

FRIEDRICH KLAGES und HANS-ULRICH SCHMIDT<sup>1)</sup>Über 1-Thionia-adamantan-Salze<sup>2,3)</sup>

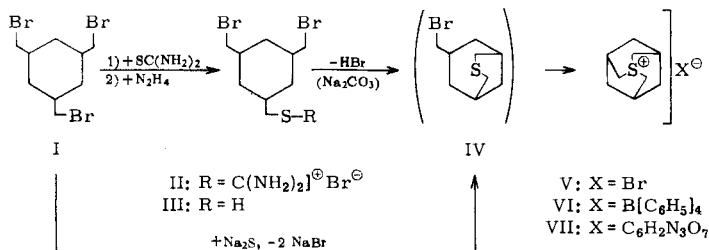
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 25. Februar 1963)

1-Thionia-adamantan-bromid wurde auf zwei verschiedenen Wegen synthetisiert und seine Struktur mit Hilfe des NMR-Spektrums sichergestellt. Vom Bromid ausgehend konnten einige weitere 1-Thionia-adamantan-Salze dargestellt werden.

In Anlehnung an die Überführung des *all-cis*-1.3.5-Tris-brommethyl-cyclohexans (I) in 1-Aza-adamantan<sup>4)</sup> war ursprünglich geplant, Oxonia-adamantan-Salze mit einem Oxonium-O-Atom in 1-Stellung des Adamantanrings zu synthetisieren. Alle Versuche in dieser Richtung scheiterten jedoch bisher, vermutlich, weil bei der bereits für den ersten Ring-schluß erforderlichen Verdrehung aller drei *cis*-ständigen Liganden am Cyclohexanring (in I) in die axiale Stellung zu große Pitzer-Kräfte überwunden werden müssen. Wir beobachteten entweder überhaupt keine Reaktion oder statt der erwarteten Bildung cyclischer Äther Bromwasserstoff-Abspaltung zur C=C-Doppelbindung. Da auch die erwähnte Synthese des 1-Aza-adamantans nur mit sehr schlechter Ausbeute verläuft, wurde als Modellreaktion das 1-Thionia-adamantan-System aufgebaut, um anhand der gegenüber der Ätherbildung wesentlich leichter erfolgenden Thioätherbildung die grundsätzliche Möglichkeit einer Ring-schlußreaktion zwischen den 1.3.5-*cis*-ständigen Brommethyl-Gruppen am Cyclohexanring zu prüfen.

Der unmittelbare Ersatz der Bromatome in I durch Schwefel mit Hilfe von Natriumsulfid ließ sich unter 100° nicht durchführen. Weil andererseits aber, auf Grund unserer Erfahrungen bei den Versuchen zur Herstellung einer Sauerstoffbrücke, oberhalb 100° mit dem Auftreten olefinischer Produkte gerechnet werden mußte, gingen wir zunächst schrittweise vor und substituierten ein Bromatom in I in der üblichen Weise auf dem Umweg über das Thioharnstoffaddukt (II) zum *all-cis*-3.5-Bis-brommethyl-1-mercaptomethyl-cyclohexan (III). III wurde über das Bleisalz isoliert bzw. gereinigt



<sup>1)</sup> Teil der Dissertat. H.-U. SCHMIDT, Univ. München, voraussichtlich 1963.

<sup>2)</sup> Bzgl. der Nomenklatur vgl.: A. M. PATTERSON, L. T. CAPELL und D. F. WALKER, The Ring-Index, S. 1304, Sec. Edit., Amer. Chem. Soc. 1960.

<sup>3)</sup> 16. Mitteil. über Salze organischer Kationen; 15. Mitteil.: F. KLAGES und K. HOHEISEL, Chem. Ber. 96, 2057 [1963], vorstehend.

<sup>4)</sup> R. LUKES und V. GALIK, Collect. czechoslov. chem. Commun. 19, 712 [1954]; Chem. Listy 48, 861 [1954].

und ging beim Kochen mit Natriumcarbonat in Alkohol direkt (vermutlich über die nicht isolierbare Zwischenverbindung IV) in das gesuchte 1-Thionia-adamantanbromid (V) über.

Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 110° führt die Umsetzung von I mit Natriumsulfid ohne wesentliche Olefinbildung ebenfalls zum 1-Thionia-adamantanbromid. Hier erhält man also denkbar einfach in einem einzigen Reaktionsgang das gewünschte Sulfoniumsalz V in 70-proz. Ausbeute.

Das NMR-Spektrum des Sulfoniumbromids V zeigt nur drei Signale im Intensitätsverhältnis 2:1:2, die bei den  $\tau$ -Werten 6.34, 7.55 und 7.80 liegen. Ein derart einfaches Spektrum ist bei Anwesenheit von 15 H-Atomen im Molekül nur bei sehr *symmetrischem* Molekülaufbau möglich und stimmt mit V überein. Auch die Aufspaltung der Signale bei 6.34 und 7.80 zu je einem Dublett, entspricht durchaus den Erwartungen.

Aus dem Bromid ließen sich durch doppelte Umsetzung eine Reihe weiterer 1-Thionia-adamantan-Salze darstellen. Davon eignen sich das Tetraphenylborat (VI) und das Pikrat (VII) wegen ihrer guten Kristallisationseigenschaften ebenfalls zur Charakterisierung des 1-Thionia-adamantan-Systems. Versuche zur Darstellung des Fluoroborats und Perchlorats führten dagegen nur zu an der Luft zerfließlichen, zur näheren Untersuchung weniger geeigneten Substanzen. Sämtliche Salze zeichnen sich durch große Thermostabilität aus und schmelzen (bzw. zersetzen sich) erst bei Temperaturen um 300°.

Die Versuche zur Synthese entsprechender Oxonia-Salze werden fortgesetzt.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sind wir für die Gewährung von Forschungsmitteln zu großem Dank verpflichtet.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

[*all-cis-3.5-Bis-brommethyl-cyclohexyl*]-methyl-isothiuroniumbromid (II): 2.8 g I werden mit der äquimolaren Menge Thioharnstoff (0.59 g) in 20 ccm Äthanol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht; den kristallinen Eindampfrückstand löst man nach Auswaschen mit Äther aus wenig Äthanol um. Schmp. 126–128°; Ausb. 42%.

$C_{10}H_{19}Br_2N_2S \cdot Br$  (439.0) Ber. C 27.35 H 4.36 Br 54.61 N 6.38 S 7.31  
Gef. C 27.28 H 4.28 Br 53.90 N 6.19 S 7.20

*all-cis-3.5-Bis-brommethyl-1-mercaptomethyl-cyclohexan* (III): 1.5 g II werden mit einer 0.14 g Hydrazin enthaltenden Hydrazinhydratlösung und 20 ccm Äthanol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und noch heiß mit 2n  $H_2SO_4$  angesäuert. Das in der Mutterlauge des sich sofort abscheidenden Amino-guanidinsulfats enthaltene III befreit man durch Aufnehmen des Eindampfrückstands mit Äther von evtl. noch vorhandenen salzartigen Verunreinigungen und fällt es anschließend mit alkohol. Bleiacetatlösung als Bleimercaptid. Der sehr voluminöse gelbe Niederschlag kann nicht umkristallisiert werden, ist aber nach mehrfachem Dekantieren mit Wasser nahezu analysenrein. Ausb. 0.78 g (55%); Schmp. 82–85°.

$PbC_{18}H_{30}Br_4S_2$  (836.4) Ber. Pb 24.65 C 25.84 H 3.61 Gef. Pb 23.90 C 26.93 H 3.82

Freies Mercaptan erhält man zweckmäßig durch Sättigen einer äther. Suspension des Bleimercaptids mit Schwefelwasserstoff, wobei sich der Bodenkörper innerhalb etwa 30 Min. nahezu quantitativ in Bleisulfid umwandelt. Der Eindampfrückstand der Mutterlauge dieses Bodenkörpers ist für die Weiterverarbeitung genügend rein.

*1-Thionia-adamantan-bromid (V):*

a) Eine Lösung von 0.14 g *III* in 30 ccm Äthanol wird mit 50 mg wasserfreiem Natriumcarbonat 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Hierbei wandelt sich der Bodenkörper z. Tl. in Natriumbromid um. Das in der Lösung verbleibende Sulfoniumsalz reinigt man durch Umkristallisieren des Eindampfrückstands aus Nitromethan oder absol. Äthanol/Äther. Ausb. 0.065 g (63 %); Schmp. 342—346° (Zers.).

b) 5.0 g *I* werden mit 3.3 g *Natriumsulfid-enneahydrat* und 50 ccm Äthanol 60 Stdn. im Bombenrohr auf 110° erhitzt. Die Aufarbeitung geschieht wie bei a) und ergibt 2.2 g *V* (70%).

$C_9H_{15}BrS$  (235.2) Ber. C 45.99 H 6.42 Br 33.97 Gef. C 46.19 H 6.40 Br 34.62

Das Sulfoniumsalz *V* ist in Wasser, Alkoholen und Nitromethan löslich, in Äther und Kohlenwasserstoffen unlöslich. Das NMR-Spektrum wurde in  $D_2O$  mit Tetramethylsilan als äußerem Standard aufgenommen.

*1-Thionia-adamantan-tetraphenylborat (VI):* Beim Versetzen einer methanol. Lösung von *V* mit der äquimolaren Menge Natrium-tetraphenylborat (Kalignost) fällt *VI* nahezu quantitativ aus. Schmp. aus Nitromethan 274—276° (Zers.).

$C_9H_{15}S[C_{24}H_{20}B]$  (473.6) Ber. C 83.49 H 7.45 S 6.77 Gef. C 83.56 H 7.65 S 6.57

*1-Thionia-adamantan-pikrat (VII):* Beim Zusammengeben äquimolarer Mengen von *V* und *Natriumpikrat* in wäßr. Lösung fällt *VII* nahezu quantitativ aus. Schmp. aus Äthanol 308 bis 312° (Zers.).

$C_9H_{15}S[C_6H_2N_3O_7]$  (383.3) Ber. N 10.96 Gef. N 10.75

---