

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.

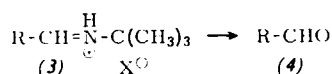
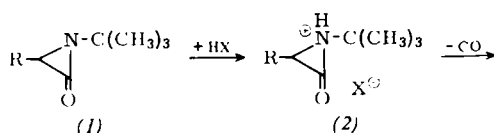


Tabelle 1. Charakterisierung der Aldehyde (4).

Produkt	R	Fp (°C)	$\bar{\nu}(\text{CO})$ (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).

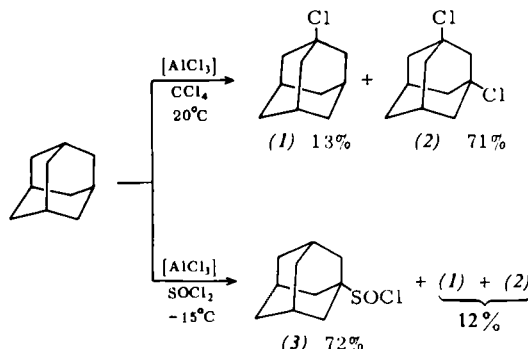
[4] K. Bott, Angew. Chem. 79, 943 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 946 (1967).

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

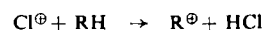
Neue Möglichkeiten der Direktsubstitution am Adamantan

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-sulfinssäurechlorid (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 Sulfinssäurechlorid (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-sulfinssäuremethylester (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-sulfinssäure (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