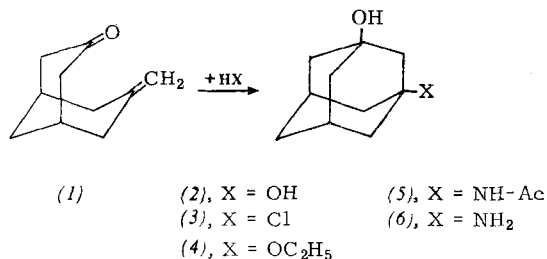


Neue Möglichkeiten des Adamantan-Ringschlusses

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

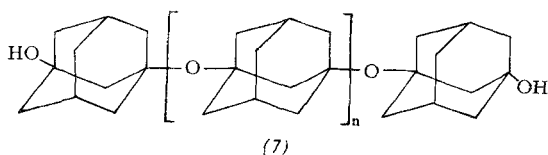
Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Aachen

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.

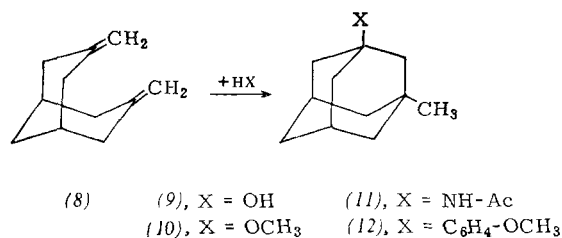


1,3-Dihydroxy-adamantan (2) bildet sich aus (1) fast quantitativ mit verd. Schwefelsäure. Mit Salzsäure erhält man 1-Chlor-3-hydroxyadamantan (3) (Fp = 205,5 °C), während in Äthanol mit Säuren 1-Hydroxy-3-äthoxyadamantan (4) (Fp = 77,5 °C) entsteht. Acetonitril ergibt mit (1) unter den Bedingungen der Ritter-Reaktion 1-Acetamino-3-hydroxyadamantan (5) (Fp = 220 °C). Mit wäßrigem Ammoniak im Bombenrohr bei 130 °C erhält man 1-Amino-3-hydroxyadamantan (6) (Fp = 267 °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) (Fp = 75 °C), wobei in 3-Stellung substituierte 1-Methyladamantane entstehen.



Während 1-Hydroxy-3-methyladamantan (9) (Fp = 131 °C) und 1-Methoxy-3-methyladamantan (10) (Kp = 99–100 °C/13 Torr) durch Säurekatalyse in wäßriger bzw. methanolischer Lösung glatt erhalten werden, bilden sich 1-Acetamino-3-methyladamantan (11) (Fp = 112 °C) und 1-Methyl-3-(p-methoxyphenyl)-adamantan (12) (Kp = 145 °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 (Fp = 196–198 °C) durch ungewöhnliche Stabilität auffällt.

Eingegangen am 16. Dezember 1964 [Z 881]

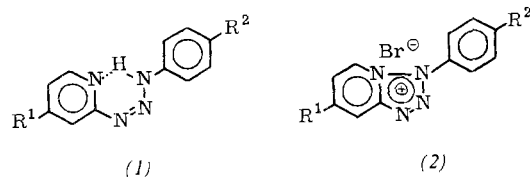
[1] H. Stetter u. P. Tacke, Angew. Chem. 74, 354 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 333 (1962); Chem. Ber. 96, 694 (1963).

Synthese von 3-Phenyl-tetrazolopyridiniumbromiden 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), R¹=R²=H, [1] in Essigester bei Raumtemperatur durch 2,4,4,6-Tetrabromcyclohexadien-1-on (Tribromphenolbrom) [2] mit 87 % Ausbeute zum 3-Phenyl-tetrazolopyridiniumbromid (2a), R¹=R²=H, Fp = 278–280 °C, Fp des BF₄[−]-Salzes: 246 °C, dehydriert wird.



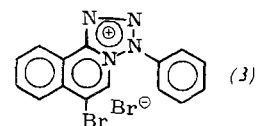
Weitere Derivate der Verbindung (1), die wir durch Azokupplung aus α -Aminopyridinen und den entsprechenden Benzoldiazoniumsalzen dargestellt haben, sind:

(1b), R ¹ = H, R ² = OCH ₃ ,	Fp = 188–189 °C, 48 %
(1c), R ¹ = H, R ² = Cl,	Fp = 195–196 °C, 42 %
(1d), R ¹ = H, R ² = Br,	Fp = 206–207 °C, 39 %
(1e), R ¹ = CH ₃ , R ² = H,	Fp = 209–210 °C, 29 %
(1f), R ¹ = CH ₃ , R ² = Br,	Fp = 206–208 °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), Fp > 360 °C,	89 %; BF ₄ [−] -Salz: Fp = 179 °C
(2c), Fp = 306–307 °C,	85 %; BF ₄ [−] -Salz: Fp = 227 °C
(2d), Fp = 310–311 °C,	84 %; BF ₄ [−] -Salz: Fp = 249 °C
(2e), Fp > 360 °C,	78 %; BF ₄ [−] -Salz: Fp = 198 °C
(2f), Fp > 360 °C,	92 %; BF ₄ [−] -Salz: Fp = 228 °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), λ_{\max} = 293 m μ , log ϵ = 3,55; (1a), λ_{\max} = 339 m μ , log ϵ = 4,32 in Äthanol]. Mit Na₂S₂O₄ in alkalischer Lösung erhält man aus (2) die Triazene (1) zurück.



Aus 1-Phenyl-3-(1-isochinolinyl)-triazen, Fp = 136 °C, λ_{\max} = 397 m μ , log ϵ = 4,28 in Äthanol, erhält man analog wie aus (1) mit 53-proz. Ausbeute 3-Phenyl-6-bromtetrazolo[5.1-a]isochinoliniumbromid (3), Fp = 292 °C, λ_{\max} = 293 m μ , log ϵ = 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).