

Bei Anregung durch Licht der Wellenlänge 325 nm fluoreszieren die Kristalle kräftig blau wie die tRNS^{Phe}_{Hefe} selbst. Nach dem Wiederauflösen der Kristalle war die tRNS^{Phe}_{Hefe} in gleicher Höhe aminoacylierbar wie das Ausgangsmaterial.

Eingegangen am 23. Oktober 1968 [Z 889]

[2] F. Cramer, Angew. Chem. 79, 653 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 642 (1967); F. Cramer, H. Doepner, F. v. d. Haar, E. Schlimme u. H. Seidel, Proc. nat. Acad. Sci. USA, im Druck; W. Fuller u. A. Hodgson, Nature (London) 215, 817 (1967).

[3] B. F. C. Clark, B. P. Doctor, K. C. Holmes, A. Klug, K. A. Marcker, S. J. Morris u. H. H. Paradies, Nature (London) 219, 1222 (1968); H. H. Paradies, FEBS-Letters, im Druck.

[4] J. X. Khym, Biochemistry 2, 401 (1963); J. biol. Chemistry 240, PC 1488 (1965).

[5] I. Gillam, S. Millward, D. Blew, M. v. Tigerstrom, E. Wimmer u. G. M. Tener, Biochemistry 6, 3043 (1967).

[6] F. v. d. Haar, noch unveröffentlicht.

[**] Wir danken Dr. V. Neuhoﬀ für die mikroskopischen Aufnahmen.

Synthese von 1-Adamantan-carbaldehyden

Von K. Bott^(*)

Nach einem in der Patentliteratur beschriebenen Verfahren^[1] kann man freie 1-Adamantan-carbaldehyde durch Reduktion von 1-Adamantan-carbonsäure-azirididen mit LiAlH₄ herstellen. Wie wir feststellten, lassen sich die 1-Adamantan-carbaldehyde (4) in wesentlich höheren Ausbeuten (92–96%) durch Zersetzung der Aziridinone (1) mit wäßrigen Mineralsäuren gewinnen (Tabelle 1). Als Zwischenstufen werden (2) und (3) angenommen, weil man die Aldimoniumsalze (3) beim Arbeiten in wasserfreiem Äther^[2] quantitativ isolieren kann.

Während die 1-Adamantan-carbaldehyde (4) beim Erwärmen unter Stickstoff CO verlieren, werden sie beim Lösen in chlorwasserstoffhaltigem Methanol in stabile Dimethylacetale übergeführt.

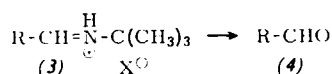
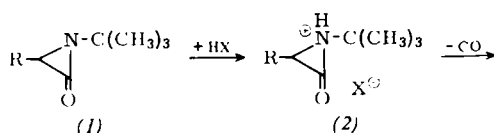


Tabelle 1. Charakterisierung der Aldehyde (4).

Produkt	R	Fp (°C)	$\bar{\nu}$ (CO) (cm ⁻¹)
Aldehyd [a]	1-Adamantyl	139–141 [b]	1722 [c]
Dimethylacetal	1-Adamantyl	40–41	—
Aldehyd	3-Methyl-1-adamantyl	farbloses Öl	1710
Oxim	3-Methyl-1-adamantyl	76–77	—
Aldehyd	3,5,7-Trimethyl-1-adamantyl	74–75	1710 [c]
Dimethylacetal	3,5,7-Trimethyl-1-adamantyl	54–55	—

[a] Erstmals als 2,4-Dinitrophenylhydrazon charakterisiert [3].

[b] In [1] als Öl beschrieben; nach [5] Fp = 195–197,3 °C.

[c] KBr-Preßling.

3,5,7-Trimethyl-1-adamantan-carbaldehyd:

Unter Stickstoff werden 1,50 g N-tert.-Butyl-(3,5,7-trimethyl-1-adamantyl)-aziridinon^[4] innerhalb 15 min mit einer Mischung von 75 ml Wasser und 7,0 g Methansulfonsäure auf 100 °C erwärmt. Man destilliert den entstandenen Alde-

hyd mit Wasserdampf in eine eisgekühlte Vorlage und trocknet ihn nach dem Abfiltrieren über P₂O₅ im Vakuum; Ausbeute 1,03 g (96%), Fp = 74–75 °C.

Eingegangen am 27. August 1968, ergänzt am 19. September 1968 [Z 878]

[*] Dr. K. Bott

Forschungslaboratorium der Chemische Werke Hüls AG
437 Marl

[1] V. L. Narayanan, US-Pat. 3300480 (1967), Squibb and Sons.

[2] K. Bott, Tetrahedron Letters 1968, 3323.

[3] H. Stetter u. E. Rauscher, Chem. Ber. 93, 1161 (1960).

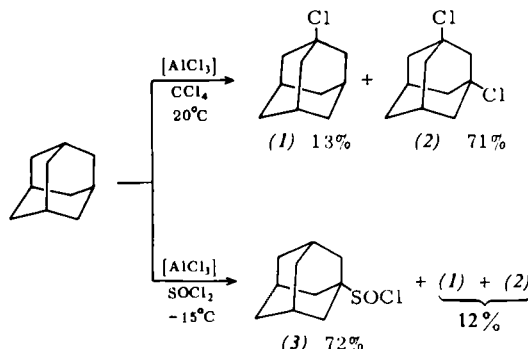
[4] K. Bott, Angew. Chem. 79, 943 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 946 (1967).

[5] D. E. Applequist u. L. Kaplan, J. Amer. chem. Soc. 87, 2194 (1965).

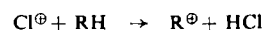
Neue Möglichkeiten der Direktsubstitution am Adamantan

Von H. Stetter, M. Krause und W.-D. Last^(*)

Für die Halogenierung des Adamantans ist ein ionischer Mechanismus nachgewiesen worden^[1]; dementsprechend katalysieren Friedel-Crafts-Katalysatoren diese Reaktion stark. In Gegenwart solcher Katalysatoren kann Adamantan auch mit Halogenkohlenwasserstoffen halogeniert werden^[2]. So ergibt die Umsetzung von Adamantan mit Aluminiumchlorid in Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur in 84% Ausbeute ein Gemisch aus 1-Chlor-adamantan (1)^[1] und 1,3-Dichlor-adamantan (2)^[3].

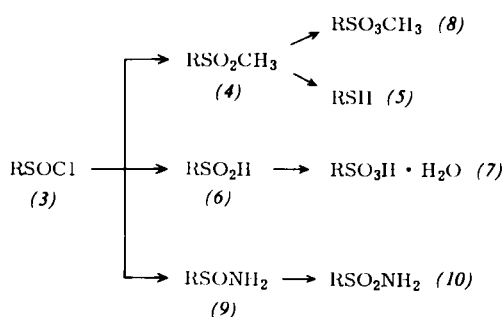


Verwendet man anstelle der Halogenkohlenwasserstoffe Thionylchlorid, so erhält man ebenfalls chlorierte Adamantane. Überraschend ist aber, daß bei –15 °C in 72% Ausbeute 1-Adamantan-sulfinylchlorid (3) gebildet wird. Mit steigender Temperatur nimmt der Gehalt an (3) ab. In der Siedehitze erhält man 1,3,5-Trichlor-adamantan^[3] als Hauptprodukt. 1-Chlor-adamantan (1) ergibt unter vergleichbaren Bedingungen stets nur in geringerem Maße das Sulfinylchlorid (3). Wir nehmen an, daß eine Kettenreaktion unter Beteiligung des 1-Adamantylumions (R⁺) abläuft.



(3) läßt sich mit wasserfreiem Methanol in der Siedehitze (6 Std.) in 83% Ausbeute zum 1-Adamantan-sulfinylmethylester (4) (farblose Kristalle, Fp = 44–46 °C) umsetzen, der mit LiAlH₄ in wasserfreiem Äther (17 Std., 36 °C) in 90% Ausbeute in 1-Adamantanthiol (5)^[4] übergeht. Außerdem gelingt die Überführung von (3) mit 5% Natronlauge bei Raumtemperatur zur 1-Adamantan-sulfonsäure (6) (61% Ausbeute, Fp = 132–134 °C im zugeschmolzenen Röhrchen), die von Wasserstoffperoxid praktisch quantitativ zur 1-Adamantan-sulfonsäure (7)^[5] oxidiert wird. (3) eignet

sich ferner zur Darstellung von Estern und Amiden der 1-Adamantan-sulfonsäure, die bisher noch nicht zugänglich waren. Dazu wird (3) mit Alkoholen bzw. Aminen zu den 1-Adamantan-sulfinsäure-Derivaten umgesetzt, die mit Kaliumpermanganat in siedendem Aceton in guten Ausbeuten oxidiert werden können. So ergibt die Oxidation von (4) in 85% Ausbeute 1-Adamantan-sulfonsäuremethylester (8) (farblose Kristalle, $F_p = 113-114^\circ\text{C}$). 1-Adamantan-sulfonsäureamid (10) (farblose Nadeln, $F_p = 197-198^\circ\text{C}$) erhält man analog in 95% Ausbeute, wobei 1-Adamantan-sulfon-



R = 1-Adamantyl

[*] Prof. Dr. H. Stetter, Dr. M. Krause und
Dipl.-Chem. W.-D. Last
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Templergraben 55

säureamid (9) durch Umsetzung von (3) mit konzentriertem Ammoniak (2 Std., 100°C) dargestellt wird (75% Ausbeute, $F_p = 141-142^\circ\text{C}$).

1-Adamantan-sulfinsäurechlorid (3):

40 g AlCl_3 und 200 ml SOCl_2 versetzt man unter Feuchtigkeitsausschluß bei -15°C innerhalb von 2 Std. mit 40,8 g Adamantan und rührt noch 1 Std. bei dieser Temperatur. Dann läßt man die klare Lösung auf Raumtemperatur kommen, zieht das überschüssige SOCl_2 im Vakuum ab, nimmt den Rückstand in 300 ml CCl_4 auf und zersetzt vorsichtig mit Wasser. Die organische Phase wird abgetrennt, über CaCl_2 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der ölige Rückstand wird bei $130-136^\circ\text{C}/3-4$ Torr destilliert, wobei die Chloradamantane im Vorlauf erscheinen. Ausbeute 47 g (72%, $F_p = 42-44^\circ\text{C}$).

Eingegangen am 19. September 1968 [Z 879]

[1] H. Stetter, M. Schwarz u. A. Hirschhorn, Angew. Chem. 71, 429 (1959); Chem. Ber. 92, 1629 (1959); H. Stetter u. C. Wulff, Angew. Chem. 72, 351 (1960); Chem. Ber. 93, 1366 (1960); R. C. Fort u. P. v. R. Schleyer, Chem. Reviews 64, 277 (1964).

[2] M. Krause, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1967.

[3] H. Stetter u. C. Wulff, DBP 1101410 (29. Febr. 1960), Farbenfabriken Bayer; Chem. Abstr. 56, P 14120a (1962).

[4] H. G. Thomas, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1965.

[5] G. W. Smith u. H. D. Williams, J. org. Chemistry 26, 2207 (1961).

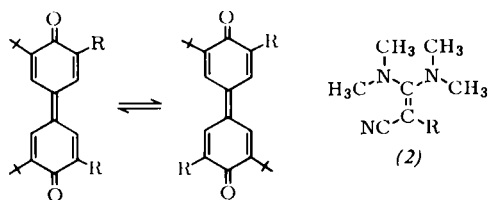
VERSAMMLUNGSBERICHTE

Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz zum Nachweis innermolekularer Rotationen

Von H. Kessler[*]

Die Isomerisierungen an CC- und CN-Doppelbindungen wurden NMR-spektroskopisch verfolgt. Aus den temperaturabhängigen Spektren wurden die freien Aktivierungsenthalpien mit Tieftemperaturaufspaltungen und Koaleszenztemperaturen erhalten [1-5].

Die Rotation um die CC-Doppelbindung kann z.B. in Chinonmethiden [1] und *o*- sowie *p*-Diphenochinonen [2] über einen biradikalischen Übergangszustand verlaufen. Dies ist auch in *p*-Diphenochinonen des Typs (1) der Fall ($\Delta G_{144^\circ\text{C}}^\ddagger = 23,6$ kcal/mol für $R = \text{C}_6\text{H}_5$) [3].



R = CH_3 , C_6H_5 (1)

Ein ionischer Mechanismus liegt dagegen bei der Rotation um die CC-Doppelbindung in Substanzen des Typs (2) vor [4].

[*] Dr. H. Kessler
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[1] A. Rieker u. H. Kessler, Tetrahedron 24, 5133 (1968).

[2] H. Kessler u. A. Rieker, Tetrahedron Letters 1966, 5257.

[3] A. Rieker u. H. Kessler, unveröffentlicht.

[4] Vgl. in diesem Zusammenhang auch: G. Isakson, J. Sandström u. I. Wennerbeck, Tetrahedron Letters 1967, 2233; I. Shro, E. C. Taylor u. J. Bartulin, ibid. 1967, 3259.

Tabelle 1. Freie Aktivierungsenthalpien ΔG_c^\ddagger für innermolekulare Rotationen in 1,1-Bisdimethylamino-2-cyanäthylenen (2).

(2)	R	ΔG_c^\ddagger (kcal/mol)			
		C-C	C-N [a]	C-N [b]	C-Aryl
(a)	CN	[c]	10,3	10,3	—
(b)	COC_6H_5	15,3	11,1	[d]	—
(c)	COOC_2H_5	13,5	13,9	[d]	—
(d)	C_6H_5	21,0	11,6	12,1	< 10
(e)	<i>p</i> -Cl- C_6H_4	20,1	11,8	12,3	< 10
(f)	<i>p</i> -Br- C_6H_4	20,2	12,0	12,4	< 10
(g)	<i>p</i> - CH_3CO - C_6H_4	17,8	12,9	13,2	10,3
(h)	<i>p</i> - NO_2 - C_6H_4	16,2	13,9	13,8	10,9

[a] Methylgruppen bei tiefem Feld ausgewertet. — [b] Methylgruppen bei hohem Feld ausgewertet. — [c] Aus Symmetriegründen nicht NMR-spektroskopisch auswertbar. — [d] Das Signal der Dimethylaminogruppe bei hohem Feld spaltet bis -60°C nicht auf.

Daneben werden auch Rotationshinderungen um beide CN-Einfachbindungen beobachtet (Tabelle 1).

Die ΔG_c^\ddagger -Werte von (2d)–(2h) lassen sich mit den Hammettschen σ_p -Konstanten korrelieren, wobei man zwei ρ -Werte für die C-N-Rotationen erhält. Daraus wird auf einen unterschiedlichen elektronischen Effekt des *p*-Substituenten auf die *cis*- und die *trans*-Stellung geschlossen.

Die *syn-anti*-Isomerisierung in Phenylguanidinen (3) verläuft über einen linearen Übergangszustand (Inversion) [5]. Dies wird besonders deutlich, wenn man den sterischen Effekt zweier *o*-Substituenten im Phenylring von (3) mit dem Effekt in den Guanidiniumsalzen (4) vergleicht. In den Salzen ist das freie Elektronenpaar am Stickstoff durch die Protonierung fixiert und daher nur noch eine Rotation möglich. Der sterische Effekt erschwert die Rotation, aber er erleichtert die Inversion (Tabelle 2).

[5] H. Kessler, Tetrahedron Letters 1968, 2041.