

## Solvolyse von 1-Aryl-2-adamantyl-tosylaten; Einfluß von $\beta$ -Arylsubstitution auf verbrückte und unverbrückte Carbonium-Ionen

Dieter Lenoir

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn \*)

Eingegangen am 13. März 1972

Die 1-Aryl-2-adamantanole **11b**, **12b**, **13b** und **17a** werden nach dem „Protoadamantan-Verfahren“ synthetisiert. Die Solvolyse ihrer Tosylate wird in 80proz. Äthanol und 60proz. Aceton untersucht ( $\beta$ -Aryl/H-Geschwindigkeitsverhältnisse, Solvolyseprodukte, Reaktionskonstanten). Während eine Alkylgruppe an C-1 einen beträchtlichen Einfluß auf die Natur des sekundären 2-Adamantyl-Ions ausübt, zeigt eine Arylgruppe einen geringeren Effekt. Der unterschiedliche Einfluß einer  $\beta$ -ständigen Alkyl- und Arylgruppe auf eine positive Ladung bzw. Teilladung an einem  $sp^3$ -hybridisierten C-Atom wird durch den unterschiedlichen induktiven Effekt beider Gruppen interpretiert.

### Solvolysis of 1-Aryl-2-adamantyl Tosylates; Influence of $\beta$ -Arylsubstitution on Bridged and Nonbridged Carbonium Ions

The 1-aryl-2-adamantanols **11b**, **12b**, **13b** und **17a** have been synthesized by the „protoadamantane route“. The solvolysis of their tosylates is studied in 80% ethanol and 60% acetone ( $\beta$ -Aryl/H-rate ratios, products, reaction constants). Alkyl substitution at C-1 shows a strong influence on the nature of the secondary ion, but aryl has no significant effect. These results indicate the different influence of an alkyl and aryl group in  $\beta$ -position to a positive charge or partial charge, attached to a  $sp^3$ -hybridized C-atom; the results can be interpreted by the different inductive effect of either group.

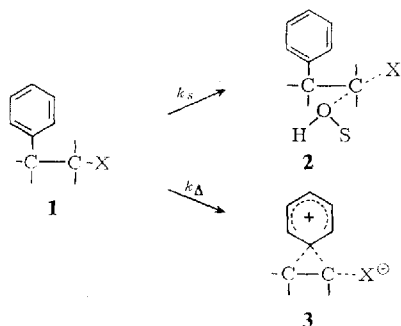
Die Solvolyse von  $\beta$ -Arylalkansulfonsäureestern **1** ( $X = \text{OSO}_2\text{R}$ ) wurde intensiv studiert<sup>1)</sup>. Die Solvolyse dieser Verbindungen kann unter Mitwirkung des Lösungsmittels (SOH) nach einem  $k_s$ -Prozeß, der zu einem Ionenpaar **2** führt, oder unter Mitwirkung der Arylgruppe nach einem  $k_\Delta$ -Prozeß über das verbrückte Ion **3**<sup>2)</sup> ablaufen.

\*) Jetzige Anschrift: Organisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität, 8 München 2, Arcisstraße 21.

1) Übersichtsartikel:

1a) H. Tanida, Accounts chem. Res. **1**, 239 (1968); 1b) C. J. Lancelot, D. J. Cram und P. v. R. Schleyer in Carbonium Ions, herausgegeben von A. Olah und P. v. R. Schleyer, Bd. 3, S. 1347, und die dort zitierte Literatur, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, Toronto 1972.

2) Die von Winstein entwickelte Terminologie wird hier benutzt, siehe z.B. S. Winstein, Chimica Teorica, S. 239, Conference VIII Corso Estivo di Chimica, Accademia Nazionale dei Lincei, Roma 1965.



Beide Reaktionswege sind, wie sich kürzlich zeigen ließ, diskrete Prozesse<sup>3)</sup>.  $\beta$ -Arylalkyl-Systeme, die nach einem  $k_S$ -Prozeß solvolysieren, haben einen  $\rho^-$  bzw.  $\rho^+$ -Wert von ca.  $-0.11$  bis  $-1.80$ , bei  $k_A$ -Prozessen werden Werte von  $-3.00$  bis  $-5.50$  gefunden<sup>1,3)</sup>.

Sekundäre 1-Aryl-2-adamantyl-Verbindungen (**4A**, R = Aryl) sollten weder unter Beteiligung der Arylgruppe noch des Lösungsmittels reagieren, und daher als Normierung für die anderen  $\beta$ -Arylalkyl-Systeme dienen. Die Arylgruppe steht nicht antiperiplanar zur Austrittsgruppe und ist daher zur Assistenz nicht befähigt. Die Beteiligung einer zur Austrittsgruppe antiperiplanaren  $\sigma$ -Bindung ist jedoch prinzipiell möglich.

Das durch Solvolyse von sekundären 2-Adamantylestern gebildete 2-Adamantyl-Kation **4** kann als geeignetes Modell zum Studium von elektronischen und induktiven Nachbargruppen-Effekten dienen. Es handelt sich um ein starres System in vorgegebener Geometrie; es wurde gezeigt, daß die Solvolyse der sekundären Adamantylverbindungen nach einem Solvolysemechanismus  $k_C$  erfolgt<sup>4)</sup>, d.h. das sekundäre Adamantyl-Kation bildet sich weitgehend ohne assistierende Einflüsse<sup>5)</sup>.

Bei der Solvolyse von 2-Adamantyl-Verbindungen wirkt sich eine zur Austrittsgruppe  $\beta$ -ständige Methylgruppe (**4A**, R = CH<sub>3</sub>) — bezogen auf die unsubstituierte Verbindung (R = H) — in einer ca. 20fach gesteigerten Reaktionsgeschwindigkeit und einem ca. 100fach größerem Anteil an Umlagerungsprodukt mit *exo*-Protoadamantan-Struktur aus<sup>6)</sup>. Diese Befunde wurden so interpretiert, daß sich die

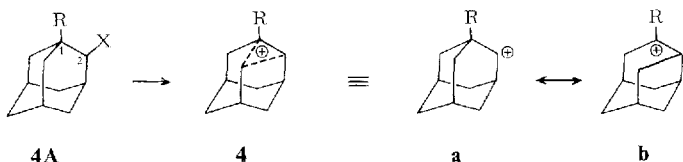
<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> C. J. Lancelot und P. v. R. Schleyer, J. Amer. chem. Soc. **91**, 4291 (1969); <sup>3b)</sup> C. J. Lancelot, J. H. Harper und P. v. R. Schleyer, ebenda **91**, 4294 (1969); <sup>3c)</sup> C. J. Lancelot und P. v. R. Schleyer, ebenda **91**, 4296 (1969); <sup>3d)</sup> P. v. R. Schleyer und C. J. Lancelot, ebenda **91**, 4297 (1969); <sup>3e)</sup> J. M. Harris, F. L. Schadt, P. v. R. Schleyer und C. J. Lancelot, ebenda **91**, 7508 (1969); <sup>3f)</sup> H. C. Brown, C. J. Kim, C. J. Lancelot und P. v. R. Schleyer, ebenda **92**, 5244 (1970).

<sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> J. L. Fry, C. J. Lancelot, L. K. Lam, J. M. Harris, R. C. Bingham, D. J. Raber, R. E. Hall und P. v. R. Schleyer, J. Amer. chem. Soc. **92**, 2538 (1970); <sup>4b)</sup> J. L. Fry, J. M. Harris, R. C. Bingham und P. v. R. Schleyer, ebenda **92**, 2540 (1970); <sup>4c)</sup> P. v. R. Schleyer, J. L. Fry, L. K. M. Lam und C. J. Lancelot, ebenda **92**, 2542 (1970); <sup>4d)</sup> S. H. Ligero, J. J. Harper, P. v. R. Schleyer, A. P. Krapcho und D. E. Horn, ebenda **92**, 3789 (1970); <sup>4e)</sup> J. M. Harris, D. J. Raber, R. E. Hall und P. v. R. Schleyer, ebenda **92**, 5729 (1970); <sup>4f)</sup> J. M. Harris, R. E. Hall und P. v. R. Schleyer, ebenda **93**, 2551 (1971); <sup>4g)</sup> V. J. Shiner jr. und R. D. Fischer, ebenda **93**, 2553 (1971); <sup>4h)</sup> D. Raber, J. M. Harris und P. v. R. Schleyer, ebenda **93**, 4821 (1971).

<sup>5)</sup> D. Lenoir, R. E. Hall und P. v. R. Schleyer, J. Amer. chem. Soc., im Druck, und die dort zitierte Literatur.

<sup>6)</sup> D. Lenoir, D. Raber und P. v. R. Schleyer, J. Amer. chem. Soc., im Druck.

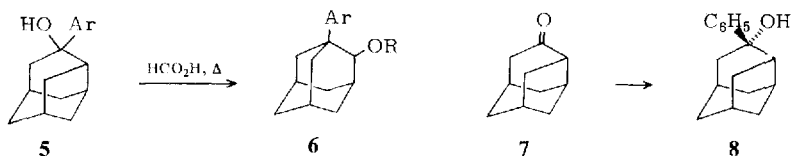
Grenzformeln **a** und **b** des verbrückten Ions **4** im Ion mit  $R = CH_3$  infolge Kompensation von sterischem und elektronischem Effekt in ihrer Energie weniger unterscheiden als im Ion mit  $R = H$ ; das führt zur Stabilisierung des Ions **4** ( $R = CH_3$ ).



Eine Alkylgruppe ist demnach imstande, das Vorhandensein einer geringen positiven Teilladung an C-1 anzuzeigen. Es war von Interesse, den Einfluß von anderen Gruppen zu untersuchen, die normalerweise imstande sind, Carbonium-Ionen zu stabilisieren. Wir wählten hierzu die Arylgruppe, deren Reaktivität sich durch Wahl von aktivierenden und desaktivierenden Substituenten leicht regulieren läßt.

### Synthese

Als präparatives Verfahren zur Darstellung von 1-Aryl-2-adamantyl-Verbindungen **6** erweist sich die Umlagerung der Arylprotoadamantane **5** in siedender Ameisensäure, die in 50–80proz. Ausbeute zu den entsprechenden Ameisensäureestern **6** ( $R = OCH$ ) führt.



Nach diesem „Protoadamantan-Verfahren“<sup>7)</sup> wurden in letzterer Zeit 1,2-disubstituierte Adamantane leicht zugänglich; Triebkraft ist die Überführung des gespannten Protoadamantans in das ca. 11 kcal/Mol energieärmere Adamantan-System<sup>6)</sup>.

Aus dem jetzt gut zugänglichen Keton **7**<sup>8)</sup> erhält man mit Phenylmagnesiumbromid oder mit Phenyllithium ein Reaktionsgemisch, aus dem sich durch Chromatographie an Kieselgel der tertiäre Alkohol **8** mit 51proz. Ausbeute isolieren läßt.

Die Konfiguration läßt sich mit Hilfe der  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ <sup>9a)</sup> und  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ <sup>9b)</sup>-Technik aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als 4-Phenyltricyclo[4.3.1.0<sup>3,8</sup>]decan-4-*exo*-ol (**8**) ableiten<sup>10)</sup>.

7) 7a) D. Lenoir, P. v. R. Schleyer, C. A. Cupas und W. E. Heyd, Chem. Commun. **1971**, 26;

7b) D. Lenoir, R. Glaser, P. Mison und P. v. R. Schleyer, J. org. Chemistry **36**, 1821 (1971); 7c) B. D. Cuddy, D. Grant und M. A. McKervey, J. chem. Soc. [London] C **1971**, 3173.

8) 8a) R. M. Black und G. B. Gill, Chem. Commun. **1970**, 972; 8b) W. H. W. Lunn, J. chem. Soc. [London] C **1970**, 2124.

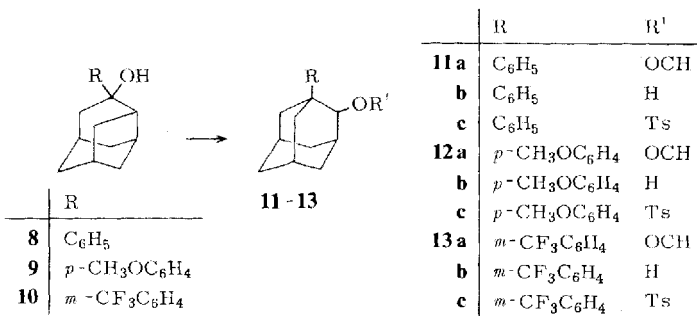
9) 9a) Siehe hierzu J. K. M. Sanders und D. H. Williams, J. Amer. chem. Soc. **93**, 641 (1971), und die dort zitierte Literatur; 9b) R. E. Rondeau und E. R. Sievers, ebenda **93**, 1522 (1971).

10) Ich danke Herrn Dr. K. H. Overton, Glasgow, sehr für die Aufnahme und Interpretation der Spektren.

Mit Hilfe dieser Methode wurde auch die Konfiguration der früher dargestellten sekundären<sup>5)</sup> und tertiären<sup>6)</sup> 4-Protoadamantanole eindeutig abgeleitet<sup>11)</sup>. Es gelang aber nicht, den zu **8** epimeren 4-*endo*-Alkohol zu isolieren; das ist überraschend, denn bisher wurden bei der Reduktion und Alkylierung des Ketons **7** immer beide Isomeren erhalten<sup>5,6)</sup>; dieser Befund bedarf der Nachprüfung.

Der tertiäre Alkohol **8** läßt sich durch Kochen in Ameisensäure quantitativ zum sekundären Ameisensäureester **11a** umlagern. Das Formiat wird durch verd. Salzsäure in Aceton zum Alkohol **11b** verseift. Die Ausbeute beträgt 78%, wenn man ohne Isolierung von **8** und **11a** chromatographisch trennt.

4-Protoadamantanon **7** läßt sich auch mit anderen aromatischen Resten arylieren, mit *p*-Lithioanisol (aus *p*-Bromanisol und *n*-Butyllithium) zu **9** und mit *m*-(Trifluormethyl)phenylmagnesiumjodid zu **10**. Die stereochemische Einheitlichkeit der Verbindungen **9** und **10** wurde nicht näher untersucht, sie wurden wie **8** mit siedender Ameisensäure zu den Formiaten **12a** und **13a** umgelagert, die zu **12b** und **13b** verseift wurden.



Bei der Behandlung von 1-Phenyl-2-adamantanol (**11b**) mit rauch. Salpetersäure in Eisessig wird der Phenylrest nitriert und die sekundäre OH-Gruppe zur Ketogruppe oxidiert. Das gleiche Nitroketon **16** wird bei der Nitrierung von 1-Phenyl-2-adamantanon (**14**), dem Chromsäure-Oxidationsprodukt von **11b**, erhalten. **16** läßt sich mit NaBH<sub>4</sub> in Methanol selektiv an der Ketogruppe reduzieren, wobei man **17a** erhält.

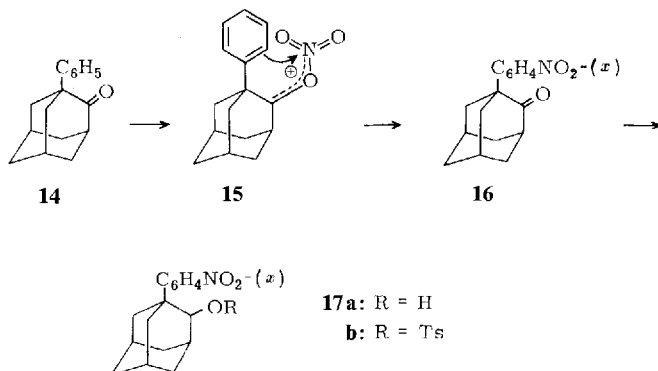
Obwohl die kristallinen Nitroverbindungen **16** und **17a** chromatographisch einheitlich sind, müssen sie auf Grund ihrer <sup>1</sup>H-NMR-Spektren Mischungen von Isomeren darstellen. Neben dem für das *p*-Isomere charakteristischen AA'BB'-Spektrum um  $\tau = 1.95$  und 2.55 erkennt man im Spektrum von **17a** eine komplexe Signalgruppe bei  $\tau = 2.53$  und 2.80; wahrscheinlich handelt es sich um die *o*-Nitroverbindung, denn es fehlt das Signal bei  $\tau = 2.10$ , das im Spektrum von *m*-Nitrotoluol gefunden wird<sup>12)</sup>.

Nach der Integration des 2-H-Signals bei  $\tau = 6.03$  und 5.79 im Spektrum von **17a** handelt es sich um eine 1:1-Mischung; die stärkere Entschirmung des Signals bei  $\tau = 5.79$  läßt sich durch den Anisotropieeffekt der *o*-Nitrogruppe erklären. Da die Nitrierung von 1-Phenyladamantan ausschließlich zu 1-(*p*-Nitrophenyl)adamantan führt<sup>13)</sup>, könnte die Bildung des

11) 11a) J. Boyd und K. H. Overton, J. chem. Soc., Perkin I, im Druck, 11b) K. H. Overton und G. P. Moss, in Vorbereitung.

12) Sadtler NMR-Katalog, Spektrum Nr. 22 (*m*-Nitro-toluol) und 676 (*o*-Nitro-toluol).

zusätzlichen *o*-Isomeren bei der Nitrierung von **11b** bzw. **14** durch den Nachbargruppeneffekt der Carbonylgruppe bedingt sein; der Übergangszustand **15** würde diesen Befund erklären.



Es gelang bisher nicht, diese Mischung durch Chromatographie oder Kristallisation zu trennen. Tosyliert man **17a** und chromatographiert, so kann man angereichertes 1-(*p*-Nitrophenyl)-2-adamantyl-tosylat erhalten, welches bei der Solvolyse reproduzierbare Ergebnisse liefert.

Die sekundären Alkohole **11b**, **12b**, **13b** und **17a** wurden mit Tosylchlorid in Pyridin<sup>14)</sup> in ihre Tosylate übergeführt.

### Solvolysen

Die sekundären Tosylate **11c**, **12c**, **13c** und **17b** wurden in 80proz. Äthanol/Wasser und 60proz. Aceton/Wasser solvolysiert (**11c** auch in 60proz. Äthanol). Der Reaktionsverlauf wurde bis zum ca. 95proz. Ablauf der Reaktion konduktometrisch verfolgt; hierbei wurde bis auf eine Ausnahme eine Kinetik 1. Ordnung erhalten. Die Verbindung **13c** zersetzte sich bei der Solvolyse in 60proz. Aceton in eine Reihe von sauer reagierenden Spaltstücken; man erhielt hier nicht die 1. Ordnung. Die Solvolyse dieser Verbindung in 80proz. Äthanol verlief jedoch übersichtlich ausschließlich unter Abspaltung des Tosylatrestes.

Die Produktstudien wurden in 60proz. Aceton durchgeführt. Bei der Solvolyse des Tosylats **11c** sollte man die Alkohole **11b** und **8** erwarten, die sich an Kapillarsäulen durch ihre Retentionszeiten unterscheiden. Bei der Solvolyse von **11c** in mit 2,6-Lutidin gepuffertem 60proz. Aceton, einem System, bei dem im Falle des 1-Methyl-2-adamantyl-tosylats beide Alkohole als kinetisch determinierte Produkte nachgewiesen wurden<sup>6)</sup>, erhielt man ausschließlich **11b** (Nachweisgrenze von **8** 0.1%). Auch in Gegenwart von 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin als Puffer wurde neben **11b** das Umlagerungsprodukt **8** nur in Spuren (ca. 0.05%) festgestellt. Wir sind zur Zeit mit dem Studium der Produkte, die bei der Solvolyse in anderen Lösungsmitteln mit bestimmten Puffern entstehen, beschäftigt.

<sup>13)</sup> H. Stetter, J. Weber und C. Wulff, Chem. Ber. **97**, 3488 (1964).

<sup>14)</sup> L. F. Fieser und M. Fieser, Reagents for Organic Synthesis, S. 1188, Wiley and Sons, Inc., New York 1967.

## Solvolyse von 2-Adamantyl-tosylaten, Zusammenfassung der kinetischen Daten

Verbindung	Lösungsmittel	Temp.	$k^a)$ (s <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\frac{\Delta S^\ddagger}{\text{grad} \cdot \text{mol}}$ (cal/grad · mol)	$k_{\text{rel}}(75^\circ)$
2-Adamantyl-tosylat	60proz. Äthanol <sup>b)</sup>	75.00°	$1.49 \cdot 10^{-4}$	25.7	-2.5	1
	80proz. Äthanol <sup>b)</sup>	75.00°	$1.92 \cdot 10^{-5}$	27.0	-2.8	1
	60proz. Aceton <sup>c)</sup>	75.00°	$6.00 \cdot 10^{-5}$	25.3	-5.5	1
1-Methyl-2-adamantyl-tosylat	60proz. Äthanol <sup>d)</sup>	75.00°	$2.40 \cdot 10^{-3}$	23.6	-3.1	16.1
	80proz. Äthanol <sup>d)</sup>	75.00°	$4.10 \cdot 10^{-4}$	24.9	-2.9	21.4
	60proz. Aceton <sup>d)</sup>	75.00°	$8.50 \cdot 10^{-4}$	23.1	-6.6	14.2
1-Phenyl-2-adamantyl-tosylat (11c)	60proz. Äthanol	49.70°	$1.87 (\pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	26.4	1.5	
		74.90°	$4.75 (\pm 0.2) \cdot 10^{-4}$			3.2
		84.43°	$1.053 (\pm 0.08) \cdot 10^{-3}$			
	80proz. Äthanol	60.57°	$3.53 (\pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	22.2	-12.1	
		75.75°	$1.65 (\pm 0.08) \cdot 10^{-4}$			7.5
		91.15°	$6.50 (\pm 0.02) \cdot 10^{-4}$			
1-( <i>p</i> -Methoxyphenyl)-2-adamantyl-tosylat (12c)	60proz. Aceton	75.00°	$1.50 \cdot 10^{-4}$			2.5
	80proz. Äthanol	60.61°	$5.72 (\pm 0.12) \cdot 10^{-5}$	24.3	-5.5	
		82.72°	$5.90 (\pm 0.1) \cdot 10^{-4}$			
1-[ <i>m</i> -(Trifluormethyl)-phenyl]-2-adamantyl-tosylat (13c)	60proz. Aceton	75.00° <sup>e)</sup>	$2.70 \cdot 10^{-4}$			14.1
						6.5
	80proz. Äthanol	75.30°	$1.86 (\pm 0.04) \cdot 10^{-5}$	25.9	-6.0	0.87
		96.85°	$1.75 (\pm 0.02) \cdot 10^{-4}$			
1-( <i>p</i> -Nitrophenyl)-2-adamantyl-tosylat (17b)	80proz. Äthanol	66.65°	$3.10 (\pm 0.15) \cdot 10^{-6}$	25.6	-8.5	
		97.00°	$7.60^\circ (\pm 0.3) \cdot 10^{-5}$			
		75.00° <sup>e)</sup>	$7.90 \cdot 10^{-5}$			0.54
	60proz. Aceton	75.00°	$1.63 (\pm 0.08) \cdot 10^{-5}$			0.27

a) Mittelwert von zwei bzw. drei Messungen.

b) 1, c, 4c).

c) 1, c, 5).

d) 1, c, 6).

e) Berechnet aus Werten bei anderen Temperaturen.

## Ergebnisse und Diskussion

Während 1-Methyl die Solvolysekonstante von 2-Adamantyl-tosylat je nach Lösungsmittel um das 14–21fache steigert (Tab.), führt 1-Phenyl nur zu einer Geschwindigkeitserhöhung um das 3–7fache; *p*-Methoxyphenyl beschleunigt um das 6–14fache, während *p*-Nitrophenyl- oder *m*-(Trifluormethyl)phenyl die Solvolyse langsamer als in der unsubstituierten Verbindung ablaufen läßt.

Der Reaktivitätsunterschied zwischen der *p*-Nitroverbindung 17b und der *p*-Methoxyverbindung 12c beträgt nur ca. 25, während für den entsprechenden Geschwindigkeitsunterschied in der Reihe der 7-*anti*-Benzonornbornenyl-(*p*-brombenzolsulfonate), ein  $\beta$ -Arylalkyl-System, das unter starker Beteiligung des Aromaten solvolysiert, ein Wert von 386000 (Acetolyse, 75°) gefunden wird<sup>15)</sup>.

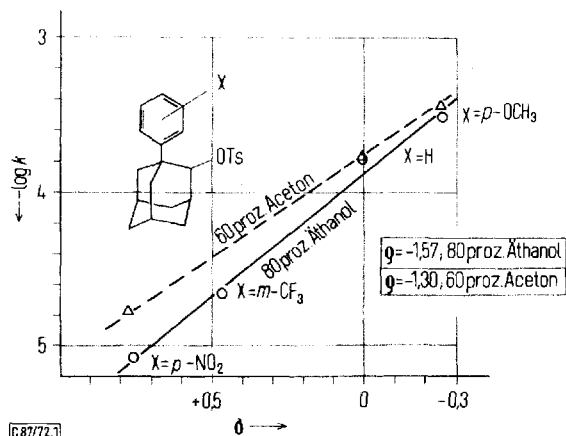
Die Geschwindigkeitskonstanten der 1-Aryl-2-adamantyl-tosylate lassen sich mit Hilfe der Hammettschen  $\sigma$ – $\rho$ -Beziehung korrelieren (siehe Abb.). Die Korrelation ist verhältnismäßig gut, obwohl sie sich allerdings nur auf 3 bzw. 4 Punkte gründet; der Versuch, eine  $\sigma^+$ – $\rho$ -Beziehung herzustellen, führt zu größeren Abweichungen. Die  $\rho$ -Werte von -1.57 (Korrelationskoeffizient 0.980) und -1.30 (Korrelationskoeffizient 0.988) für die Solvolyse in 80proz. Äthanol bzw. 60proz. Aceton entsprechen dem, der bei der Solvolyse von tertiären<sup>16)</sup> und ohne Aryl-Beteiligung solvolysierenden sekundären<sup>17)</sup>  $\beta$ -Arylalkyl-Systemen gefunden wird. Die Erfüllung

<sup>15)</sup> H. Tanida, T. Tsudi und H. Ischitobi, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4964 (1964).

<sup>16a)</sup> A. Landis und C. A. Vanderwerf, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5277 (1958); <sup>16b)</sup> M. M. Tessler und C. A. Vanderwerf, J. org. Chemistry **30**, 405 (1965).

<sup>17)</sup> <sup>17a)</sup> P. Dirlam und S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. **91**, 5905 (1969); <sup>17b)</sup> H. Tanida, T. Irie und T. Tsushima, J. Amer. chem. Soc. **92**, 3404 (1970).

einer  $\sigma$ - $\rho$ -Beziehung macht deutlich, daß im Übergangszustand der Solvolyse der 1-Aryl-2-adamantyl-tosylate nur wenig der Ladung von C-2 nach C-1 übertragen wird.



Hammett- $\sigma$ - $\rho$ -Beziehung bei der Solvolyse von 1-Aryl-2-adamantyl-tosylaten

Immerhin ist das  $\beta$ -Phenyl/H-Geschwindigkeitsverhältnis bei der Solvolyse von 1-Phenyl-2-adamantyl-tosylat  $>1$ , während in anderen aliphatischen Systemen kinetische  $\beta$ -Phenyl/H-Geschwindigkeitsverhältnisse  $<1$  gefunden werden<sup>17)</sup>. Die  $\beta$ -Phenyl/H-Geschwindigkeitsverhältnisse von 2.5—7.5 für die Verbindung **11c** sind zu groß, um sterischen Einflüssen zugeschrieben werden zu können; hier gibt sich eine, wenn auch schwache, elektronische Wirkung des  $\beta$ -Phenyls zu erkennen.

Eine Phenylgruppe an C-1 stabilisiert das sekundäre Adamantylkation **4** weniger gut als eine Methylgruppe in dieser Position. Der unterschiedliche Einfluß beider Substituenten könnte in einer ungünstigen Konformation des Arylringes zu suchen sein. Damit nämlich die das Ion **4** ( $R = \text{Phenyl}$ ) beschreibende Resonanzstruktur **4b** einen wesentlichen Beitrag liefern kann, muß das p-Orbital des Carbonium-Ions an C-1 mit den Arylorbitalen überlappen. Dazu muß die Ebene des Aromaten senkrecht zu der C-1/C-2-Bindung des Adamantans liegen. Wie eine Modellbetrachtung zeigt, ist dies eine bevorzugte Konformation des 1-Phenyladamantans; zudem wird die Rotationsbarriere nicht sehr groß sein<sup>18)</sup>.

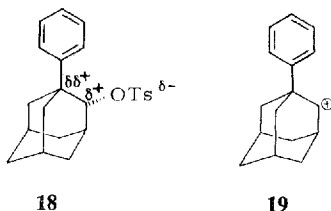
Es muß daher eine andere Ursache für das Unvermögen des Aromaten, sich an der Stabilisierung des Systems zu beteiligen, verantwortlich sein. Die das Ion **4** ( $R = \text{Phenyl}$ ) beschreibenden Grenzstrukturen **a** und **b** sind nur formale Darstellungen für ein verbrücktes Ion. Bei der Formulierung der Struktur **4b** ist zu beachten, daß C-1 Zentrum einer positiven Ladung ist, d.h. einen trigonalen Zustand annehmen müßte. In Wirklichkeit wird jedoch eher C-2 in eine trigonale Konfiguration übergehen, während an C-1 eine mehr tetragonale Anordnung mit einer positiven Teilladung vorliegen wird. Daher kann die Arylgruppe, die sich nicht an einem  $sp^2$ -

<sup>18)</sup> Nach Berechnungen beträgt der Energieunterschied zwischen senkrechter und paralleler Konformation im äquatorialen 1.3.3-Trimethyl-1-phenylcyclohexan 1.69 kcal/mol: N. L. Allinger und M. T. Tribble, Tetrahedron Letters [London] **1971**, 3259.

sondern an einem  $sp^3$ -ähnlichen C-Atom befindet, ihren bekannten großen  $+M$ -Effekt nicht entfalten; wirksam wird im wesentlichen ihr negativer I-Effekt sein. Dagegen vermag eine Alkylgruppe aufgrund ihres positiven induktiven und hyperkonjugativen Effektes eine Teilladung sowohl an einem  $sp^2$ - als auch  $sp^3$ -konfigurierten C-Atom wirksam zu stabilisieren.

Diese Verhältnisse werden deutlich, wenn man den Effekt einer Alkyl- und Arylgruppe in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung miteinander vergleicht: während bei einer Reihe von Systemen der kinetische  $\alpha$ -Phenyl/H- den des  $\beta$ -Methyl/H-Effektes um 2–5 Zehnerpotenzen übersteigt, sind die  $\beta$ -Phenyl/H-Effekte in der Regel kleiner als die  $\beta$ -Methyl/H-Effekte<sup>19)</sup>. Während eine  $\alpha$ -ständige Phenylgruppe ihren  $+M$ -Effekt voll entfalten kann, ist bei einer Phenylgruppe in  $\beta$ -Stellung zu einem Carbonium-Ion ihr destabilisierender negativer I-Effekt ausgeprägter. Eine Alkylgruppe besitzt hingegen einen  $+I$ -Effekt, der eine positive Ladung sowohl in  $\alpha$ - wie in  $\beta$ -Stellung stabilisieren kann\*).

Den unterschiedlichen Einfluß von Phenyl und Methyl im 2-Adamantyl-Kation **4** erkennt man auch an den Solvolyseprodukten. Während man bei der Solvolyse von 1-Methyl-2-adamantyl-tosylat ca. 30% des umgelagerten Produktes erhält<sup>6)</sup>, läßt sich bei der von 1-Phenyl-2-adamantyl-tosylat kein entsprechendes nachweisen. Das 1-Phenyl-2-adamantyl-Kation ist daher besser als unverbrücktes Ion, d. h. **19** zu formulieren; der zu **19** führende Übergangszustand **18** dürfte infolge Phenyl mäßig stabilisiert sein, wie aus den  $k\beta$ -Phenyl/ $k\beta$ -H-Werten von 3–7 hervorgeht. Bei der Solvolyse von 1-Methyl-2-adamantyl-tosylat weist dagegen sowohl Übergangszustand als auch das intermediäre Ion eine stärkere Verbrückung auf.



Die bei der Solvolyse von 2-Adamantyl-Verbindungen gefundenen Substituenteneinflüsse entsprechen weitgehend denen, die man bei 1-Substituenten in der Reihe der 2-*exo*-Norbornyl-tosylate<sup>19a–c)</sup> findet. Auch in diesem System — das 2-*exo*-Norbornyl-Kation ist im Gegensatz zum 2-Adamantyl-Kation **4** ein symmetrisch verbrücktes Ion — führt eine Alkylgruppe zu beträchtlichen Geschwindigkeitserhöhungen,  $\beta(k_{CH_3}/k_H) = 53$ , wohingegen Arylsubstitution keinen großen Einfluß zeigte,

\*) Siehe hierzu die unterschiedliche Wirkung von Phenyl und Methyl im Cyclopropenyl-Kation; R. Bresslow, H. Hover und H. W. Chang, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3168 (1972), und die Dewarsche Interpretation; M. J. S. Dewar und A. P. Marchand, Annu. Rev. Phys. Chem. **16**, 321 (1965).

<sup>19)</sup> Eine Zusammenfassung einer Reihe von  $\alpha$ - und  $\beta$ -CH<sub>3</sub>/H- und Phenyl/H-Geschwindigkeitsverhältnisse findet sich in W. F. Sliwinski, T. M. Su und P. v. R. Schleyer, J. Amer. chem. Soc. **94**, 133 (1972).

<sup>19a)</sup> P. v. R. Schleyer und D. C. Kleinfelter, 138th Meeting ACS, New York, September 1960, Abstracts, p. 43; <sup>19b)</sup> D. C. Kleinfelter, Dissertation Abstr. **22**, 428 (1961); <sup>19c)</sup> J. A. Berson in Molecular Rearrangements, 1. Bd., S. 182, P. de Mayo, Ed., Interscience, New York, N.Y. 1963.



$\beta(k_{\text{Phenyl}}/k_{\text{H}}) = 4.2$ . Der Hammettsche  $\rho$ -Wert beträgt  $-1.36$  für die Acetolyse der Tosylate bei  $25^\circ$ <sup>19c</sup>). Auch andere Nachbargruppen, die ausschließlich infolge ihres +M-Effektes eine Ladung zu stabilisieren vermögen, d.h. eine Methoxygruppe an C-1<sup>20</sup>), eine Spirocyclopropylgruppe an C-7<sup>21</sup>), zeigen keinen Effekt auf die Solvolyse von 2-Norbornyl-Verbindungen. Es liegt daher nahe, die hier diskutierten Effekte  $\beta$ -ständiger Nachbargruppen zu verallgemeinern; nur Alkylgruppen sind aufgrund ihres elektronenspendenden induktiven wie hyperkonjugativen Effektes imstande, verbrückte wie unverbrückte Ionen wirksam zu stabilisieren. Arylgruppen haben aufgrund ihres dominierenden induktiven Effektes in dieser Position keinen so entscheidenden stabilisierenden Einfluß.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unterstützt. Ich danke Herrn Prof. Dr. R. Tschesche für seine Förderung, Herrn Prof. Dr. P. v. R. Schleyer sei für Diskussionsbemerkungen sehr gedankt. Für die fleißige, experimentelle Mitarbeit gilt mein Dank Fräulein B. Jendry und Herrn H. Tabatt.

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden in zugeschmolzenen Kapillaren bestimmt, sie sind nicht korrigiert. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A 60 (CDCl<sub>3</sub>, TMS interner Standard). Massenspektren: Massenspektrometer MS 9 der Fa. AEI bei  $200^\circ$  in der Ionenquelle, 70 eV (in Klammern Angabe der relat. Intensitäten). Übliche Aufarbeitung heißt: die organische Phase wurde mit 10proz. KHCO<sub>3</sub>-Lösung neutral gewaschen, danach zweimal mit Wasser ausgeschüttelt, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und i. Vak. eingedampft. Das zur Chromatographie benutzte Kieselgel war ungesiebt (Korngröße 0.05–0.1 mm, Fa. Gebr. Hermann).

## I. Synthesen

### 4-Phenyltricyclo[4.3.1.0<sup>3,8</sup>]decan-4-exo-ol (**8**)

a) Aus 1.88 g Brombenzol und 0.27 g Magnesium in 25 ccm absol. Äther wurden 12 mMol Phenylmagnesiumbromid hergestellt. Zu dieser Lösung wurden 1.5 g Tricyclo[4.3.1.0<sup>3,8</sup>]decan-4-on (**7**) (10 mMol) in 15 ccm absol. Äther getropft. Anschließend wurde 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, mit 10 ccm gesätt. Ammoniumchloridlösung versetzt und die organische Phase abgetrennt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 2.2 g Rohprodukt, bestehend laut DC aus verschiedenen Produkten, die an einer Kieselgelsäule (150 g) getrennt wurden; Elution mit Petroläther (40–60°) unter Zusatz von 1–10% Äther. Neben einer Reihe von unpolaren Produkten erhielt man bei der Elution mit 5% Ätherzusatz 1.15 g (51%) chromatographisch einheitliches **8**, Schmp. 84–85° (sublimiert).

<sup>1</sup>H-NMR: breite Signale bei  $\tau = 8.7, 8.4, 7.8, 7.5$  und  $7.3$  (15 H) sowie bei  $2.5–2.9$  (5 arom. H).

Massenspektrum:  $m/e = 228$  ( $M^+$ ; 42), 210 (100), 195 (10), 183 (19), 168 (36), 167 (40), 155 (42), 154 (19), 133 (17), 128 (15), 120 (67), 115 (17), 105 (44), 91 (40), 77 (35).

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O (228.3) Ber. C 84.16 H 8.83 Gef. C 84.07 H 8.77

Von den weniger polaren und den polaren Fraktionen wurden NMR-Spektren aufgenommen; sie enthielten keinen 4-endo-Alkohol.

b) Aus 85 mg Li-Metall und 1.88 g Brombenzol in 20 ccm absol. Benzol wurden 12 mMol Phenyllithium hergestellt (N<sub>2</sub>-Atmosphäre). Dazu wurden bei  $0^\circ$  unter Rühren 1.5 g **7** in

<sup>20</sup>) P. v. Schleyer, P. J. Stang und D. J. Raber, J. Amer. chem. Soc. **92**, 4725 (1970).

<sup>21</sup>) C. F. Wilcox jr. und R. G. Jesaitis, Tetrahedron Letters [London] 1967, 2567.

10 ccm absol. Benzol getropft. Nach 2 Stdn. wurde Wasser zugesetzt und wie üblich aufgearbeitet, wobei man 2.3 g Rohprodukt erhielt. Die Trennung, wie oben, lieferte 1.08 g reinen 4-*exo*-Alkohol **8**.

**1-Phenyl-2-adamantanol (11b)**: 1.5 g des rohen **8**, hergestellt aus 1 g **7**, wurden in 50 ccm wasserfreier Ameisensäure<sup>22)</sup> 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde i. Vak. eingedampft und lieferte 1.45 g rohes 1-Phenyl-2-adamantyl-formiat (**11a**) als farbloses Öl. — <sup>1</sup>H-NMR: breite Signale bei  $\tau$  = 8.30, 8.15, 7.90, 7.75, 7.50 (13 Adamantyl-H), d 4.70 ( $J$  = 2.50 Hz) (2-H), breites Signal 2.80 (5 arom. H).

1.45 g des rohen **11a** wurden in 80 ccm Aceton und 20 ccm 1 N HCl 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde i. Vak. eingengt und mit Äther ausgezogen. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 1.42 g eines Rohproduktes, das an 100 g Kieselgel chromatographiert wurde. Bei der Elution mit Petroläther (40–60°) und steigenden Mengen an Essigester erhielt man 1.18 g reines **11b**. Ausb. 78%, bezogen auf **7**. Schmp. 70–72° (aus *n*-Pentan).

<sup>1</sup>H-NMR: breite Signale bei  $\tau$  = 8.42, 8.10, 8.00, 7.65, 7.50 (13 Adamantyl-H), 6.08 (2-H), 2.70 (5 arom. H).

Massenspektrum:  $m/e$  = 228 ( $M^+$ ; 86), 210 (18), 197 (8), 168 (1), 167 (1), 156 (14), 155 (100), 154 (15), 129 (8), 118 (9), 117 (7), 115 (10), 105 (10), 92 (30), 91 (29), 79 (22), 78 (10), 77 (15).

$C_{16}H_{20}O$  (228.3) Ber. C 84.16 H 8.83 Gef. C 83.98 H 8.80

**1-Phenyl-2-adamantyl-*p*-toluolsulfonat (11c)**: Aus 150 mg 1-Phenyl-2-adamantanol (**11b**) und 300 mg *p*-Toluolsulfochlorid in 2 ccm absol. Pyridin wurden 208 mg (80%) Tosylat hergestellt. Schmp. 198.5–200° (aus *n*-Pentan).

<sup>1</sup>H-NMR: breite Signale bei  $\tau$  = 8.25, 8.05, 7.84, 7.60, 7.45 (13 Adamantyl-H), 7.66 ( $CH_3$ ), d 5.10 (2-H), breite Signale bei  $\tau$  = 2.70–3.00 (9 arom. H).

$C_{23}H_{26}O_3S$  (382.4) Ber. C 72.23 H 6.85 S 8.38 Gef. C 72.55 H 6.71 S 8.39

**4-(*p*-Methoxyphenyl)tricyclo[4.3.1.0<sup>3,8</sup>]decan-4-ol (9)**: Zu 2.0 ccm *p*-Bromanisol (15.8 mMol) in 10 ccm absol. Äther wurden unter Rühren bei 0° in  $N_2$ -Atmosphäre 5 ccm *n*-Butyllithium-Lösung (20proz. in Hexan; 16 mMol) getropft. Nach 30 Min. wurden 1.2 g Keton **7** (8 mMol) in 10 ccm absol. Äther zugetropft und 1.5 Stdn. bei 0° gerührt. Dann wurden 10 ccm Wasser zugesetzt und wie üblich aufgearbeitet. Das ölige Rohprodukt (1.5 g) wurde an 50 g Kieselgel chromatographiert, wobei mit steigenden Mengen Essigester in Petroläther 40–60° eluiert wurde. Man erhielt 1.32 g reines **9** (64%), Schmp. nicht scharf, da ölig.

<sup>1</sup>H-NMR: breite Signale bei  $\tau$  = 8.60, 8.38, 7.90, 7.70, 7.40 (14 H),  $OCH_3$  6.20 und 6.28, 4 arom. H 2.50–3.30.

$C_{17}H_{22}O_2$  (258.4) Ber. C 79.03 H 8.58 Gef. C 78.96 H 8.57

**1-(*p*-Methoxyphenyl)-2-adamantanol (12b)**: 1.5 g rohes **9**, hergestellt aus 1.2 g **7**, wurden in 20 ccm absol. Ameisensäure 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde i. Vak. einrotiert und anschließend an 50 g Kieselgel chromatographiert. Man erhielt 0.81 g 1-(*p*-Methoxyphenyl)-2-adamantyl-formiat (**12a**) als farbloses Öl. — <sup>1</sup>H-NMR: breite Signale bei  $\tau$  = 8.22, 8.10, 7.90, 7.70 (13 Adamantyl-H), 6.30 ( $OCH_3$ ), 4.71 (2-H), Aromaten-AB 2.70 und 3.25, 2.30 (H von Formiat). Dieses Produkt wurde in 20 ccm Aceton und 10 ccm 1 N HCl 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, auf ein kleines Volumen i. Vak. eingedampft und 3mal mit 40 ccm Chloroform extrahiert. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 0.85 g Rohprodukt, das an 50 g Kieselgel chromatographiert wurde. 0.85 g (41%, bezogen auf **7**) reines **12b**, Schmp. 105.5–107°.

<sup>22)</sup> In einigen Fällen wurde 98proz. Ameisensäure verwendet; man erhielt die gleichen Ergebnisse.

$^1\text{H-NMR}$ : breite Signale bei  $\tau = 8.25, 8.10, 7.98, 7.68, 7.45$  (13 Adamantyl-H), 6.21 ( $\text{OCH}_3$ ), 6.05 (2-H), Aromaten-AB 2.72 und 3.20.

Massenspektrum:  $m/e = 258$  ( $\text{M}^+$ ; 100), 240 (2), 227 (7), 214 (5), 199 (7), 185 (92), 171 (5), 170 (7), 153 (7), 148 (3), 137 (7), 134 (7), 128 (5), 121 (22), 115 (7), 91 (11), 79 (10), 77 (12).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (258.4) Ber. C 79.03 H 8.58 Gef. C 78.79 H 8.33

*1-(p-Methoxyphenyl)-2-adamantyl-p-toluolsulfonat (12c)*: Aus 0.15 g 1-(p-Methoxyphenyl)-2-adamantanol (**12b**) und 0.3 g *p*-Toluolsulfonchlorid in 2 ccm absol. Pyridin erhielt man 0.21 g Tosylat (87%), Schmp.  $161-162^\circ$  (n-Pentan).

$^1\text{H-NMR}$ : breite Signale bei  $\tau = 8.30, 8.08, 7.90, 7.48$  (13 Adamantyl-H), 7.65 ( $\text{CH}_3$ ), 6.23 ( $\text{OCH}_3$ ), d 5.22 ( $J = 2.50$  Hz) (2-H), 2.80–3.50 (8 arom. H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}$  (412.5) Ber. C 69.88 H 6.84 S 7.47 Gef. C 69.66 H 6.66 S 7.58

*4-[m-(Trifluormethyl)phenyl]tricyclo[4.3.1.0<sup>3,8</sup>]decan-4-ol (10)*: Aus 2.04 g 1-Jod-3-(trifluormethyl)benzol (75 mMol) und 0.18 g Magnesium in 15 ccm absol. Äther wurde die Grignard-Verbindung hergestellt. Zu dieser Lösung wurden 0.75 g Keton **7** (5 mMol) in 10 ccm absol. Äther getropft; nach 2stdg. Kochen wurden 10 ccm gesätt. Ammoniumchloridlösung eingerührt und die Ätherphase abgetrennt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Rohprodukt an 50 g Kieselgel chromatographiert (Petroläther mit steigenden Mengen Essigester). Man erhielt 0.81 g (50%) reines **10**; Schmp.  $87.0-88.5^\circ$  (aus n-Pentan).

$^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 7.30-8.90$  (14 H), 2.20–2.70 (4 arom. H).

Massenspektrum:  $m/e = 296$  ( $\text{M}^+$ ; 47), 278 (16), 277 (8), 236 (5), 235 (4), 223 (6), 214 (5), 213 (14), 201 (19), 189 (42), 188 (100), 183 (3), 173 (38), 159 (66), 151 (3), 145 (23), 127 (49), 108 (52), 106 (19), 93 (16), 91 (10), 81 (13), 80 (17), 79 (33), 67 (18), 66 (29).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{O}$  (296.2) Ber. C 68.94 H 6.41 F 19.24 Gef. C 68.87 H 6.38 F 19.19

*1-[m-(Trifluormethyl)phenyl]-2-adamantanol (13b)*: 0.5 g Tricyclodecanol **10** wurden in 50 ccm absol. Ameisensäure 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde i. Vak. eingedampft und lieferte 0.48 g 1-[m-(Trifluormethyl)phenyl]-2-adamantyl-formiat (**13a**) als farbloses Öl. —  $^1\text{H-NMR}$ : Signale bei  $\tau = 8.20, 8.08, 7.74, 7.60, 7.40$  (13 Adamantyl-H), 4.62 (2-H), 2.30, 2.45 und 2.59 (4 arom. H). Dieses Produkt wurde wie oben mit 80 ccm Aceton und 20 ccm 2 N HCl 1.5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und gab nach üblicher Aufarbeitung 0.45 g eines Rohproduktes, das an 50 g Kieselgel mit Petroläther ( $40-60^\circ$ ) und Zusätzen von 1–10% Essigester chromatographiert wurde und 0.34 g (68%) reines **13b** lieferte. Schmp.  $132.5-134.0^\circ$  (aus n-Pentan).

$^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 9.10, 8.80, 8.30, 8.10, 7.80, 7.55$  (13 Adamantyl-H), 6.05 (2-H), 2.46–2.80 (4 arom. H).

Massenspektrum:  $m/e = 297$  (8), 264 (3), 260 (2), 237 (11), 236 (9), 229 (7), 224 (11), 202 (5), 184 (5), 174 (7), 160 (9), 156 (7), 146 (5), 108 (100), 107 (31), 93 (21), 80 (17), 67 (24).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{O}$  (296.2) Ber. C 68.94 H 6.41 F 19.24 Gef. C 68.96 H 6.39 F 19.27

*1-[m-(Trifluormethyl)phenyl]-2-adamantyl-p-toluolsulfonat (13c)*: Aus 0.15 g 1-[m-(Trifluormethyl)phenyl]-2-adamantanol (**13b**) und 0.3 g *p*-Toluolsulfonchlorid in 2 ccm absol. Pyridin wurden 0.21 g (90%) Tosylat hergestellt, Schmp.  $113-114^\circ$  (n-Pentan).

$^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 8.30, 8.07, 7.70$  (13 Adamantyl-H), 7.68 ( $\text{CH}_3$ ), d 5.22 ( $J = 3.5$  Hz) (2-H), 2.30–3.10 (8 arom. H).

Massenspektrum:  $m/e = 296$  (44), 278 (39), 265 (69), 236 (16), 235 (12), 223 (47), 222 (14), 183 (10), 159 (13), 92 (37), 91 (13), 79 (100), 78 (16), 52 (35), 51 (10).

$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{F}_3\text{O}_3\text{S}$  (450.4) Ber. C 64.02 H 5.55 F 12.66 S 7.12

Gef. C 63.94 H 5.53 F 12.68 S 7.09

**1-Phenyl-2-adamantanon (14):** Zu 0.50 g 1-Phenyl-2-adamantanol (**11b**) in 10 ccm Aceton wurden unter Rühren 1 ccm  $\text{CrO}_3$ -Oxidationsreagenz<sup>23)</sup> getropft und 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt; überschüss.  $\text{CrO}_3$  wurde durch Zugabe von Methanol zerstört. Nach Aufarbeitung mit Wasser/Chloroform erhielt man 0.465 g rohes 1-Phenyl-2-adamantanon, welches an 40 g Kieselgel chromatographiert wurde und 0.412 g (80%) reines Keton lieferte. Schmp. 152–153° (n-Pentan). — IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\nu_{\text{CO}}$  1705/cm.

<sup>1</sup>H-NMR: breite Signale bei  $\tau$  = 8.05, 7.90, 7.78, 7.26 (13 Adamantyl-H), 2.74 (aromat. H).

Massenspektrum:  $m/e$  = 226 ( $\text{M}^+$ ; 77), 198 (22), 168 (6), 156 (18), 155 (100), 142 (9), 141 (7), 118 (15), 115 (13), 103 (7), 94 (23), 86 (55), 77 (18).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}$  (226.3) Ber. C 84.91 H 8.02 Gef. C 84.62 H 8.22

**1-(*x*-Nitrophenyl)-2-adamantanon (16)**

a) Zu 0.8 g 1-Phenyl-2-adamantanol-(2) (**11b**) in 20 ccm Eisessig wurden bei 0° unter Rühren in 10 Min. 16 ccm rauchende Salpetersäure (96proz.) getropft. Nach 2 Stdn. bei Raumtemp. und 1 Stde. bei 40° wurde auf Eis/Wasser gegeben und mit Äther extrahiert. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 0.92 g eines braunen Öls, das an 50 g Kieselgel chromatographiert wurde (Petroläther 40–60° mit 1–10% Essigesterzusatz): 0.76 g (80%) DC-einheitliches, blaßgelbes **16**, Schmp. 119–121° (aus Methanol). — IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\nu_{\text{CO}}$  1708/cm.

<sup>1</sup>H-NMR: breite Signale bei  $\tau$  = 8.02, 7.90, 7.70 und 7.35 (13 Adamantyl-H), komplexes Muster 1.9–2.9 (4 aromat. H).

Massenspektrum:  $m/e$  = 271 ( $\text{M}^+$ ; 25), 254 (24), 239 (32), 226 (60), 223 (100), 208 (22), 198 (26), 184 (24), 180 (42), 172 (35), 168 (51), 167 (55), 155 (59), 146 (47), 143 (46), 133 (40), 120 (80), 95 (66), 91 (77), 81 (90), 80 (87), 79 (86).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_3$  (271.3) Ber. C 70.83 H 6.32 N 5.16 Gef. C 70.53 H 6.28 N 4.97

b) 0.2 g 1-Phenyl-2-adamantanon (**14**) wurden in 5 ccm Eisessig mit 4 ccm rauchender Salpetersäure unter den oben angegebenen Bedingungen nitriert. Ausb. 0.17 g (71%) **16**

**1-(*x*-Nitrophenyl)-2-adamantanol (17a):** Zu 0.5 g 1-(*x*-Nitrophenyl)-2-adamantanon (**16**) in 20 ccm Methanol wurden 2 Tropfen Wasser und unter Rühren in 30 Min. ca. 3 g Natriumborhydrid gegeben. Die Mischung wurde dann über Nacht gerührt, mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 0.45 g eines Rohprodukts, das an 50 g Kieselgel chromatographiert wurde (Petroläther 40–60° mit 1–10% Essigesterzusatz). Man erhielt 0.39 g (78%) DC-einheitliches **17a**, Schmp. 155–156° (aus Methanol).

<sup>1</sup>H-NMR: breite Signale bei  $\tau$  = 8.31, 8.15, 8.06, 7.68, 7.45 (13 Adamantyl-H), 2 breite Signale 6.05 und 5.78 (2-H), 1.9–2.9 (4 aromat. H).

Massenspektrum:  $m/e$  = 273 ( $\text{M}^+$ ; 46), 256 (72), 255 (47), 143 (26), 238 (38), 210 (45), 170 (47), 168 (70), 159 (36), 154 (51), 146 (45), 130 (66), 120 (72), 115 (55), 91 (72), 79 (100), 77 (85).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_3$  (273.3) Ber. C 70.31 H 7.01 N 5.13 Gef. C 70.40 H 6.91 N 4.90

**1-(*p*-Nitrophenyl)-2-adamantyl-*p*-toluolsulfonat (17b):** 0.3 g 1-(*x*-Nitrophenyl)-2-adamantanol (**17a**) wurden mit 0.5 g *p*-Toluolsulfochlorid in 5 ccm absol. Pyridin in 0.42 g rohes 1-(*x*-Nitrophenyl)-2-adamantyl-tosylat übergeführt. Dieses Produkt wurde an 50 g Kieselgel chromatographiert (Elution mit Petroläther und steigenden Mengen Essigester) und aus *n*-Pentan auskristallisiert. Das Produkt besteht laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aus dem angereicherten *p*-Nitro-Derivat; Schmp. 167–169°.

<sup>23)</sup> Hergestellt nach K. Bowden, L. M. Heilbron, E. R. H. Jones und B. L. L. Weedon, J. chem. Soc. [London] **1946**, 6.

$^1\text{H-NMR}$ : breite Signale bei  $\tau = 8.30, 8.02, 7.90, 7.60$  (13 Adamantyl-H),  $7.70$  ( $\text{CH}_3$ ),  $5.30$  (2-H),  $2.20-3.20$  (8 arom. H).

Massenspektrum:  $m/e = 427$  ( $\text{M}^+$ ; 3), 397 (2), 372 (15), 256 (59), 255 (100), 238 (10), 227 (17), 225 (14), 213 (23), 212 (22), 210 (19), 200 (18), 168 (26), 167 (25), 165 (23), 159 (19), 154 (23), 153 (21), 152 (26), 146 (16), 130 (27), 128 (17), 92 (24), 91 (63), 79 (39), 77 (28).

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_5\text{S}$  (427.4) Ber. C 64.62 H 5.90 N 3.28 S 7.22

Gef. C 64.86 H 5.72 N 3.27 S 7.20

## II. Solvolysen

Aceton p.a. wurde 4 Stdn. über  $\text{KMnO}_4$  unter Rückfluß gekocht, vom Mangandioxid wurde abfiltriert und 12 Stdn. über  $\text{CaSO}_4$  getrocknet. Äthanol wurde nach Lunn und Bjerrum<sup>24)</sup> vom Wasser befreit. Beide Lösungsmittel wurden an einer verspiegelten Vakuummantelkolonne fraktioniert.

*Kinetische Messungen (Tab.)*: Es wurden die Leitfähigkeit von ca.  $10^{-3}\text{ M}$  Lösungen der Tosylate in einer Meßzelle mit blanken Pt-Elektroden in einem Colora-Ultrathermostaten gemessen, Temperaturkonstanz  $\pm 0.05^\circ$ , Ablesung der Temp. mit  $0.1^\circ$ -Thermometer. Die Leitfähigkeit wurde mit einer Wayne-Kerr-Meßbrücke Mod. B 642 aufgenommen. Im allgemeinen wurden nach 6 Min. Temperaturäquilibrierung 16–20 Punkte aufgenommen. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden dann mit Hilfe von De Tar's LSKIN-Computer-Programm<sup>25)</sup> errechnet. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte von 2 bzw. 3 Messungen.

### Produktstudien

a) 2 mg Tosylat **11c** wurden zusammen mit 3 mg Lutidin in 0.5 ccm 60proz. Aceton in einer zugeschmolzenen Ampulle 2 Stdn. auf  $75^\circ$  erhitzt. Dann wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand in ca. 0.1 ccm Aceton aufgenommen. Diese Lösung wurde direkt in den Gaschromatographen eingespritzt [Perkin-Elmer-Fraktometer F 7, 25-m-Golay-Säule 2 G 28 (fluoriertes Siliconöl), Ofen  $200^\circ$ ]. Man erhielt nur einen Peak mit einer Retentionszeit von 5 Min. (**11b**), was durch Coinjektion mit authent. **11b** bewiesen wurde.

b) 2 mg Tosylat **11c** wurden mit 3 mg 1.8-Bis(dimethylamino)naphthalin in 0.5 ccm 60proz. Aceton in einer Ampulle 2 Stdn. auf  $75^\circ$  erhitzt. Dann wurde i. Vak. eingedampft, in wenig Aceton aufgenommen und die Lösung direkt in den Gaschromatographen eingespritzt. Neben einem Peak mit einer Retentionszeit von 5 Min. (**11b**, Coinjektion) wurde ein Peak mit einer Retentionszeit von 8 Min. (**8**, Coinjektion) festgestellt, der ca. 0.05% von **11b** ausmachte.

<sup>24)</sup> H. Lunn und J. Bjerrum, Liebigs Ann. Chem. **64**, 210 (1931).

<sup>25)</sup> D. F. De Tar, Computer Programs for Chemistry, Bd. I, W. A. Benjamin, New York 1968.