

Heterodiamantane aus Phloroglucinen

Heterodiamantanes from Phloroglucinols

Nikolaus Risch

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

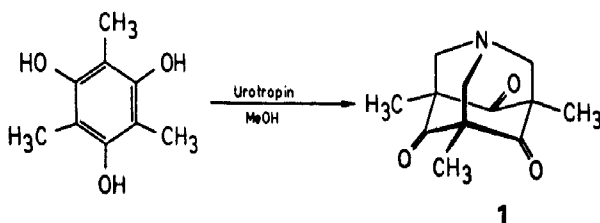
Z. Naturforsch. **38b**, 1308–1309 (1983);

eingegangen am 24. Juni 1983

1-Azaadamantanes, Heterodiamantanes,
Stereochemistry, $^4J(W)$ Coupling

The 1-azaadamantane **1** is stereoselectively reduced to the triol **2**, as shown spectroscopically by 1H NMR $^4J(W)$ coupling and chemically by reaction with trimethoxymethane to the heterodiamantane **4**.

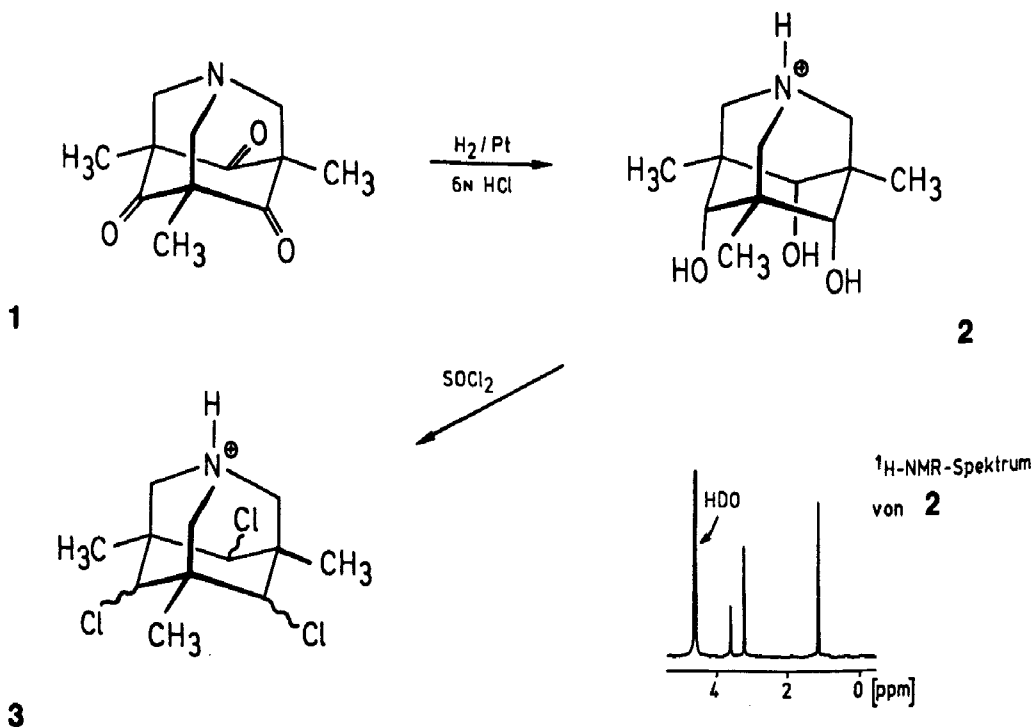
1-Azaadamantanderivate vom Typ **1** sind durch die Ergebnisse einer kürzlich vorgestellten Arbeit [1],



ausgehend von entsprechend substituierten Phloroglucinen, problemlos in einem Reaktionsschritt zugänglich geworden.

Die bemerkenswerten chemischen Eigenschaften dieses Tricyclus sollen in dieser Arbeit anhand einiger Reaktionen demonstriert werden. Hier bieten sich konsequenterweise Versuche zur Modifikation (Reduktion) der Ketogruppen an. Reiff und Aaron [2] gelingt im System H_2 (~ 5 atm)/Pt in salzsaurer Lösung die Reduktion bicyclischer Aminoketone in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen entweder zum Aminoalkohol oder auch zum entsprechenden rein aliphatischen Amin. Selbst unter drastischen Bedingungen – erhöhter Druck bis 100 atm, 6 N HCl, Überschuß an Edelmetallkatalysator – verläuft bei unserem System **1** die Reaktion nur bis zur Alkoholstufe; wahrscheinlich wird eine Weiterreduktion durch die starke sterische Abschirmung der Reaktionszentren verhindert. Überraschenderweise liefert diese Reaktion jedoch bei praktisch quantitativem Umsatz ein einheitliches Produkt **2** und nicht das erwartete Isomerengemisch equatorial und axial konfigurierter Alkohole, wie es beispielsweise bei der Reduktion mit komplexen Hydriden beobachtet wird [3].

Das 1H -NMR-Spektrum des Hydrochlorids **2** weist nur drei Singulets auf, d.h. es muß wie das Edukt C_3 -Symmetrie aufweisen. Ein axiales Proton an den Brücken des carbocyclischen Sechsrings gibt sich durch $^4J(W)$ -Kopplungen mit entsprechenden Protonen der $N(CH_2)$ -Gruppen in der Größenordnung von 2–3 Hz zu erkennen [3]. Derartige Aufspaltungen sind im Spektrum von **2** nicht zu beobachten; es muß sich demnach hochselektiv der Alkohol **2** mit drei axialen Hydroxygruppen gebildet haben.

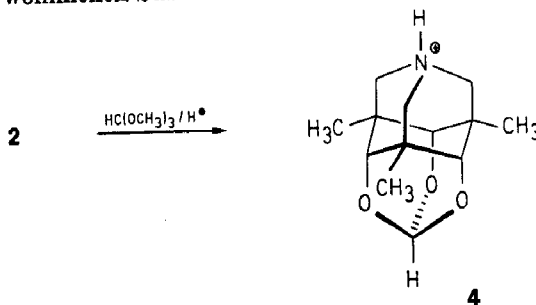


Tab. I. ^1H -NMR-Daten von **2**, **3** und **4**
(D_2O als LM, chem. Verschiebung in δ [ppm]).

2	1,15 (s, 9H)	3,20 (s, 6H)	3,61 (s, 3H)
3	1,1–1,4 (9H)	3,2–3,8 (6H)	4,4–4,8 (3H)
4	1,28 (s, 9H)	3,29 (s, 6H)	3,80 (s, 3H)
	5,65 (s, 1H)		

Die Chlorierung mit Thionylchlorid (15 h, 79 °C, SOCl_2 als LM) führt dann jedoch zu einem Gemisch aller möglichen isomeren Trichloride **3**, deren ^1H -NMR-Spektrum vor allem auf Grund der Analyse der (J (W)-Kopplungen Aussagen über die Zusammensetzung bzw. Stereochemie der einzelnen Komponenten zuläßt [3].

Ein bemerkenswerter chemischer Beweis der angegebenen Konfiguration des Trialkohols **2** gelingt durch Verestern mit *o*-Ameisensäuretrimethylester [4]. Es bildet sich unter Chlorwasserstoff-Katalyse praktisch quantitativ das Diamantan **4**, ein ohne Frage attraktiver neuartiger Vertreter einer ungewöhnlichen Substanzklasse.



- [1] N. Risch, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, 532.
[2] L. P. Reiff und H. S. Aaron, Tetrahedron Lett. **1967**, 2329.

- [3] N. Risch, Veröffentlichung in Vorbereitung.
[4] H. Stetter und K. H. Steinacker, Chem. Ber. **86**, 790 (1953).