

1977

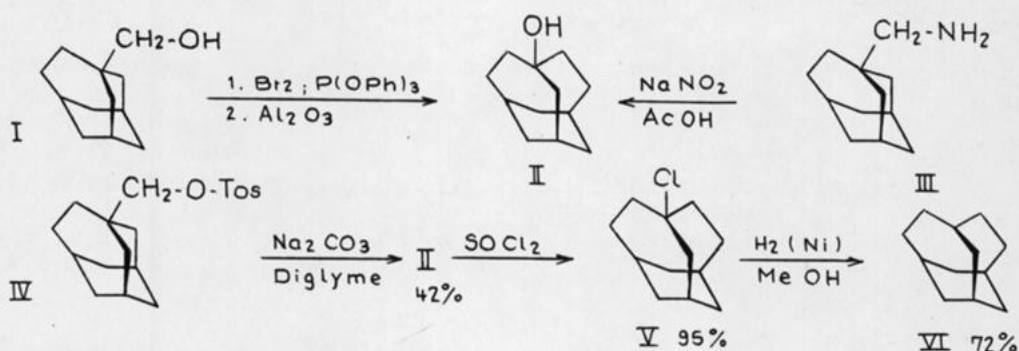
Isocyclische Reihe

Brückenverbindungen

Q 0060

7707-131

Ringerweiterungsreaktionen 3-substituierter Homoadamantane. — Sowohl die Bromierung des Homoadamantanylcaminols (I) (in Triphenylphosphit bei 0–25°; 0,5 h; Ausbeute 25%) bei nachfolgender Aufarbeitung des Bromierungsproduktes an Al_2O_3 als auch die Nitrosierung des Amins (III) (in wäßriger Essigsäure bei 0–25°; 3 h; 51%) liefern das Ringerweiterungsprodukt (II). Dieses Hydroxytricyclododecan (II) entsteht auch bei der Verseifung des Tosylats (IV) in siedendem wäßrigem Diglyme (50 h) und läßt sich durch Chlorierung (25°; 8 h) und Hydrierung des Chlorids (V) an Raney-Ni in alkalischem Medium (1 atm, 25°) in den Kohlenwasserstoff (VI) überführen. — (Yurchenko, A. G., Novikova, M. I., Lippmaa, E. T. und Pekhk, T. I.; Zh. Org. Khim. 12 (1976) 10, 2137–41; Kievskii politekh. inst.; russ.) — Herfurt

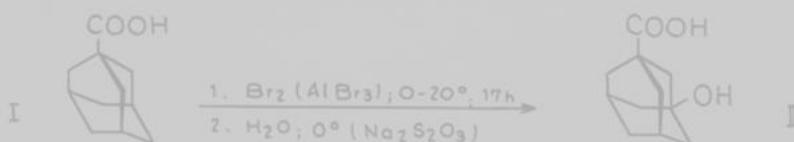


Brückenverbindungen

Q 0060

7707-132

Synthese von 3-Hydroxy-adamantancarbonsäure-(1). — Bromierung der Carbonsäure (I) in Gegenwart von AlBr_3 (in wasserfreiem Br_2) liefert bei wäßriger Aufarbeitung des Reaktionsgemisches in guter Ausbeute (Angabe in g) die Titelverbindung (II). — (Fridman, A. L., Sivkova, M. P. und Kolobov, N. A.; Zh. Org. Khim. 12 (1976) 10, 2260–61; Permskii gos. farm. inst.; russ.) — Herfurt



Brückenverbindungen

Q 0060

7707-133

Verbindungen mit Urotropin-Struktur. 57. Mitt. Reaktionen von Esterenolaten der Adamantyllessigsäureester. — Das aus dem Adamantyllessigester (I) und Li-dicyclohexylamid (LNC) intermediär gebildete metallierte Produkt wird mit CO_2 zu dem Malonsäuremonoester (IIa) carboxyliert, aus dem der Dimethylester (IIb) dargestellt wird; auf ähnliche Weise kann aus der Säure (IIIa) der Diester (IIIb) (82% Ausbeute) erhalten werden. Durch Selbstkondensation der Esterenolate (I) bzw. (IIIc) sind nach Verseifung und Decarboxylierung der primär entstehenden β -Ketoester die Bis-adamantanylacetone (IVa) bzw. (IVb) zugänglich; diese werden mit überschüssigem Brom zu den Dibromiden (Va) bzw. (Vb) dibromiert, die bei Dehydrobromierung mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undecen-(7)(DBU) in die Cyclopropenone (VIa) bzw. (VIb) übergehen. Die Pyrolyse von (VIa) bzw. (VIb) liefert die Acetylene (VIIa) bzw. (VIIb). Durch Acylierung des lithiierten Esterenolates von (IIIc) mit Adamantyl-(2)-carbonylchlorid wird [Adamantyl-(2)-methyl]-adamantyl-(2)-keton (70%) gebildet, wobei auch