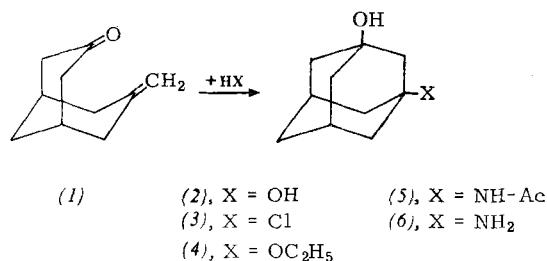


Neue Möglichkeiten des Adamantan-Ringschlusses

Von Prof. Dr. H. Stetter, Dipl.-Chem. J. Gärtner und
Dr. P. Tacke

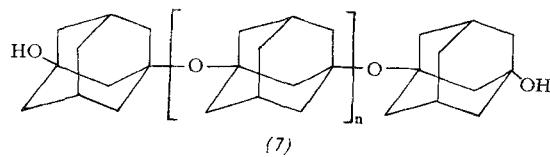
Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Aachen

3-Methylen-bicyclo[3.3.1]nonan-7-on (1) [1] gibt unter Säurekatalyse sehr leicht den Ringschluß zu in 3-Stellung substituierten 1-Hydroxy-adamantanen.

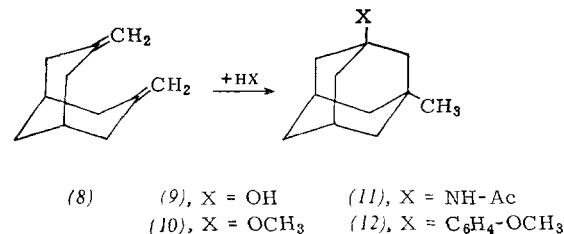


1,3-Dihydroxy-adamantan (2) bildet sich aus (1) fast quantitativ mit verd. Schwefelsäure. Mit Salzsäure erhält man 1-Chlor-3-hydroxyadamantan (3) ($F_p = 205,5^\circ\text{C}$), während in Äthanol mit Säuren 1-Hydroxy-3-äthoxyadamantan (4) ($F_p = 77,5^\circ\text{C}$) entsteht. Acetonitril ergibt mit (1) unter den Bedingungen der Ritter-Reaktion 1-Aacetamino-3-hydroxy-adamantan (5) ($F_p = 220^\circ\text{C}$). Mit wäßrigem Ammoniak im Bombenrohr bei 130°C erhält man 1-Amino-3-hydroxyadamantan (6) ($F_p = 267^\circ\text{C}$).

Nach demselben Prinzip lassen sich Polyäther (7) des Adamantans erhalten, wenn man (1) in inerten Lösungsmitteln mit Säuren behandelt.



Die gleichen Möglichkeiten des Ringschlusses bietet das aus (1) durch Wittig-Reaktion zugängliche 3,7-Dimethylen-bicyclo[3.3.1]nonan (8) ($F_p = 75^\circ\text{C}$), wobei in 3-Stellung substituierte 1-Methyladamantane entstehen.



Während 1-Hydroxy-3-methyladamantan (9) ($F_p = 131^\circ\text{C}$) und 1-Methoxy-3-methyladamantan (10) ($K_p = 99-100^\circ\text{C}/13$ Torr) durch Säurekatalyse in wäßriger bzw. methanolischer Lösung glatt erhalten werden, bilden sich 1-Aacetamino-3-methyladamantan (11) ($F_p = 112^\circ\text{C}$) und 1-Methyl-3-(p-methoxyphenyl)-adamantan (12) ($K_p = 145^\circ\text{C}/5$ Torr) in Acetonitril bzw. Anisol bei Säurekatalyse.

Bemerkenswert erscheint, daß (8) mit Metallen π -Komplexe zu bilden vermag, wobei besonders der Komplex mit CuCl ($F_p = 196-198^\circ\text{C}$) durch ungewöhnliche Stabilität auffällt.

Eingegangen am 16. Dezember 1964 [Z 881]

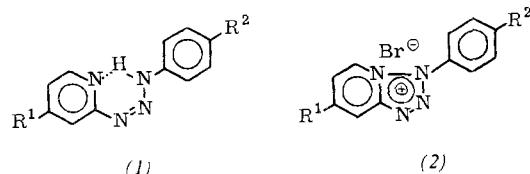
[1] H. Stetter u. P. Tacke, Angew. Chem. 74, 354 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. I, 333 (1962); Chem. Ber. 96, 694 (1963).

Synthese von 3-Phenyl-tetrazolopyridinium-bromiden und von 3-Phenyl-6-bromtetrazolo[5.1-a]-isochinoliniumbromid

Von Dr. A. Messmer und Dipl.-Chem. A. Gelléri

Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest (Ungarn)

Wir fanden, daß 1-(α -Pyridyl)-3-aryltriazen (1a), $R^1=R^2=H$, [1] in Essigester bei Raumtemperatur durch 2,4,4,6-Tetrabromcyclohexadien-1-on (Tribromphenolbrom) [2] mit 87 % Ausbeute zum 3-Phenyl-tetrazolopyridiniumbromid (2a), $R^1=R^2=H$, $F_p = 278-280^\circ\text{C}$, F_p des BF_4^- -Salzes: 246°C , dehydriert wird.



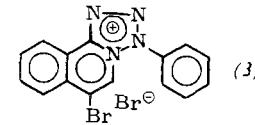
Weitere Derivate der Verbindung (1), die wir durch Azokupplung aus α -Aminopyridinen und den entsprechenden Benzoldiazoniumsalzen dargestellt haben, sind:

(1b), $R^1 = H$,	$R^2 = \text{OCH}_3$,	$F_p = 188-189^\circ\text{C}$, 48 %
(1c), $R^1 = H$,	$R^2 = \text{Cl}$,	$F_p = 195-196^\circ\text{C}$, 42 %
(1d), $R^1 = H$,	$R^2 = \text{Br}$,	$F_p = 206-207^\circ\text{C}$, 39 %
(1e), $R^1 = \text{CH}_3$,	$R^2 = H$,	$F_p = 209-210^\circ\text{C}$, 29 %
(1f), $R^1 = \text{CH}_3$,	$R^2 = \text{Br}$,	$F_p = 206-208^\circ\text{C}$, 46 %

Diese Verbindungen enthalten eine intramolekulare Wasserstoffbrücke (charakteristische Verbreiterung der IR-Banden zwischen 2600 und 3100 cm^{-1}) und ergeben bei der Cyclodehydrierung folgende Derivate vom Typ (2):

(2b), $F_p > 360^\circ\text{C}$,	89 %;	BF_4^- -Salz: $F_p = 179^\circ\text{C}$
(2c), $F_p = 306-307^\circ\text{C}$,	85 %;	BF_4^- -Salz: $F_p = 227^\circ\text{C}$
(2d), $F_p = 310-311^\circ\text{C}$,	84 %;	BF_4^- -Salz: $F_p = 249^\circ\text{C}$
(2e), $F_p > 360^\circ\text{C}$,	78 %;	BF_4^- -Salz: $F_p = 198^\circ\text{C}$
(2f), $F_p > 360^\circ\text{C}$,	92 %;	BF_4^- -Salz: $F_p = 228^\circ\text{C}$

Die Verbindungen (2) sind wasserlöslich. Versetzt man die 5- bis 10-prozentige wäßrige Lösung mit gleichen Teilen 40-proz. Fluoroborsäure, so fallen die vorzüglich kristallisierenden Tetrafluoroborate aus. Zwischen 2600 und 3100 cm^{-1} zeigen die Verbindungen (2) keine Absorption. Ihre UV-Maxima liegen bei kürzeren Wellenlängen als die der Verbindungen (1) [z. B.: (2a), $\lambda_{\text{max}} = 293\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,55$; (1a), $\lambda_{\text{max}} = 339\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,32$ in Äthanol]. Mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in alkalischer Lösung erhält man aus (2) die Triazene (1) zurück.



Aus 1-Phenyl-3-(1-isochinolyl)-triazen, $F_p = 136^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}} = 397\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,28$ in Äthanol, erhält man analog wie aus (1) mit 53-proz. Ausbeute 3-Phenyl-6-bromtetrazolo[5.1-a]isochinoliniumbromid (3), $F_p = 292^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}} = 293\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,95$ in Äthanol. Die Verbindung (3) ist unseres Wissens das erste Tetrazolo[5.1-a]isochinolin.

Eingegangen am 16. Dezember 1964 [Z 886]

[1] A. E. Tschitschibabin, J. russ. phys. chem. Soc. 57, 301 (1925); Chem. Abstr. 20, 2499 (1926).

[2] A. Messmer, J. Várady u. I. Pintér, Acta chim. Acad. Sci. hung. 15, 183 (1958); Chem. Abstr. 53, 3200e (1959).