

# CIRCULARDICHROISMUS—XXXVII<sup>1</sup>

## SYNTHESE UND CIRCULARDICHROISMUS DES β-AXIALEN METHYL-ADAMANTANONS

G. SNATZKE, B. EHRIG und H. KLEIN

Organisch-chemisches Institut der Universität Bonn, Bonn, Germany

(Received in Germany 9 July 1969; Received in the UK for publication 22 July 1969)

**Zusammenfassung**—Beide Enantiomeren des 2<sup>a</sup>-Methyl-adamantanon-4 wurden auf verschiedenen Wegen dargestellt. Der Beitrag eines axialen Methyls in β-Stellung zum Cotton-Effekt eines Cyclohexanons ist praktisch Null, obwohl eine deutliche Feinstruktur in unpolaren Lösungsmitteln gefunden wird.

**Abstract**—The two enantiomeric 2<sup>a</sup>-methyl-adamantan-4-one have been synthesized by different methods. The contributions to the Cotton effect of an axial Me group in β-position of a cyclohexanone is practically zero, though a pronounced fine structure is found in unpolar solvents.

### Synthese des 2<sup>a</sup>-Methyl-adamantanon-4

Vor kurzem berichteten wir über die Synthese<sup>2</sup> und den Circular dichroismus (CD)<sup>3</sup> von einigen β-substituierten Adamantanonen, um Inkremente für den Beitrag eines äquatorialen und axialen Substituenten am Cyclohexangerüst (Sesselform) zum Cotton-Effekt zu gewinnen. Beim Versuch, das β-axiale Methyl-adamantanon 11 analog zur Darstellung des äquatorialen Epimeren<sup>2</sup> aus dem Methylester 1 der axialen Ketocarbonsäure zu synthetisieren, erhielten wir stattdessen aber einen cyclischen Äther 2. Eine ähnliche Reaktion hatten wir schon<sup>2</sup> bei der Reduktion der Diketocarbonsäure beobachtet. Es wurden daher zwei andere Wege zur Darstellung von 11 ausgearbeitet.

Rechtsdrehende Diketocarbonsäure 3a wurde, wie schon früher beschrieben,<sup>2</sup> ins Diazoketon überführt, das diesmal aber isoliert wurde und sich als ungewöhnlich stabil erwies. So konnte es bei 80° und Atmosphärendruck getrocknet werden und im Massenspektrum trat auch das Molekülion auf. Die fotolytische Zersetzung<sup>4</sup> in absolutem Methanol lieferte in guter Ausbeute den gewünschten homologen Methylester 6b, während mit Ag<sub>2</sub>O in Methanol daneben ein Isomeres von 4 entstand, dem aufgrund der spektroskopischen Daten die Struktur 5 zukommen muss (diese Reaktion wurde nur am Racemat von 4 vorgenommen). 5 weist die typischen IR- und UV-Banden für eine Diazoketongruppierung im Fünfring auf,<sup>5</sup> daneben lässt sich eine OH-Gruppe erkennen. Die Tendenz zur Ausbildung eines zusätzlichen Fünfringes am Adamantangerüst (vgl. z.B. auch 2, sowie die Bildung von Lactonen und eines Pseudochlorids<sup>2</sup>) ist also sehr gross. Der Ringschluss von 4 zum "Pseudodiazoketon" verläuft anscheinend analog zur Alkylierung der Silberkomplexe von Diazoketonen.<sup>6</sup>

Der Ester 6b wurde nach saurer Verseifung durch modifizierten<sup>7</sup> Hunsdiecker-Abbau in das Brommethyl-dion 7 überführt, das mit Rayney-Nickel (und nachfolgende Rückoxydation) das Methyl-dion 8 ergibt. Dithioketalisierung mit Äthandithiol/HCl

(1 Mol)<sup>8</sup> lieferte ein Gemisch von Mono- **10** und Bisdithioketal **9** im Verhältnis 3:1; das gewünschte axiale Methyl-adamantanon **11** wurde aus ersterem durch Raney-Nickel-Entschwefelung nach Mozingo-Hauptmann erhalten.

Das Enantiomere† **E-11** von **11** liess sich aus dem rechtsdrehenden axialen Monoketoester **1** auch auf folgendem Wege gewinnen. Ketalisierung und anschliessende Reduktion der COOMe-Gruppe mit LAH ergab das Hydroxymethyl-ketal **12**, das nicht in Substanz isoliert, sondern gleich mit wässriger HCl verseift wurde. Neben dem gewünschten Hydroxymethyl-**14a** erhielten wir dabei im Laufe der Aufarbeitung ein Ketal **13**, dem aufgrund seiner Spektren die angegebene Struktur zukommen muss. Auch im Auftreten von **13** manifestiert sich wieder die erwähnte leichte Ausbildung eines zusätzlichen Fünfringes am Adamantangerüst. **13** geht durch Hydrolyse ebenfalls in **14a** über.

Der Ersatz des primären OH von **14a** durch Brom liess sich in sehr guter Ausbeute nach Horner<sup>9</sup> mit Triphenylphosphin-dibromid vornehmen, und die Entbromung von **15** geschah wieder mit Raney-Nickel. **E-11** erwies sich bis auf den spiegelbildlichen CD in seinen physikalischen Daten als mit **11** identisch.

Eine direkte Synthese von **11** durch Kondensation von Meerwein-Ester<sup>10</sup> mit Acetaldehyd oder 1.1-Dibromäthan, sowie des Bispyrrolidin-Derivates des Bicyclo-[3.3.1]nonandions-2,6 mit Dibromäthan gelang unter verschiedenen Bedingungen nicht.

#### *CD des 2\*-Methyl-adamantanon-4 und seiner Vorstufen*

Wie bereits früher<sup>3</sup> erwähnt, wurde der Beitrag eines  $\beta$ -axialen Methyls zum Cotton-Effekt eines Cyclohexanons in der Sesselform mit etwa 0.5 bis 0.6, bzw. 0 gefunden. Am starren Methylketon **11** fanden wir einen CD von maximal 0.09 (Fig. 1), der in Isooktan der Oktantenregel<sup>11</sup> gehorchte, in Dioxan und Äthanol hingegen ein Antioktantenverhalten zeigte. In den beiden benutzten unpolaren Lösungsmitteln weist die  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande im CD deutliche Schwingungsfeinstruktur auf, lässt aber keine Aufspaltung in erlaubte und verbotene Serie von Schwingungen<sup>12</sup> erkennen. Der Beitrag eines axialen Methyls in  $\beta$ -Stellung zur Ketogruppe eines Cyclohexanons ist also tatsächlich praktisch Null ("mit Feinstruktur"), er folgt also nicht der Oktantenregel; von den theoretischen Berechnungen (Zusammenfassung in Lit.<sup>3</sup>) scheint also die von Pao und Santry<sup>13</sup> die Verhältnisse noch am besten wiederzugeben, wenn man annimmt, dass der bevorzugte Torsionswinkel der Methylgruppe durch das Lösungsmittel bestimmt wird, da die Beiträge der einzelnen H-Atome in der genannten Rechnung<sup>13</sup> berücksichtigt wurden. Auch das Antioktantenverhalten von axialem Cl, Br und J am  $\beta$ -Kohlenstoffatom liess sich mit derselben Theorie<sup>13</sup> ohne Schwierigkeiten deuten.<sup>3</sup> Eine andere Erklärung für das abnormale Verhalten dieser Substituenten durch Addition zweier Beiträge, gewonnen aus Oktantenprojektionen mit C bzw. O des Carbonyls als Ursprung, wird von Weigang *et al.*<sup>14</sup> bevorzugt.

Substitution der Methylgruppe erhöht den CD; alle untersuchten Verbindungen (**13**, **14a**, **14b** und **15**) zeigen dabei ein Antioktantenverhalten (vgl. Tabelle 1).

Der Vicinaleffekt der beiden Ketogruppen (in Dioxan) im Diketon **8** ist praktisch

† Wie früher<sup>2,3</sup> wird das Enantiomere zu **X** mit **E-X** bezeichnet.

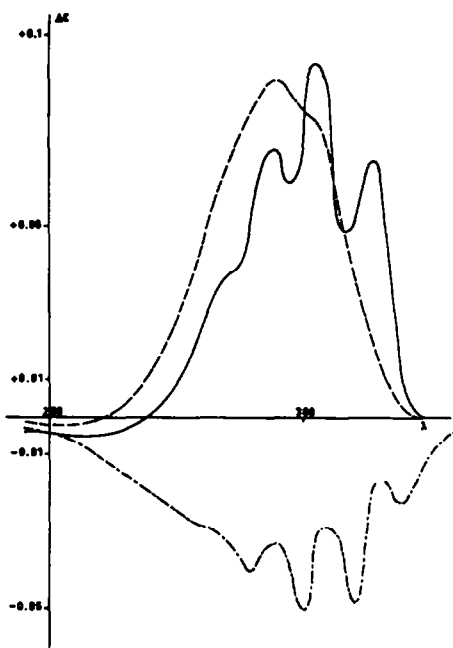


FIG. 1 CD von E-11 in Dioxan (—), Äthanol (---) und Isooktan (-·-·-).

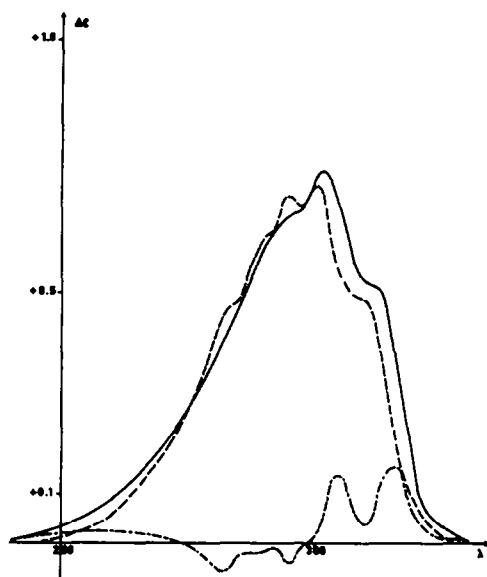


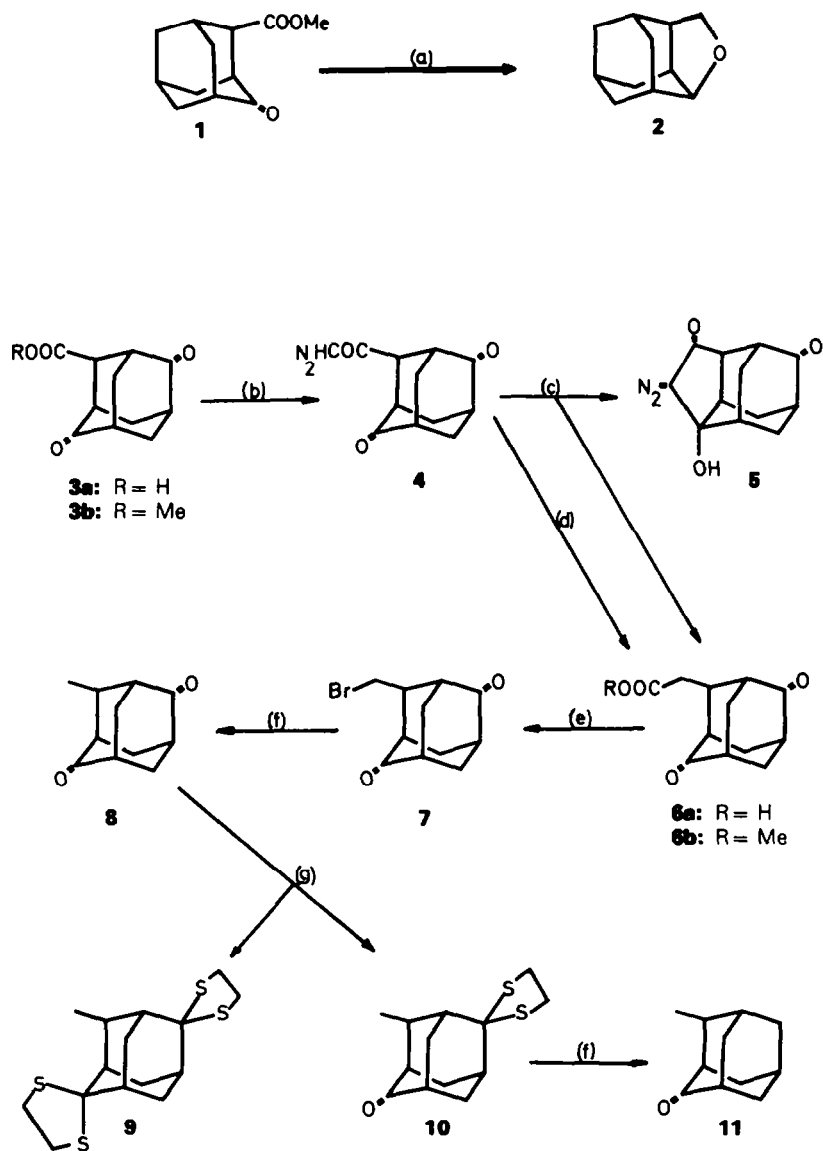
FIG. 2 Vicinaleffekt der beiden Ketogruppen von 8.  $CD_{gemessen}$  (—),  $CD_{berechnet}$  aus den CD-Kurven von 11 und seinem äquatorialen Epimeren<sup>3</sup> (---), Differenzkurve  $\Delta\epsilon_{gem} - \Delta\epsilon_{be.}$  (-·-·-).

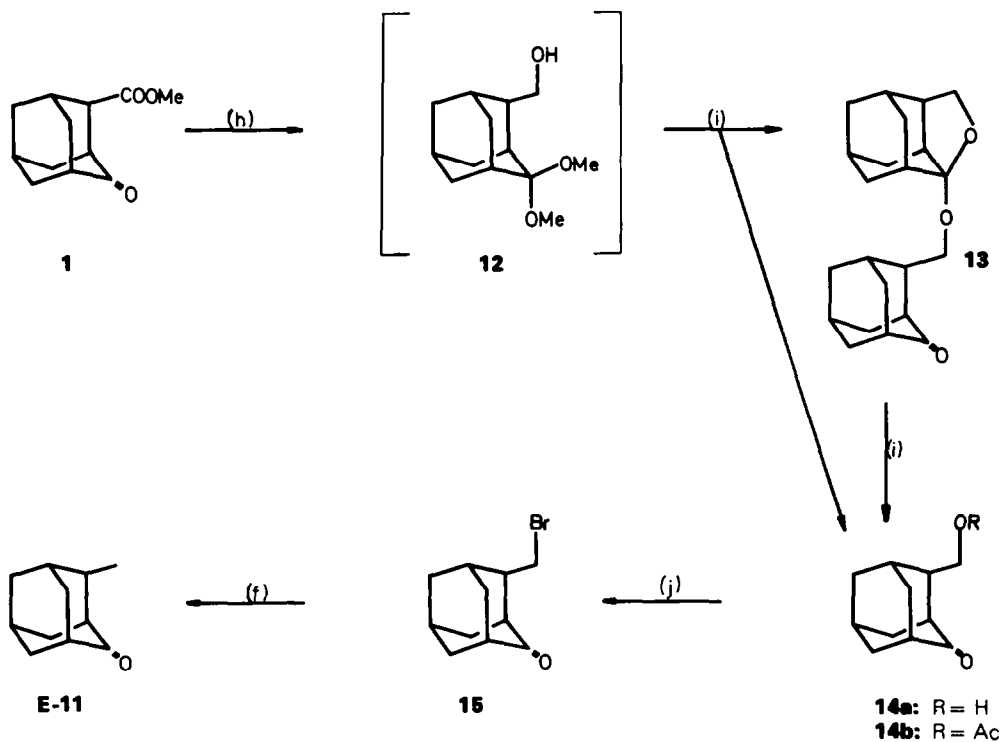
TABELLE I. CD DER UNTERSUCHTEN VERBINDUNGEN

Substanz	Lösungsmittel	CD [ $\lambda_{\max}$ ( $\Delta\epsilon$ )]†
4	Dioxan	430 (0), 380 (+0.28), 342 (+0.19), 335 (0), 328 (−0.09), 324 (0), 315 (+2.36), 304 (+2.76), 285i (+1.02), 282 (0), 250 (−3.0), 227 (−2.8)
6a	Dioxan	323 (0), 314 (+0.23), 303 (+0.32), 293 (+0.25), 282 (+0.10), 250 (0), negativ bei kürzeren Wellenlängen
7	Dioxan	335 (0), 315i (+0.79), 303 (+1.22), 294i (+1.11), 245 (0), negativ bei kürzeren Wellenlängen
8	Dioxan	334 (0), 313i (+0.50), 302 (+0.74), 293i (+0.63)
9	Dioxan	290 (0), 263 (+0.45), 257 (0), 238 (−4.02)
10	Dioxan	322 (0), 314 (−0.07), 303 (−0.09), 294 (−0.07), 275 (0), 258 (+0.05), 250 (0), 237 (−0.21), 225 (0), 213 (+0.16)
E-11	Dioxan	323 (0), 313 (+0.07), 303 (+0.093), 294 (+0.07), 284i (+0.035), 270 (0)
	Äthanol	323 (0), 303i (+0.075), 294 (+0.089), 261 (0), schwach positiv bei kürzeren Wellenlängen
	Isooktan	335 (0), 320 (−0.024), 310 (−0.049), 300 (−0.052), 290 (−0.042), 280i (−0.029), 235 (0)
13	Dioxan	330 (0), 312 (+0.42), 302 (+0.65), 294 (+0.59), 250 (0)
	Äthanol	332 (0), 295 (+0.60), 245 (0), positiv bei kürzeren Wellenlängen
	Isooktan	333 (0), 316 (+0.36), 304 (+0.58), 295 (+0.55), 245 (0), positiv bei kürzeren Wellenlängen
14a	Dioxan	335 (0), 313 (+0.30), 303 (+0.46), 294 (+0.41), 250 (0)
	Äthanol	328 (0), 294 (+0.47), 245 (0), 214 (−0.05)
	Isooktan	330 (0), 315 (+0.15), 304 (+0.33), 295 (+0.37), 286i (+0.29), 250 (0), negativ bei kürzeren Wellenlängen
14b	Dioxan	330 (0), 312 (+0.33), 303 (+0.52), 294 (+0.48), 250 (0), positiv bei kürzeren Wellenlängen
	Äthanol	328 (0), 295 (+0.51), 248 (0), positiv bei kürzeren Wellenlängen
	Isooktan	335 (0), 316 (+0.22), 305 (+0.38), 296 (+0.37), 285i (+0.26), 248 (0), 215 (+0.07)
15	Dioxan	330 (0), 313 (+0.096), 303 (+0.149), 295 (+0.129)
	Äthanol	328 (0), 305i (+0.146), 295 (+0.173), 259 (0), positiv bei kürzeren Wellenlängen
	Isooktan	335 (0), 324 (−0.006), 320 (0), 316 (+0.014), 306 (+0.033), 296 (+0.037), 287 (+0.021), 275 (0), 264 (−0.002), 247 (0)

† "i" bedeutet Inflexion.

Null, obwohl auch der CD selbst nur klein ist (Fig. 2). Die reduzierte Rotationsstärke<sup>15</sup> von **8** ist +2.186, die Summe der Rotationsstärken von **11** und seinem Epimeren ist +2.191, die Abweichung von der Additivität beträgt also nur +0.005. Die Dithio-ketalgruppierungen<sup>16</sup> von **9** und **10** geben ebenso wie die Acetoxygruppe<sup>17</sup> von **14b** einen gut messbaren Cotton-Effekt.





(a) (1) HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH/H<sup>+</sup>  
 (2) LAH  
 (3) TsCl  
 (4) LAH

(b) (1) SOCl<sub>2</sub>  
 (2) CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>

(c) Ag<sub>2</sub>O

(d) hν in Methanol

(e) HgO/Br<sub>2</sub>

(f) Raney-Ni

(g) HSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH/H<sup>+</sup>

(h) (1) HC(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/TsOH  
 (2) LAH

(i) H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

(j) Ph<sub>3</sub>PBr<sub>2</sub>

## EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Arbeitsvorschriften und Ausführung der Spektren wie in Lit.<sup>2,3</sup> angegeben. Die Konzentration zur Messung des CD betrug 0.1 bis 10.0 mg/g. Die UV-Spektren wurden in Methanol (M) oder Äthanol (A) aufgenommen, die IR-Spektren in  $\text{CCl}_4$ .

12-Oxa-2,4-äthyleno-adamantan-(1S) (2). Der aus 300 mg Säure dargestellte 7ethylester 1 wurde nach Stetter und Thomas<sup>18</sup> in das Diäthylketal überführt (425 mg), das mit LAH in Äther 8 Stdn. unter Rückfluss reduziert wurde. Übliche Aufarbeitung ergab 290 mg kristallines Hydroxymethyl-ketal, das nach Hydrolyse mit wässr.-methanolischer HCl mit Tosylchlorid in Pyridin verestert wurde (340 mg). Erneute LAH-Reduktion in siedd. Äther und anschließende Oxydation nach Jones<sup>19</sup> lieferte ein Öl, aus dem durch Sublimation 25 mg eines leicht mit E-11 verunreinigten Äthers 2 gewonnen wurden. MS: Molekülion bei  $m/e = 164$ .

$\omega$ -Diazo-2-acetyl-adamantandion-4,8-(1R) (4). 1 g (+)-3a wurde mit  $\text{SOCl}_2$  (4 ccm) 2 Stdn. bei Zimmer-temp. stehen gelassen. Danach wurde i. Vak. eingeeengt, das Säurechlorid in Benzol aufgenommen und bei  $-17^\circ$  mit einer ätherischen Diazomethan-lösung (aus 2 g Nitrosomethyl-harnstoff) versetzt. Das nach 3 Stdn. abgefallene Diazoketon 4 wurde abfiltriert und aus Benzol umkristallisiert: farblose Nadeln vom Fp. 153–155°. UV(M): 250 (8940), 275 nm ( $\epsilon = 7440$ ). IR: 2115, 1726. NMR: 4.52 ( $\text{N}_2\text{CHCO}$ ), 6.86, 7.15, 7.33, 7.55, 7.70 und 8.05 (zusammen 11 H). MS: Molekülion bei  $m/e = 232$ . ( $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$  (232.2): Ber: C, 62.06; H, 5.21; Gef: C, 62.33; H, 5.56%).

Umsetzung von 4 mit  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Das aus 5 g (+)-3a in obiger Weise dargestellte rohe Diazoketon wurde zusammen mit der eingedampften Mutterlauge in 200 ccm absolutem Methanol aufgenommen und mit einer Spatelspitze  $\text{Ag}_2\text{O}$  versetzt. Nach 14-stdg. Kochen unter Rückfluss wurde i. Vak. eingedampft, nachdem innerhalb der ersten 3 Stdn. noch sechsmal  $\text{Ag}_2\text{O}$  in kleinen Portionen zugegeben worden war. Das schwach gelb gefärbte Öl wurde durch Chromatographie an Kieselgel mit Petroläther/Aceton (5:2) gereinigt: die unpolareren Fraktionen enthielten 2.05 g Methylester 6b, der bis auf den entgegengesetzten CD mit früher dargestelltem<sup>2</sup> Produkt identisch war. Anschließend wurde von der Säule ca. 1 g des Pseudodiazoketons 5 abgelöst, das aus Aceton/Petroläther kristallisiert wurde: Fp. 186–190°. UV(M): 254 (11,100), 300 nm ( $\epsilon = 3300$ ). IR: 3575, 2080, 1711. MS: Molekülion bei  $m/e = 232$ .

Fotolyse von 4. 0.5 g 4 wurden in 150 ccm abs. Methanol in einer Quarzapparatur 10 Min. mit einem Quecksilberbrenner HKP (Philips) in Argonatmosphäre bestrahlt. Nach Einengen i. Vak. und Chromatographie an Kieselgel (Petroläther/Aceton (5:2)) erhielten wir 0.39 g des Esters 6b, der mit dem oben beschriebenen Material identisch war. Verseifung mit wässr. halbkonz. HCl ergab 2-Carboxymethyl-adamantandion-4,8-(1R) (6a): Fp. 162.5° nach Kristallisation aus Benzol. UV(M): 290 nm ( $\epsilon = 42.5$ ). IR: 1721, 1714. NMR:  $-0.10$  ( $\text{COOH}$ ), 7.35, 7.51, 7.56 und 7.72 (zusammen 13 H). MS: Molekülion bei  $m/e = 222$ .

2-Brommethyl-adamantandion-4,8-(1R) (7). Zu einer auf  $120^\circ$  erwärmten Suspension von 1 g 6a und 1.3 g  $\text{HgO}$  in 100 ccm Chlorbenzol wurden unter Rühren im Dunkeln 0.72 g Brom in 30 ccm Chlorbenzol zugetropft. Nach 2 Stdn. wurde in der Kälte mit 200 ccm Benzol versetzt und die filtrierte Benzolphase mit  $\text{KBr}$ - und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung sowie mit Wasser gewaschen. Nach üblicher Aufarbeitung wurde zur Reinigung an  $\text{SiO}_2$  mit Petroläther/Aceton (5:2) chromatographiert: 1.0 g (86%) vom Fp.  $139^\circ$  nach Kristallisation aus Aceton/Petroläther. UV(M): 290 nm ( $\epsilon = 38.8$ ). IR: 1735, 1727, 1723. NMR: 6.64 (m,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 7.30 und 7.75 (zusammen 11 H). MS: Molekülionen bei  $m/e = 256$  und 258. ( $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$  (257.0): Ber: C, 51.50; H, 5.10; Br, 31.20; Gef: C, 51.69; H, 5.39; Br, 31.58%).

2-Methyl-adamantandion-4,8-(1R) (8). 0.1 g 7 wurden in Äthanol/Aceton (1:1) mit 3 g Raney-Nickel W2 unter Rückfluss und Rühren 2 Stdn. erhitzt. Nach weiteren 8 Stdn. Rühren bei Zimmertemperatur wurde filtriert und mit Chloroform wie üblich aufgearbeitet. Nach Jones-Oxydation<sup>18</sup> wurde durch Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  (Petroläther/Aceton (5:2)) und Sublimation i. Vak. gereinigt: 56 mg (80%) vom Fp.  $193^\circ$ ; UV(M): 290 nm ( $\epsilon = 38.8$ ). IR: 1740, 1727, 1721; NMR: 7.40, 7.53 und 7.75 (zusammen 11 H) 8.94 (d,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); MS: Molekülion bei  $m/e = 178$ .

Thioketalisierung von 8. In eine Lösung von 232 mg 8 und 122 mg Äthandithiol in 100 ccm Methanol wurde bei  $-17^\circ$  3 Stdn. trockenes HCl-Gas eingeleitet. Danach wurde i. Vak. eingedampft und an  $\text{SiO}_2$  mit Petroläther/Aceton (5:2) chromatographiert. Zuerst wurde das Bisdithioketal 9 abgelöst, das nach Waschen mit Methanol einen Fp. von  $133^\circ$  zeigte; NMR: 6.78 bis 6.81 (8H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ), 7.78 und 8.01 (zusammen 11 H), 8.75 (d,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); MS: Molekülion bei  $m/e = 330$ . ( $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{S}_4$  (330.1): Ber: C, 54.50; H, 6.73; S, 38.80; Gef: C, 54.70; H, 6.80; S, 38.49%). Danach wurde das Monodithioketal 10 eluiert, das nur als Öl erhalten werden konnte; IR: 1725. NMR: 6.71 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ), 7.40, 7.61, 7.72, 7.86 und

8-01 (zusammen 11 H), 9.45 (d,  $J = 7 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ). MS: Molekülion bei  $m/e = 254$ . 9 und 10 wurden im Verhältnis 1:3 erhalten.

2<sup>a</sup>-Methyl-adamantan-4-(1R) (11). 80 mg 10 wurden in 50 ccm Äthanol 40 Stdn. bei 80° unter Rückfluss mit Raney-Nickel W2 gerührt. Nach Filtration, üblicher Aufarbeitung, Nachoxydation und Reinigung wie bei 8 wurden 27 mg 11 erhalten, das in Form farbloser, schmieriger Kristalle anfällt. Dieses Material war bis auf seinen dazu spiegelbildlichen CD mit dem unten beschriebenen Produkt E-11 identisch.

LAH-Reduktion von 1. 1.2 g 1 wurden mit 30 ccm o-Ameisensäure-trimethylester in 30 ccm abs. Methanol und einer Spatelspitze *p*-TsOH 2 Tage unter Rückfluss gekocht. Danach wurde in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung gegossen und mit Chloroform wie üblich aufgearbeitet. Der getrocknete Rückstand wurde in 30 ccm abs. Äther gelöst und zu einer siedd. Suspension aus 2 g LAH in 50 ccm Äther langsam zugetropft. Nach 8-stdg. Kochen unter Rückfluss wurde noch über Nacht bei Zimmertemp. gerührt. Nach vorsichtigem Zersetzen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung wurde wie üblich aufgearbeitet. Zur Verseifung wurde das rohe Ketal 12 in 50 ccm Aceton und 50 ccm 10%iger wässr. HCl 2 Stdn. gekocht, danach wurde mit Benzol extrahiert und das Wasser durch azeotrope Destillation entfernt. Nach Einengen i. Vak. wurde an  $\text{SiO}_2$  mit Petroläther/Aceton-Gemischen steigender Polarität chromatographiert. Aus den unpolareren Fraktionen erhielten wir 350 mg Ketal 13, das nach Kristallisation aus Petroläther bei 230–232° schmolz; UV(A): 286 nm ( $\epsilon = 25$ ); IR: 1723 (integrale Absorption  $^{20}\text{A} = 2.97 \times 10^4$ ), 1140; NMR: 6.0 bis 6.9 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 7.50, 7.74, 7.99, 8.24, 8.47 und 8.65 (zusammen 26 H); MS: Molekülion bei  $m/e = 342$ .

Aus den polaren Fraktionen wurden 510 mg 2<sup>a</sup>-Hydroxymethyl-adamantan-4-(1S) 14a erhalten, die nach Kristallisation aus Petroläther bei 225–228° schmolzen; UV(A): 287 nm ( $\epsilon = 23$ ). IR: 3636, 1722, 1708; NMR: 6.54 (d,  $J = 7 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{OH}$ ; letzteres Signal verschwand nach Schütteln mit  $\text{D}_2\text{O}$ ), 7.52, 7.70, 7.98 und 8.25 (zusammen 13 H). MS: Molekülion bei  $m/e = 180$ .

Acetylierung mit  $\text{Ac}_2\text{O}$ /Pyridin in üblicher Weise ergab das Acetat 14b: farbloses Öl; UV(A): 286 nm ( $\epsilon = 26$ ); IR: 1746, 1725, 1220; NMR: 6.05 (m,  $\text{CH}_2\text{OAc}$ ), 7.5, 7.7, 8.0 und 8.2 (zusammen 16 H; das  $\text{COCH}_3$ -Signal fällt mit einem Signal der Gerüstprotonen zusammen); MS: Molekülion bei  $m/e = 222$ .  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$  (222.3): Ber: C, 70.27; H, 8.10; Gef: C, 70.44; H, 8.20%.

Hydrolyse von 13. 200 mg 13 wurden 2 Stdn. in 50 ccm 10%iger wässr. HCl unter Rückfluss gekocht. Nach Neutralisation mit Soda und üblicher Aufarbeitung wurden 170 mg 14a erhalten, dessen Eigenschaften mit dem direkt aus 12 erhaltenen Material identisch waren.

2<sup>a</sup>-Brommethyl-adamantan-4-(1S) (15). Unter  $\text{N}_2$  wurde zu 5 g Triphenylphosphin und 350 mg 14a in 40 ccm Dimethylformamid bei Zimmertemp. eine Lösung von 1 ccm Brom in 20 ccm Dimethylformamid zugetropft, bis eine orange Färbung bestehen blieb. Nach 24-stdg. Rühren bei 90° wurde in der Kälte mit 100 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und nach einer weiteren Stunde in Wasser gegossen. Übliche Aufarbeitung mit Benzol ergab nach zweimaliger Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  (Petroläther/Aceton steigender Polarität) und Kristallisation aus Petroläther 370 mg 15 vom Fp. 105–107°; UV(A): 292 nm ( $\epsilon = 22$ ); IR: 1713, 1702. NMR: 6.73 (m,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 7.40, 7.51, 7.80 und 7.95 (zusammen 13 H). MS: Molekülionen bei  $m/e = 242$  und 244. ( $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BrO}$  (243.2): Ber: Br, 32.92; Gef: Br, 32.79%).

2<sup>a</sup>-Methyl-adamantan-4-(1S) (E-11). 225 mg 15 wurden mit 5 g Raney-Nickel W4 in 40 ccm Äthanol/Aceton (1:1) 12 Stdn. unter Rückfluss und Rühren gekocht. Nach dem Abfiltrieren wurde eingedampft und nachoxydiert.<sup>18</sup> Übliche Aufarbeitung und Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  mit Petroläther/Aceton-Gemischen steigender Polarität ergab 110 mg E-11: Fp. 185–187°, nach Sublimation bei 760 Torr; UV(A): 288 nm ( $\epsilon = 23$ ); IR: 1723, 1701; NMR: 7.63, 7.99 und 8.22 (zusammen 13 H), 9.07 (d,  $J = 7 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ). ( $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ : MS: Molekülion Ber: 164.1201; Gef: 164.1200).

Dieses Methylketon ist sehr leicht flüchtig.

Danksagung—G.S. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung, B.E. der Stiftung Volkswagenwerk e.V. für ein Promotionsstipendium. Frl. L. Penzien und Herrn E. Kirmayr danken wir sehr für gewissenhafte Messungen, Herrn Dr. H.-W. Fehlhaber für die Aufnahme der Massenspektren.

#### LITERATUR

- 1 XXXVI. Mitteilung: M. J. Brienne, A. Heymes, J. Jacques, G. Snatzke, W. Klyne und S. R. Wallis, *J. Chem. Soc.* im Druck.
- 2 G. Snatzke und G. Eckhardt, *Chem. Ber.* **101**, 2010 (1968).
- 3 G. Snatzke und G. Eckhardt, *Tetrahedron* **24**, 5443 (1968).



- <sup>4</sup> L. Horner und E. Spietschka, *Chem. Ber.* **85**, 225 (1952).
- <sup>5</sup> vgl. z.B. J. L. Mateos, O. Chao und H. Flores R., *Tetrahedron* **19**, 1051 (1963).
- <sup>6</sup> H. Schöllkopf und R. Nieber, *Angew. Chem.* **79**, 238 (1967).
- <sup>7</sup> S. J. Cristol und W. C. Firth, Jr., *J. Org. Chem.* **26**, 280 (1961). S. J. Cristol, J. R. Douglas, W. C. Firth, Jr., und R. E. Krall, *Ibid.* **27**, 2711 (1962).
- <sup>8</sup> In Analogie zu T. C. Whitner, Jr., und E. E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 639 (1921).
- <sup>9</sup> L. Horner, H. Oediger und H. Hoffmann, *Ann. Chem.* **626**, 26 (1959).
- <sup>10</sup> H. Meerwein und W. Schürmann, *Ibid.* **298**, 232 (1913).
- <sup>11</sup> W. Moffitt, R. B. Woodward, A. Moscovitz, W. Klyne und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4013 (1961).
- <sup>12</sup> O. E. Weigang, Jr., *J. Chem. Phys.* **42**, 2244 (1965); **43**, 3609 (1965).
- <sup>13</sup> Y. H. Pao und D. P. Santry, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4157 (1966).
- <sup>14</sup> P. T. Dodson, Master Thesis, New Orleans 1968; O. E. Weigang, Jr., Privatmitteilung.
- <sup>15</sup> Gemessen nach G. Snatzke und W. Löhr, *Z. analyt. Chem.* **241**, 212 (1968).
- <sup>16</sup> D. A. Lightner, C. Djerassi, K. Takeda, K. Kuriyama und T. Komeno, *Tetrahedron* **21**, 1581 (1965).
- <sup>17</sup> J. P. Jennings, W. P. Mose und P. M. Scopes, *J. Chem. Soc. (C)* 1103 (1967).
- <sup>18</sup> H. Stetter und H. G. Thomas, *Chem. Ber.* **99**, 920 (1966).
- <sup>19</sup> K. Bowden, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones und B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* 39 (1946).
- <sup>20</sup> Bestimmt nach Methode I von D. A. Ramsay, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 72 (1952).