
h	Br	38 (19)	36 (75)	**1o**: 11; **2o**: 13; **17**: 2
i	CN	49 (30)	51 (70)	
j	COONa	68	29	**12** 1,8[d])
k	CH_2OH	72	28	
l	CH_2OCH_3	70	30	
m	$CONH_2$	57	43	

[a]) Ausbeuten der Hydrolysen von **3**; Werte in Klammern beziehen sich auf die Hydrolysen von **4**. [b]) In Gegenwart von 1,1 Äquiv. Et_3N entstehen *ca.* 0,5% 4-*exo*-Protoadamantanol **19** (R = H). [c]) Ein (2:1)-Gemisch der 2^e- und 2^a-Alkohole. [d]) Neben 0,4% eines nicht identifizierten Alkohols.

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

Experimenteller Teil

Allgemeines. Die Schmelzpunkte (Schmp.) wurden in geschlossenen Kapillaren auf einem Apparat nach *Tottoli* bestimmt. Sie sind korrigiert, Fehlergrenze ±1 °C. Die Siedepunkte (Sdp.) sind nicht korrigiert. Die GC-Analysen erfolgten auf Kapillarsäulen *OV-225* und *Carbowax 20 M* mit He als Trägergas. Wenn nicht besonders vermerkt, sind die IR- und ^{1}H-NMR-Spektren mit den angegebenen Strukturen im Einklang. Die Verbrennungsanalysen besorgte Herr *Erwin Thommen.*

Synthesen. – Die p-*Nitrobenzolsulfonsäureester* ('Nisylate', X = ONs) **3** und **4** und die p-*Toluolsulfonsäureester* (Tosylate, X = OTs) wurden, wo nicht anders vermerkt, nach folgender allgemeiner Vorschrift hergestellt: Die 4^e-substituierten 2^e- und 2^a-Adamantanole **1** bzw. **2** wurden bei 60° mit 1,5 Mol-Äquiv. *p*-Nitrobenzolsulfonylchlorid bzw. *p*-Toluolsulfonylchlorid in abs. Pyridin (2 ml/mmol) zur Reaktion gebracht. Zur vollständigen Umsetzung war eine Reaktionszeit von 15 bis 25 h nötig. Dann wurde auf RT. abgekühlt und überschüssiges Arylsulfonylchlorid mit Eiswasser (0,2 ml/mmol **1**) während 30 min hydrolysiert. Das Gemisch wurde mit 2N HCl kongosauer gestellt und 3mal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die CH_2Cl_2-Extrakte wurden mit 2N Na_2CO_3 und dann mit H_2O gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und i. RV. eingedampft.

4^e- und 4^a-Hydroxytricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan-2-on (**7**). In Anlehnung an [5] und [6] wurden 100 g (0,60 mol) 4-Oxahomoadamantan-5-on (**6**) [5] in 1 l 50% (*v*/*v*) H_2SO_4 4,5 h bei 92–94° zur Reaktion gebracht. Das Gemisch wurde auf 2 l Eiswasser gegossen und 3mal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die Extrakte wurden mit H_2O neutral gewaschen, vereinigt, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde in 100 ml MeOH aufgenommen, mit 150 ml 5N NaOH versetzt und 2 h bei 90° gerührt. Dann wurde mit 500 ml H_2O verdünnt und 4mal mit 200 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die Extrakte wurden 2mal mit H_2O gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und eingedampft: 49,1 g (49%) kristallines Gemisch **7** (GC: 4^e-OH/4^a-OH 36:64). Die alkalische wässr. Lsg. wurde mit konz. HCl kongosauer gestellt und wie oben mit CH_2Cl_2 extrahiert. Man erhielt 22 g rohes **6**, welches nach Reinigung an einer Kieselgelsäule mit Petroläther wieder eingesetzt wurde. Die Auftrennung des Gemisches **7** durch Chromatographie an Kieselgel mit Petroläther/Aceton 9:1 nach [6] gelang nur unvollständig. Aus 5 g **7** wurden 0,6 g des 4^e-Isomeren von Schmp. 310–315° erhalten. IR (KBr): 3400 (OH); 2920, 2860 (C–H); 1717 (C=O). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,6–2,6 (*m*, 12 Gerüst-H); 2,8 (*s*, OH, verschwindet mit D_2O); 3,95 (*s*, H–C(4)).

Weiteres Eluieren ergab 1,8 g Mischfraktion und schliesslich 2,41 g des 4^a-Isomeren, Schmp. 320–324°. IR (KBr): 3400 (OH); 2920, 2860 (C–H); 1710 (C=O). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,6–2,7 (*m*, 12 Gerüst-H); 2,9 (*s*, OH, verschwindet mit D_2O); 4,28 (*s*, H–C(4)). Anal. ber. für $C_{10}H_{14}O_2$ (166,22): C 72,26, H 8,49; gef.: C 72,22, H 8,69.

4-Oxo-2^e- und 4-Oxo-2^a-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decancarbonitril (**9**). Ein Gemisch von 100 g (0,60 mol) Gemisch **7** und 152 g (0,78 mol) *p*-Toluolsulfonylmethyl-isocyanid (Tosmic) [18] in 2 l Dimethoxyäthan wurde mit 60 ml (1,02 mol) EtOH versetzt. Zur klaren, braunen Lsg. wurden bei 5° unter Feuchtigkeitsausschluss langsam 168 g (1,5 mol) festes K(*t*-BuO) gegeben, so dass die Temp. 10° nicht überstieg. Nach 1 h bei RT. und 3 h bei 35–40° wurde die Suspension i. RV. bei 30° auf *ca.* 400 ml eingeengt, mit 1,5 l Et_2O und 200 ml H_2O versetzt und bei 0° unter kräftigem Rühren mit 350 ml 2N HCl neutralisiert. Die wässr. Phase wurde abgetrennt und mit 2mal 500 ml Et_2O extrahiert. Die Et_2O-Phasen wurden 2mal mit H_2O gewaschen, vereinigt, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und eingedampft: 120 g rohes Gemisch **8** als gelbliche Kristalle. Diese wurden in 900 ml Aceton/Benzol 1:1 gelöst und mit 270 ml 8N *Jones*-Reagenz [19] bei 15° versetzt. Nach 14 h Rühren bei RT. wurde überschüssiges Reagens mit 8 ml ges. $NaHSO_3$-Lsg. reduziert und die grüne 2phasige Lsg. mit 750 ml Benzol verdünnt. Die wässr. Phase wurde abgetrennt und 2mal mit 400 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten Benzol-Extrakte wurden 3mal mit H_2O gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft: 89,4 g (85% bzgl. **7**) Gemisch **9** der 2^e- und 2^a-Isomere im Verhältnis 2:1, Schmp. 210,5–214,5°. IR (KBr): 2240 (CN); 1725 (C=O). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,7–2,9 (*m*, 12 Gerüst-H); 3,11 (*s*, 0,7H, H_a–C(2)); 3,28 (*s*, 0,3H, H_e–C(2)). Anal. ber. für $C_{11}H_{13}NO$ (175,22): C 75,40, H 7,48, N 7,99; gef.: C 75,21, H 7,59, N 7,73.

*4-Oxo-2^e- und 4-Oxo-2^a-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decancarbonsäure (***10a** *bzw.* **11a**). Das obige Gemisch **9** (88 g) wurde mit 50 Gew.-% H_2SO_4 (440 ml) versetzt und 16 h bei 120° intensiv gerührt. Das dunkelbraune Gemisch wurde auf RT. abgekühlt, auf 500 g Eis gegossen und 1mal mit 500 ml und 3mal mit 250 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten Benzol-Phasen wurden unter kräftigem Rühren mit 500 ml 10% Na_2CO_3-Lsg. versetzt. Die alkalische wässr. Phase wurde abgetrennt und die Benzol-Phase 2mal mit 125 ml 1% Na_2CO_3-Lsg. und 1mal mit 125 ml H_2O extrahiert. Eindampfen der über Na_2SO_4 getrockneten Benzol-Lsg. ergab 3,5 g Neutralteil. Die wässr. Phasen wurden mit 500 ml $CHCl_3$ versetzt und unter Rühren mit konz. HCl kongosauer gestellt. Die $CHCl_3$-Phase wurde abgetrennt und die wässr. Phase 3mal mit 100 ml $CHCl_3$ extrahiert. Die vereinigten $CHCl_3$-Extrakte wurden 2mal mit 150 ml H_2O gewaschen, getrocknet und eingedampft: 90,3 g (93%) rohes **10a**/**11a** als gelbes Öl (GC einer mit CH_2N_2 veresterten Probe: Isomeren im Verhältnis 2:1). Eine Lsg. von 103 g **10a**/**11a** in 100 ml Benzol wurde auf eine Silicagel-Säule (1000 g Kieselgel *60*, 0,06–0,2 mm, Akt. II–III, *Merck*) gegeben. Eluieren mit Benzol und

steigenden Anteilen an CH_2Cl_2 lieferte 52,3 g reines **10a**. Weiteres Eluieren mit CH_2Cl_2 ergab 10,8 g **10a**/**11a** im Verhältnis 3:2. Schliesslich wurde mit CH_2Cl_2/MeOH 95:5 eine weitere Fraktion eluiert, die 94% **11a** enthielt. Zweimalige Kristallisation der Hauptfraktion aus Benzol/Cyclohexan ergab 46 g reines **10a** in länglichen Kristallen vom Schmp. 122–123° ([2]: 127°). IR (KBr): 3700–2500 (COOH); 2920, 2860 (C–H); 1710 (C=O). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,7–2,15 (*m*, 4 CH_2); 2,24 (*s*, H–C(7)); 2,58 (br., H–C(1), H–C(5)?); 2,91 (br., H–C(2), H–C(3)?); 9,6 (br. COOH); in Übereinstimmung mit [2]. Anal. ber. für $C_{11}H_{14}O_3$ (194,23): C 68,02, H 7,27; gef.: C 68,04, H 7,36.

4^e-Hydroxy-2^e-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decancarbonsäure (**1e**). Zu einer Lsg. von 50,8 g (0,262 mol) **10a** in 290 ml 1N NaOH wurden unter Eiskühlung und Rühren portionenweise 3,54 g (0,092 mol) $NaBH_4$ gegeben und bis zur vollständigen Umsetzung weitere 4 h bei 0–10° gerührt. Dann wurde der $NaBH_4$-Überschuss durch langsame Zugabe von 5N HCl zerstört. Nach weiterer Zugabe von 5N HCl wurden das ausgefallene **1e**/**2e** bei 0° abfiltriert, 3mal mit 100 ml kaltem H_2O gewaschen und bei 60°/12 Torr getrocknet: 47,3 g (92%) **1e**/**2e** im Verhältnis 1:1 vom Schmp. 182–210°. Nach 3maliger Kristallisation aus wenig MeOH wurden 17,5 g (34%) reines **1e** erhalten, Schmp. 246,5–248° ([2]: 253°). IR (KBr): 3440 (OH); 3200–2400 (COOH). ^{1}H-NMR (C_5D_5N): 1,3–3,0 (*m*, 13 Gerüst-H); 4,18 (*s*, H_a–C(4)); 8,3 (br., COOH, OH). Anal. ber. für $C_{11}H_{16}O_3$ (196,24): C 67,32, H 8,22; gef.: C 67,19, H 8,39.

4^a-Hydroxy-2^e-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decancarbonsäure (**2e**). Die vereinigten methanolischen Mutterlaugen der Kristallisation von **1e** wurden eingedampft. Der Rückstand wurde mit CH_2Cl_2/MeOH (5%) an Silicagel chromatographiert. Nach einigen Mischfraktionen wurde fast reines **2e** eluiert und aus CH_2Cl_2/MeOH kristallisiert. Ausbeute 28%, Schmp. 218–220° ([2]: 225°). ^{1}H-NMR (C_5D_5N): 3,66 (br., H_a–C(2)); 4,23 (br., H_e–C(4)); 2,83 (*s*, H–C(3)). Anal. ber. für $C_{11}H_{16}O_3$: C 67,32, H 8,22; gef.: C 67,13, H 8,32.

4^e-Hydroxy-2^e-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decancarbonsäure-methylester (**1f**). Zu einer Suspension von 32,2 g (0,164 mol) **1e** in 50 ml MeOH wurde eine *ca.* 0,2M CH_2N_2 Lsg. in Et_2O bis zur bleibenden Gelbfärbung getropft. Die klare Lsg. wurde i. RV. eingeengt, der Rückstand in 300 ml Et_2O aufgenommen und mit 50 ml 5% $NaHCO_3$-Lsg. und 2mal mit je 50 ml H_2O gewaschen. Die wässr. Phasen wurden 2mal mit 100 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten Et_2O-Extrakte wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und eingedampft. Destillation des Rückstandes ergab 32,0 g (93%) **1f** als farbloses viskoses Öl, Sdp. 129–132°/0,08 Torr. IR (Film): 3430 (OH); 1732 (C=O). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,3–2,7 (*m*, 13 Gerüst-H); 2,6 (*s*, OH, verschwindet mit D_2O); 3,68 (*s*, $COOCH_3$); 3,89 (*s*, H–C(4)). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): 26,9 (*d*, C(7)); 27,2 (*t*, C(10)); 28,7 (*d*, C(1)); 30,9 (*t*, C(6)); 33,8 (*d*, und *t*, C(5) bzw. C(8)); 36,0 (*d*, C(3)); 36,4 (*t*, C(9)); 48,8 (*d*, C(2)); 51,5 (*q*, CH_3O); 74,4 (*d*, C(4)); 174,3 (*s*, C=O). Anal. ber. für $C_{12}H_{18}O_3$ (210,26): C 68,54, H 8,63; gef.: C 68,63, H 8,79.

4^e-(p-Nitrobenzolsulfonyloxy)-2^e-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decancarbonsäure-methylester (**3f**; *X = ONs*). Veresterung von 4,21 g (20 mmol) **1f** mit 6,65 g (30 mmol) *p*-Nitrobenzolsulfonylchlorid in 40 ml abs. Pyridin nach der allgemeinen Vorschrift ergab nach Kristallisation aus $CHCl_3$/Hexan 7,11 g (90%) **3f** (X = ONs), Schmp. 157,5–158,5°. Anal. ber. für $C_{18}H_{21}NO_7S$ (395,42): C 54,67, H 5,35, N 3,54; gef.: C 54,68, H 5,30, N 3,59.

4^e-(p-Toluolsulfonyloxy)-2^e-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decancarbonsäure-methylester (**3f**; *X = OTs*). Tosylierung von 420 mg (2 mmol) **1f** mit 587 mg (3 mmol) TsCl in 4 ml Pyridin bei 60° ergab nach Kristallisation aus Et_2O/Hexan 620 mg (85%) **3f** (X = OTs), Schmp. 72–73°. Anal. ber. für $C_{19}H_{24}NO_5S$ (364,45): C 62,61, H 6,64; gef.: C 62,47, H 6,76.

p-*Nitrobenzolsulfonsäure-[4^e-hydroxymethyl-2^e-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decyl]ester* (**3k**; *X = ONs*). Zu einer Lsg. von 790 mg (2 mmol) **3f** (X = ONs) in 20 ml abs. Benzol wurden bei 0° tropfenweise 4,0 ml (4 mmol) einer 20% Lsg. von Diisobutylaluminiumhydrid in Hexan gegeben. Nach 30 min wurde vorsichtig mit 1 ml H_2O zersetzt, das Gemisch mit 2N HCl kongosauer gestellt und mit 3mal 30 ml Benzol extrahiert. Die Extrakte wurden mit H_2O gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und i. RV. eingedampft. Nach Kristallisation aus $CHCl_3$/Hexan 705 mg (96%) **3k** (X = ONs), Schmp. 128,5–130° (verfärbt sich rot-braun). Anal. ber. für $C_{17}H_{21}NO_6S$ (367,41): C 55,57, H 5,76, N 3,81; gef.: C 55,69, H 6,00, N 3,67.

4^e-(p-Nitrobenzolsulfonyloxy)-2^e-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decancarbonsäure (**3e**; *X = ONs*). Eine Lsg. von 730 mg (2 mmol) **3k** (X = ONs) in 20 ml Aceton/Benzol 1:1 wurde mit 1,2 ml 8N *Jones*-Reagens (1,2 Mol-Äquiv.) versetzt. Nach 3 h bei RT. wurde wenig i-PrOH zugegeben und die dunkelgrüne 2phasige Lsg. mit 5 ml H_2O und 30 ml Benzol versetzt. Die wässr. Phase wurde abgetrennt und 2mal mit Benzol extrahiert. Die vereinigten Benzolextrakte wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und eingedampft. Nach Kristallisation des Rückstandes aus Aceton/Benzol 496 mg (65%) **3e** (X = ONs) von Schmp. 192–194° (Zers.). Anal. ber. für $C_{17}H_{19}NO_7S$ (381,40): C 53,53, H 5,02, N 3,67; gef.: C 53,67, H 5,15, N 3,67.

4^e-Hydroxy-2^e-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decancarboxamid (**1n**). Eine Lsg. von 5,25 g (25 mmol) **1f** in 35 ml $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ und 35 ml EtOH wurde 45 h unter Rückfluss erwärmt. Eindampfen ergab das Hydrazid **1m** als amorphen Rückstand. Dieser wurde in 80 ml EtOH gelöst und mit *ca.* 25 g frisch hergestelltem *Raney*-Ni *W2* [20] versetzt (sofort kräftige NH_3-Entwicklung). Das Gemisch wurde 15 h unter Rückfluss gerührt. Darauf wurde abgekühlt, der Katalysator abfiltriert und mit EtOH gewaschen und das Filtrat eingedampft. Nach 2maliger

Kristallisation aus Aceton/Benzol 3,17 g (65%) **1n**, Schmp. 151–153,5°. IR (KBr): 3600–3000 (OH und NH_2); 2915, 2860 (C–H); 1650 1610 ($CONH_2$). ^{1}H-NMR ((D_6)DMSO): 1,1–2,8 (*m*, 13 Gerüst-H); 3,66 (*s*, H–C(4)); 4,6 (br. OH, verschwindet mit D_2O); 6,6 und 6,9 (br., je 1H, $CONH_2$). Anal. ber. für $C_{11}H_{17}NO_2$ (195,25): C 67,66, H 8,78, N 7,17; gef.: C 67,38, H 8,99, N 6,72.

4^e-(p-Nitrobenzolsulfonyloxy)-2^e-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decancarbonitril (**3i**; *X = ONs*). Eine Lsg. von 1,95 g (10 mmol) **1n** in 20 ml Pyridin wurde bei 0° mit 6,65 g (30 mmol) *p*-Nitrobenzolsulfonylchlorid versetzt und dann 30 h bei 60° reagieren gelassen. Übliche Aufarbeitung und Kristallisation aus $CHCl_3$/Hexan ergaben 2,83 g (78%) **3i** (X = ONs), Schmp. 168–170°. IR ($CHCl_3$): 2240 (CN); 1608 (arom. C,C); 1532 (NO_2); 1350, 1183 (ONs). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,3–2,5 (*m*, 12 Gerüst-H); 2,87 (*s*, H–C(2)); 4,75 (*s*, H–C(4)); 8,08, 8,39 (*AA'BB'*, $J_{AB} = 9$, je 2H, $NO_2C_6H_4$). Anal. ber. für $C_{17}H_{18}N_2O_5S$ (362,40): C 56,34, H 5,01, N 7,73; gef. C 56,47, H 5,09, N 7,55%.

4^e-Hydroxy-2^e-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decancarbonitril (**1i**). Die Lsg. von 390 mg (2 mmol) **1n** und 0,4 ml Dihydropyran in 4 ml Et_2O und 0,5 ml Dimethylformamid wurde mit *ca.* 5 mg TsOH versetzt und 16 h bei RT. gerührt. Darauf wurde mit H_2O verdünnt und mit Et_2O extrahiert. Die Et_2O-Extrakte wurden über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand **13a** wurde in 3 ml abs. Pyridin gelöst und bei 0° mit 460 mg (2,4 mmol) TsCl versetzt. Nach 12 h bei RT. (→**13b**) wurde überschüssiges TsCl mit 0,4 ml H_2O während 30 min hydrolysiert und zur Abspaltung von THP mit 10 ml MeOH und 10 ml 2N HCl versetzt. Nach 1 h bei RT. wurde das MeOH i. RV. entfernt und **1i** wie üblich mit Et_2O extrahiert. Sublimation des Rückstandes aus den Et_2O-Extrakten bei 60°/0,05 Torr ergab 310 mg (87%) **1i**, Schmp. 206–207°. IR (KBr): 3430 (OH); 2235 (CN). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,3–2,4 (*m*, 12 Gerüst-H); 1,8 (*s*, OH, verschwindet mit D_2O); 2,84 (*s*, H–C(2)); 3,82 (*s*, H–C(4)). Anal. ber. für $C_{11}H_{15}NO$ (177,24): C 74,54, H 8,53, N 7,90; gef.: C 74,25, H 8,77, N 8,04.

4^e-(p-Nitrobenzolsulfonyloxy)-2^e-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decancarboxamid (**3n**; *X = ONs*). Zu einer Lsg. von 1,09 g (3 mmol) **3i** (X = ONs) in 40 ml Aceton wurden unter kräftigem Rühren 5 ml 30% H_2O_2-Lsg. und 2 ml 5N NaOH getropft (O_2-Entwicklung). Nach 24 h bei RT. wurde das Gemisch mit 50 ml H_2O verdünnt und 3mal mit 50 ml $CHCl_3$ extrahiert. Die Extrakte wurden 2mal mit H_2O gewaschen, getrocknet und eingedampft. Kristallisation des Rückstandes aus $CHCl_3$/Hexan ergab 635 mg (56%) **3n** (X = ONs), Schmp. 175–177°. Anal. ber. für $C_{17}H_{20}N_2O_6S$ (380,41): C 53,67, H 5,30, N 7,37; gef.: C 53,73, H 5,50, N 7,29.

4^e-(3,4,5,6-Tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy-2^e-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decancarbonsäure-methylester (**13c**). Eine Lsg. von 10,0 g (47,5 mmol) **1f** in 30 ml abs. Et_2O wurde mit 8,0 g (95 mmol) 3,4-Dihydro-2*H*-pyran *(Fluka)* und 50 mg TsOH versetzt und 15 h bei RT. gerührt. Darauf wurde mit 100 ml Et_2O verdünnt und nacheinander mit 25 ml 5% $KHCO_3$-Lsg. und 2mal 25 ml H_2O gewaschen. Die wässr. Phasen wurden mit Et_2O extrahiert. Eindampfen der getrockneten und filtrierten Et_2O-Extrakte ergab 13,8 g (98%) reines **13c** als farbloses Öl. Anal. ber. für $C_{17}H_{26}O_4$ (294,38): C 69,36, H 8,90; gef.: C 69,41, H 9,07.

4^e-(3,4,5,6-Tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan-2^e-methanol (**13d**). Zu 3,42 g (90 mmol) $LiAlH_4$ in 100 ml abs. Et_2O wurde unter N_2 bei RT. eine Lsg. von 13,25 g (45 mmol) **13c** in 100 ml Et_2O getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Gemisch 6 h unter Rückfluss erwärmt. Darauf wurde auf 0° abgekühlt, vorsichtig mit 13 ml 1N NaOH versetzt und 12 h bei RT. gerührt. Die entstandene weisse Suspension wurde filtriert, mit Et_2O gewaschen und das Filtrat eingedampft: 11,8 g (98%) **13d**. Zur Analyse wurde eine Probe im Kugelrohr bei 110°/0,01 Torr destilliert. Anal. ber. für $C_{16}H_{26}O_3$ (266,37): C 72,14, H 9,84; gef.: C 72,11, H 10,00.

4^e-Hydroxymethyl-2^e-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decanol (**1k**). Zur Abspaltung von THP wurden 1,5 g (5,6 mmol) **13d** 1,5 h mit 10 ml MeOH/2N HCl 1:1 gerührt. Dann wurde das MeOH i. RV. entfernt und das **1k** mit $CHCl_3$ extrahiert. Trocknen, Filtrieren und Eindampfen der $CHCl_3$-Extrakte ergaben 1,0 g rohes **1k**. Nach Kristallisation aus Aceton/Hexan 835 mg (82%) **1k**, Schmp. 151,5–153,5°. Anal. ber. für $C_{11}H_{18}O_2$ (182,25): C 72,49, H 9,96; gef.: C 72,50, H 10,14.

4^e-Methoxymethyl-2^e-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decanol (**1l**) wurde in Anlehnung an [21] hergestellt. Zu einer Suspension von 240 mg (10 mmol) NaH (gewaschen mit abs. Et_2O) in 4 ml abs. THF wurden zuerst 0,75 ml MeI und dann bei 40° eine Lsg. von 1,33 g (5 mmol) **13d** in 1,5 ml THF getropft. Nach beendeter Zugabe wurde 6 h bei 45–50° reagieren gelassen, dann überschüssiges NaH durch Zugabe von H_2O zerstört und das Gemisch mit 4 ml 2N HCl auf pH 1–2 gestellt. Nach 2 h wurde das THF i. RV. bei 30° abgedampft und der Rückstand mit $CHCl_3$ extrahiert. Die $CHCl_3$-Extrakte wurden vereinigt, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und eingeengt. Destillation des Rückstandes i. HV. bei 115° im Kugelrohr ergab 685 mg (70%) **1l** als farbloses Öl. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,3–2,4 (*m*, 13 Gerüst-H); 1,7 (*s*, OH, verschwindet mit D_2O); 3,34 (*s*, CH_3O); 3,53 (*d*, $J = 7$, CH_2OCH_3); 3,86 (*s*, H–C(2)). Anal. ber. für $C_{12}H_{20}O_2$ (196,28): C 73,43, H 10,27; gef.: C 73,20, H 10,41.

p-Nitrobenzolsulfonsäure-[4^e-methoxymethyl-2^e-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decyl]ester (**3l**; *X = ONs*). Ein Gemisch von 393 mg (2 mmol) **1l** und 665 mg (3 mmol) *p*-Nitrobenzolsulfonylchlorid in 4 ml abs. Pyridin wurde 18 h bei 60°

stehengelassen. Dann wurde wie üblich aufgearbeitet und aus $CHCl_3$/Hexan kristallisiert: 500 mg (66%) **3l** (X = ONs), Schmp. 110–111°. Anal. ber. für $C_{18}H_{23}NO_6S$ (381,44): C 56,68, H 6,08, N 3,67; gef.: C 56,84, H 6,01, N 3,67.

Essigsäure-[4^e-hydroxytricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan-2^e-methyl]ester (**1c**). Die Lsg. von 1,33 g (5 mmol) **13d** in 10 ml abs. CH_2Cl_2 wurde mit 0,84 ml (6 mmol) Et_3N, 245 mg (2 mmol) 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin und 0,71 ml (7,5 mmol) Ac_2O versetzt. Das Gemisch wurde 2 h bei RT. stehengelassen, dann mit 2N HCl kongosauer gestellt und mit CH_2Cl_2 wie üblich extrahiert. Der Rückstand der eingedampften Extrakte wurde mit 40 ml MeOH/2N HCl 1:1 1 h zur Spaltung des THP-Äthers gerührt. Nach Entfernung des MeOH i. RV. wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die CH_2Cl_2-Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und eingedampft. Das zurückbleibende Öl wurde im Kugelrohr bei 120°/0,02 Torr destilliert: 1,03 g (92%) **1c** als farbloses Öl. Anal. ber. für $C_{13}H_{20}O_3$ (224,29): C 69,61, H 8,99; gef.: C 69,37, H 9,15.

p-*Nitrobenzolsulfonsäure-[4^e-acetoxymethyl-2^e-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decyl]ester* (**3c**; *X = ONs*) wurde durch Reaktion von 450 mg (2 mmol) **1c** mit 665 mg (3 mmol) *p*-Nitrobenzolsulfonylchlorid in 4 ml abs. Pyridin bei 60° erhalten. Aus Benzol/Hexan 570 mg (70%), Schmp. 116,5–118°. Anal. ber. für $C_{19}H_{23}NO_7S$ (409,45): C 55,73, H 5,66, N 3,42; gef.: C 55,63, H 5,71, N 3,45.

p-*Toluolsulfonsäure-[4^e-acetoxymethyl-2^e-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decyl]ester* (**3c**; *X = OTs*) wurde durch Tosylierung von 673 mg (3 mmol) **1c** mit 855 mg (4,5 mmol) TsCl in 6 ml abs. Pyridin erhalten. Aus Et_2O/Hexan 855 mg, Schmp. 79–81°. Anal. ber. für $C_{20}H_{26}O_5S$ (378,47): C 63,48, H 6,93; gef.: C 63,67, H 7,09.

p-*Toluolsulfonsäure-[4^e-(3,4,5,6-Tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxytricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan-2^e-methyl]ester* (**13e**). Zu einer Lsg. von 11,0 g (41,3 mmol) **13d** in 10 ml abs. Pyridin wurden bei RT. 11,8 g (61,9 mmol) TsCl in 10 ml Pyridin getropft. Nach 15 h bei RT. wurde der TsCl-Überschuss mit 1 ml H_2O hydrolysiert. Nach 30 min wurde mit 2N HCl kongosauer gestellt und wie üblich mit CH_2Cl_2 extrahiert: 17,0 g (98%) **13e** als gelbliches viskoses Öl. Anal. ber. für $C_{23}H_{32}O_5S$ (420,55): C 65,68, H 7,67; gef.: C 65,70, H 7,72.

4^e-Brommethyl-2^e-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decanol (**1d**). Eine Lsg. von 6,31 g (15 mmol) **13e** und 3,86 g (45 mmol) wasserfreiem LiBr in abs. Dimethoxyäthan wurde unter Feuchtigkeitsausschluss 6 h unter Rückfluss erwärmt. Darauf wurde auf RT. abgekühlt, mit 20 ml 2N HCl versetzt und 1 h zur Abspaltung von THP gerührt. Das Gemisch wurde in 100 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, die wässr. Phase abgetrennt und nochmals mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die CH_2Cl_2-Extrakte wurden mit 5% $KHCO_3$-Lsg. und mit H_2O gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde mit CH_2Cl_2 an einer Säule (100 g Kieselgel) chromatographiert. Mit 500 ml CH_2Cl_2 wurden 0,60 g *4-Methyliden-2^e-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decanol* (**15a**) eluiert. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,3–2,3 (*m*, 12 Gerüst-H); 1,8 (*s*, OH, verschwindet mit D_2O); 3,88 (*s*, H–C(2)); 4,61 (*s*, C=CH_2).

Mit weiteren 1250 ml CH_2Cl_2 wurden 2,62 g rohes **1d** eluiert. Aus Hexan 2,36 g (64%), Schmp. 92,5–94°. Anal. ber. für $C_{11}H_{17}BrO$ (245,16): C 53,89, H 6,99; gef.: C 53,89, H 6,90.

p-*Nitrobenzolsulfonsäure-[4^e-brommethyl-2^e-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decyl]ester* (**3d**; *X = ONs*) wurde durch Reaktion von 615 mg (2,5 mmol) **1d** mit 831 mg *p*-Nitrobenzolsulfonylchlorid in 5 ml Pyridin erhalten. Aus $CHCl_3$/Hexan 920 mg (86%), Schmp. 117,5–118,5°. Anal. ber. für $C_{17}H_{20}BrNO_5S$ (430,32): C 47,45, H 4,68, N 3,25; gef.: C 47,48, H 4,68, N 3,24.

p-*Toluolsulfonsäure-[4^e-brommethyl-2^e-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decyl]ester* (**3d**; *X = OTs*) wurde durch Tosylierung von 368 mg **1d** erhalten. Aus CH_2Cl_2/Hexan 500 mg (84%), Schmp. 103–104,5°. Anal. ber. für $C_{18}H_{23}BrO_3S$ (399,35): C 54,13, H 5,81; gef.: C 54,11, H 5,92.

4^e-Methyl-2^e-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decanol (**1b**). Bei RT. wurden 981 mg (4 mmol) **1d** in 40 ml MeOH und 1,2 g Et_3N über 0,4 g 10% Pd/C 24 h hydriert. Darauf wurde filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lsg. mit H_2O gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde bei 50°/0,02 Torr sublimiert und aus Cyclohexan kristallisiert: 614 mg (95%) **1b**, Schmp. 173–174°. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,10 (*d*, *J* = 7, CH_3); 1,25–2,3 (*m*, 13 Gerüst-H); 1,7 (*s*, OH, verschwindet mit D_2O); 3,88 (br. *s*, H–C(2)). Anal. ber. für $C_{11}H_{18}O$ (166,25): C 79,46, H 10,91; gef.: C 79,29, H 10,90.

p-*Nitrobenzolsulfonsäure-[4^e-methyl-2^e-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decyl]ester* (**3b**; *X = ONs*) wurde wie üblich aus 250 mg (1,5 mmol) **1b** erhalten. Aus CH_2Cl_2/Hexan 465 mg (88%), Schmp. 132,5–133,5°. Anal. ber. für $C_{17}H_{21}NO_5S$ (351,41): C 58,10, H 6,02, N 3,99; gef.: C 58,35, H 6,19, N 3,99.

4^e-Chlor-2^e-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decanol (**1g**). In eine Lsg. von 2,69 g (20 mmol) 2,4-Didehydroadamantan (**12**) [22] in 20 ml Pyridin/H_2O 1:1 wurde unter Eiskühlung langsam Cl_2-Gas eingeleitet, so dass die Temp. 10° nicht überstieg und mit KI/Stärke-Papier ein bleibender HOCl-Überschuss nachgewiesen werden konnte. Nach 2 h bei RT. wurde mit 2N HCl kongosauer gestellt und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Eindampfen der über Na_2SO_4 getrockneten Extrakte lieferte 3,35 g **1g**/**2g** im Verhältnis 85:15. Die Isolierung von **1g** erfolgte durch Chromatographie an Kieselgel mit Petroläther/CH_2Cl_2. Aus Hexan 2,12 g (85%) **1g**, Schmp. 215–216° ([8]: 214–216°). ^{1}H-NMR

($CDCl_3$): 1,3–2,4 (*m*, 12 Gerüst-H); 1,9 (*s*, OH, verschwindet mit D_2O); 3,82 (*s*, H–C(4)); 4,20 (*s*, H–C(2)). Anal. ber. für $C_{10}H_{15}ClO$ (186,68): C 64,34, H 8,10; gef.: C 64,55, H 8,21.

p-*Nitrobenzolsulfonsäure-[4^e-chlor-2^e-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decyl]ester* (**3g**; *X = ONs*) wurde aus 560 mg (3 mmol) **1g** und 1,0 g (4,5 mmol) *p*-Nitrobenzolsulfonylchlorid in 6 ml Pyridin erhalten. Aus CH_2Cl_2/Hexan 785 mg (70%), Schmp. 144–145,5°. Anal. ber. für $C_{16}H_{18}ClNO_5S$ (371,84): C 51,68, H 4,88, N 3,77; gef.: C 51,74, H 5,07, N 3,52.

p-*Toluolsulfonsäure-[4^e-chlor-2^e-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decyl]ester* (**3g**; *X = OTs*) wurde durch Tosylierung von 560 mg (3 mmol) **1g** erhalten. Aus Benzol/Hexan 850 mg (83%), Schmp. 86–87,5°. Anal. ber. für $C_{17}H_{21}ClO_3S$ (340,86): C 59,90, H 6,21; gef.: C 59,76, H 6,25.

4^a-Hydroxy-2^e-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decancarbonsäure-methylester (**2f**). Eine Lsg. von 10 g (0,051 mol) **2e** in 25 ml MeOH wurden mit ätherischer CH_2N_2-Lsg. bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach Entfernung des überschüssigen CH_2N_2 i.V. wurde mit 100 ml Et_2O verdünnt und die Lsg. nacheinander mit 2N Na_2CO_3 und ges. NaCl-Lsg. extrahiert. Nach dem Trocknen und Eindampfen der Et_2O-Extrakte wurde das verbleibende Öl im Kugelrohr bei 190–195°/0,01 Torr destilliert: 10,1 g (94%) **2f**. IR (Film): 3430 (OH); 1732 (C=O). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 3,96 (br., H_e–C(4)); 3,66 (*s*, $COOCH_3$); 3,07 (*s*, H_a–C(2)); 2,57 (*s*, OH, verschwindet mit D_2O); 2,27–1,47 (*m*, 13 Gerüst-H). Anal. ber. für $C_{12}H_{18}O_3$ (210,26): C 68,54, H 8,63; gef.: C 68,40, H 8,68.

*4^a-(*p*-Nitrobenzolsulfonyloxy)-2^e-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decancarbonsäure-methylester* (**4f**; *X = ONs*) wurde wie üblich aus **2f** hergestellt. Aus CH_2Cl_2/Et_2O, Schmp. 110–111°. Anal. ber. für $C_{18}H_{21}NO_7S$ (395,42): C 54,67, H 5,35, N 3,54; gef.: C 54,45, H 5,43, N 3,49.

*4^a-(*p*-Nitrobenzolsulfonyloxy)-2^e-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decancarbonitril* (**4i**; *X = ONs*). Wie unter **1n** beschrieben, wurde der Ester **2f** mit $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ in das Hydrazid **2m** übergeführt. Dieses wurde wie bei **1n** mit *Raney*-Ni zum Amid **2n** reduziert, Schmp. 107–108°; IR (KBr): 3500–3100 (OH, NH_2); 1665 (C=O, Amid).

Übliche Reaktion von **2n** mit *p*-Nitrobenzolsulfonylchlorid und Pyridin während 75 h bei 60° lieferte **4i** (X = ONs). Aus CH_2Cl_2/Et_2O, Schmp. 141–142°. Anal. ber. für $C_{17}H_{18}N_2O_5S$ (362,40): C 56,34, H 5,01, N 7,73; gef.: C 56,24, H 5,00, N 7,66.

4^a-(3,4,5,6-Tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy-2^e-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decancarbonsäure-methylester (**14a**). Wie bei **13c** beschrieben wurde **2f** in **14a** übergeführt (Zers. bei Destillation). Anal. ber. für $C_{17}H_{26}O_4$ (294,38): C 69,36, H 8,90; gef.: C 68,82, H 9,22.

4^a-(3,4,5,6-Tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxytricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan-2^e-methanol (**14b**). Reduktion von **14a** mit $LiAlH_4$ wie bei **13d** beschrieben lieferte **14b** als farbloses Öl. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,3–1,97 (*m*, 20H); 3,26–4,13 (*m*, 3H, H_e–C(4), CH_2OC); 3,69 (*d*, *J* = 7, CH_2OH); 4,70 (br., OCHO).

4^e-Brommethyl-2^a-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decanol (**2d**). Wie bei **13e** und **1d** beschrieben wurde **14b** zu **14c** tosyliert, dann mit LiBr in Dimethoxyäthan in **14d** übergeführt und zur Abspaltung von THP hydrolysiert. Die Chromatographie des rohen **2d** (4,05 g) an 200 g Silicagel mit Et_2O lieferte zunächst 1,0 g Olefin **15b**, dann 0.90 g **2d**. Aus Hexan Schmp. 80–81°. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,4–1,98 (*m*, 14H); 3,54 (*d*, *J* = 9, CH_2Br); 4,28 (br., *H*–COH). Anal. ber. für $C_{11}H_{17}BrO$ (245,16): C 53,88, H 6,98; gef.: C 53,82, H 7,06.

p-*Nitrobenzolsulfonsäure-[4^e-brommethyl-2^a-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decyl]ester* (**4d**; *X = ONs*) wurde nach der allgemeinen Methode hergestellt. Aus CH_2Cl_2/Et_2O, Schmp. 137–138°. Anal. ber. für $C_{17}H_{20}BrNO_5S$ (430,32): C 47,45, H 4,68, N 3,25; gef.: C 47,61, H 4,70, N 3,34.

4^e-Methoxymethyl-2^a-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decanol (**2l**) wurde durch Reaktion von 500 mg **2d** in 10 ml MeOH und 0,6 g Et_3N während 24 h erhalten. Chromatographie an Silicagel mit Et_2O ergab, neben 253 mg Olefin **15b**, 100 mg **2l**, Schmp. 171–172°. Anal. ber. für $C_{12}H_{20}O_2$ (196,28): C 73,43, H 10,27; gef.: C 73,62, H 10,21.

4^e-Brom-2-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decanon (**16**). Das Gemisch von *4^e-Brom-2^e-* und *2^a-adamantanol* (**1h** bzw. **2h**), das durch Anlagerung von HOBr an 2,4-Didehydroadamantan (**12**) entsteht [8] [9][3]), wurde mit *Jones*-Reagenz zu **16** oxidiert [8]. Nach der Sublimation bei 60°/0,5 Torr Schmp. 162–162,5° ([8]: 156–159°), Ausbeute 86%[4]). IR (KBr): 1710, 1730. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 2,6 (br., H–C(1)); 2,8 (br., H–C(3)); 4,5 (br., H–C(4)). Anal. ber. für $C_{10}H_{13}BrO$ (229,12): C 52,41, H 5,71; gef.: C 52,54, H 5,69.

4^e-Brom-2^a-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decanol (**2h**)[4]). Über 200 mg Pt wurden 4,0 g (0,0175 mol) **16** in 80 ml AcOH hydriert. Nach der Filtration wurde mit H_2O verdünnt und mehrmals mit CH_2Cl_2 extrahiert. Übliche Aufarbeitung ergab aufgrund des ^{1}H-NMR **1h**/**2h** im Verhältnis 3:2.

Dieses Gemisch (3,30 g) wurde mit Et_2O/CCl_4 1:1 auf einer Kieselgelsäule (350 g, 230–400 mesh) unter Druck chromatographiert. Zuerst wurde reines **2h** eluiert. Aus Hexan 630 mg (16%) **2h**, Schmp. 170–172°. ^{1}H-NMR

---

[3]) Nach [9] entstehen **1h**/**2h** im Verhältnis 9:1. Das Bromhydrin **1h** lässt sich durch Chromatographie an Silicagel leicht in reiner Form isolieren, Schmp. 166–167° ([8]: 167–168°).

[4]) Vgl. Diplomarbeit *Peter Herold*, Basel 1980.

($CDCl_3$): 1,47–2,60 (*m*, 12 Gerüst-H); 1,80 (br., OH, verschwindet mit D_2O); 4,08 (br., C*H*OH); 4.97 (br., CHBr). Anal. ber. für $C_{10}H_{15}BrO$ (231,14): C 51,96, H 6,54; gef.: C 51,96, H 6,79.

p-*Nitrobenzolsulfonsäure-[4^e-brom-2^a-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decyl]ester* (**4h**; *X = ONs)* wurde nach der allgemeinen Vorschrift hergestellt. Aus CH_2Cl_2/Et_2O Schmp. 142–144°, Ausbeute 70%. Anal. ber. für $C_{16}H_{18}BrNO_5S$ (416,288): C 46,16, H 4,35, N 3,36; gef.: C 46,21, H 4,56, N 3,49.

Präparative Solvolysen. – Jeweils 0,2 mmol der *p*-Nitrobenzolsulfonsäureester in 10 ml 70% Dioxan wurden während 10 Halbwertszeiten (vgl. [1]) reagieren gelassen. In einzelnen Fällen (s. oben) wurden 1,1 Äquiv. Et_3N zugesetzt. Geringe Mengen der Reaktionslsgn. wurden direkt in den Kapillar-Gaschromatographen *(Perkin-Elmer Sigma 3B)* eingespritzt. Als Trägermaterial wurden *Carbowax 20M* und *OV-225* benützt. Die Hauptmenge der Reaktionslösungen wurde i. RV. bei 30° von Dioxan befreit, worauf die Produkte mit CH_2Cl_2 extrahiert wurden. Die Extrakte wurden mit H_2O gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Ein Teil des Rückstandes diente der Analyse mittels ^{1}H-NMR *(Tab. 1)*. Der grössere Teil der Alkohole wurde mit Trifluoracetanhydrid und Et_3N nach *Whiting* [15] in Trifluoressigsäureester umgewandelt und auf einer 50-m-Kapillarsäule *(Carbowax 20M)* analysiert *(Tab. 2)*.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] C.A. Grob, G. Wittwer, K. Rama Rao, *Helv. Chim. Acta* **1985,** *68,* 651.
[2] G. Snatzke, D. Marquarding, *Chem. Ber.* **1967,** *100,* 1710.
[3] J.P. Schaefer, L.M. Honig, *J. Org. Chem.* **1968,** *33,* 2655; H. Stetter, H. Held, A. Schulte, *Chem. Ber.* **1962,** *95,* 1687; H. Meerwein, *J. Prakt. Chem.* **1922,** *104,* 161.
[4] H.W. Geluk, V.G. Keizer, *Org. Synth.* **1973,** *53,* 8.
[5] L. Vodicka, J. Hlavaty, S. Landa, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1973,** *38,* 3302.
[6] D. Faulkner, M.A. McKervey, *J. Chem. Soc. (C)* **1971,** 3906; J.G. Henkel, J.H. Spector, *J. Org. Chem.* **1983,** *48,* 3657.
[7] O.H. Oldenziel, J. Wildemann, A.M. van Leusen, *Org. Synth.* **1977,** *57,* 8.
[8] A.C. Udding, J. Strating, H. Wynberg, *Tetrahedron Lett.* **1968,** 1345.
[9] D. Farcasiu, P. v. R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **1973,** 3835.
[10] L. Vodicka, J. Hlavaty, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1979,** *44,* 3296; D. Kaufmann, A. de Meijere, K. Luk, K. Overton, J.B. Stothers, *Tetrahedron* **1982,** *38,* 977.
[11] T. Sasaki, S. Eguchi, T. Toru, *J. Org. Chem.* **1971,** *22,* 3460.
[12] D. Lenoir, *Chem. Ber.* **1973,** *106,* 78, 2366.
[13] W. Fischer, C.A. Grob, R. Hanreich, G. von Sprecher, A. Waldner, *Helv. Chim. Acta* **1981,** *64,* 2298.
[14] R.D. Fischer, R.C. Seib, V.J. Shiner, I. Szele, M. Tomic, D.E. Sunko, *J. Am. Chem. Soc.* **1975,** *97,* 2408.
[15] M.L. Sinnott, M.C. Whiting, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975,** 1446, 1452, 1458.
[16] D. Lenoir, R.E. Hall, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1974,** *96,* 2138.
[17] F.W. van Deursen, J. Bakker, *Tetrahedron* **1971,** *27,* 4593.
[18] B.E. Hoogenboom, O.H. Oldenziel, A.M. van Leusen, *Org. Synth.* **1977,** *57,* 102.
[19] L.F. Fieser, M. Fieser, 'Reagents for Organic Synthesis', Wiley and Sons, Inc., New York, 1967, Vol. 1, S. 142.
[20] R. Mozingo, *Org. Synth.* **1953,** *Collect. Vol. 3,* 181.
[21] C.A. Brown, D. Barton, *Synthesis* **1974,** 434.
[22] A.C. Udding, J. Strating, H. Wynberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1966,** 657.