

61. Oskar Böttger: Über einige organische Verbindungen „diamantoider“ Struktur.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 11. Januar 1937.)

Wir haben heute sichere Kenntnis vom Atomgitter des Diamanten als eines Stoffes, der aus Kohlenstoffatomen nach Art der hydroaromatischen Sechsringe organischer Substanzen in ganz bestimmter Weise aufgebaut ist; und dennoch ist es nach dem Stande unserer Hilfsmittel als eine unlösbare Aufgabe zu bezeichnen, etwa den Diamanten mit den Mitteln der organischen Chemie aus einfacherem kohlenstoffhaltigen Material synthetisieren zu wollen. Indessen muß die Auffindung solcher organischer Stoffe nach wie vor als reizvolles Ziel erscheinen, deren Molekeln eine Anordnung der C-Atome im Molekülverband aufweisen, die dem C-Atomgitter des Diamanten entspricht, deren Moleküle somit gewissermaßen Ausschnitte aus diesem Gitter und kleine Modelle der großen Diamant-„Molekel“ darstellen. Man wird den damit geschaffenen Begriff der „diamantoiden“¹⁾ Stoffe, die nach der Tetraeder-Theorie vollkommen spannungsfrei aufgebaut sind und der hydroaromatischen Reihe angehören, dahin abzugrenzen haben, daß nur jene Verbindungen zu ihnen zählen, deren einzelne C-Atome im Molekülskelett mit Sicherheit in solchen diamantartigen Lagen festgehalten sind — was aus der Modellbetrachtung oder dem Experiment hervorgehen kann —, nicht jedoch solche, deren Molekülmodelle zwar auch als Ausschnitte des Diamantgitters dargestellt werden können, aber, ähnlich dem Cyclohexan, noch eine Möglichkeit des Übergangs zwischen verschiedenen spannungslosen sterischen Formen bewahrt haben („Wannen“- und „Sessel“-Form des Cyclohexans nach Sachse und Mohr^{1a)}); z. B. auch beim *trans*-Dekalin, Bicyclo-[1.3.3]-nonan [I]²⁾). „Diamantoider“ Verbindungen in diesem Sinne sind bisher noch nicht bekannt; selbst der einfachste Vertreter dieser Reihe, der gelegentlich als „eigentliche Zelle des Diamantgitters“ bezeichnet worden ist³⁾, das „niedrigste Homologe“ des Diamanten, der Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₆, dessen perspektivisch gezeichnetes räumliches Modell und ebene Formeln in verschiedener Schreibweise in II, III, IV wiedergegeben sind, ist ebensowenig wie irgendwelche Abkömmlinge von ihm bisher bekannt geworden, obgleich dahin zielende Versuche mehrfach unternommen wurden⁴⁾. Nur die heterocyclische Reihe bietet ein Beispiel entsprechender Bauart im Hexamethylentetramin nach der Formel von Duden und Scharff⁵⁾ (V), die allerdings auch heute noch trotz der unabhängig voneinander erfolgten Bestätigung mit Hilfe röntgenographischer Vermessung

¹⁾ Die Bezeichnung findet sich bei H. Decker, *Ztschr. angew. Chem.* **37**, 795 [1924].

^{1a)} Sachse, *B.* **23**, 1363 [1890]; *Ztschr. physik. Chem.* **10**, 203 [1892]; Mohr, *Journ. prakt. Chem.* [2] **98**, 349 [1918]; **103**, 316 [1922].

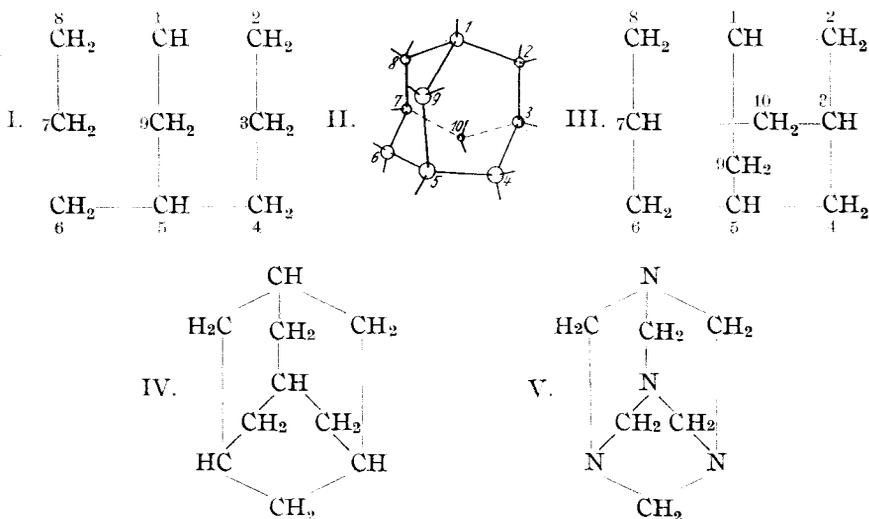
²⁾ Die „Kanten“ 2, 3, 4 und 6, 7, 8 der räumlich zu denkenden Formel I können leicht aus der „Wannen“- in die „Sessel“-Form und umgekehrt umklappen.

³⁾ H. Decker, l. c.

⁴⁾ vergl. Kleinfeller u. Frercks, Versuche zum Aufbau „diamantoider“ Stoffe, *Journ. prakt. Chem.* **188**, 184 [1933]; dort auch weitere Literaturangaben.

⁵⁾ A. **288**, 218 [1895].

des Molekülgitters durch Mark⁶⁾ und Dickinson⁷⁾ als nicht allgemein angenommen gelten darf⁸⁾.



Der Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ stellt nach seiner Raumformel II ein Gebilde hoher Symmetrie dar. Er müßte nach den Nomenklaturvorschlägen von A. v. Baeyer⁹⁾ für polycyclische Verbindungen als ein „tricyclisches“ System bezeichnet werden; da aber die Zusammensetzung seines räumlichen Modells aus vier völlig gleichartigen und gleichberechtigten Cyclohexanringen (der „Sessel“-Form) ins Auge springt und auch in der ebenen Schreibweise das Vorhandensein von vier Ringen zum Ausdruck kommt, ferner die genannte Nomenklatur hier schwerfällig würde, soll er — der „Grundkohlenwasserstoff“ der „diamantoiden“ Verbindungen — im folgenden als „Diamantan“ bezeichnet werden.

Zum Eindringen in die Chemie des Diamantans boten sich als nächstliegendes Ausgangsmaterial Verbindungen der Reihe des von H. Meerwein dargestellten Bicyclo-[1.3.3]-nonans (I)¹⁰⁾, da dessen spannungslos konstruierbares Kohlenstoffgerüst eine solche Form annehmen kann („Sesselform“ der Fußnote 2), daß nur ein zehntes Kohlenstoffatom zwischen den Stellungen 3 und 7 eingefügt zu werden braucht, um zum ebenfalls spannungsfreien Gitter des Diamantans zu gelangen (Fig. II vor und nach Einfügung des C-Atoms 10). So erschien speziell der Bicyclo-[1.3.5.7]-tetramethylester (VI) als das gegebene Ausgangsmaterial, da er in 3.7-Stellung zwei reaktionsfähige Wasserstoffatome enthält und bequem darstellbar ist¹¹⁾.

⁶⁾ Ztschr. physik. Chem. **107**, 181 [1923].

⁷⁾ Dickinson u. Raymont, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 22 [1923].

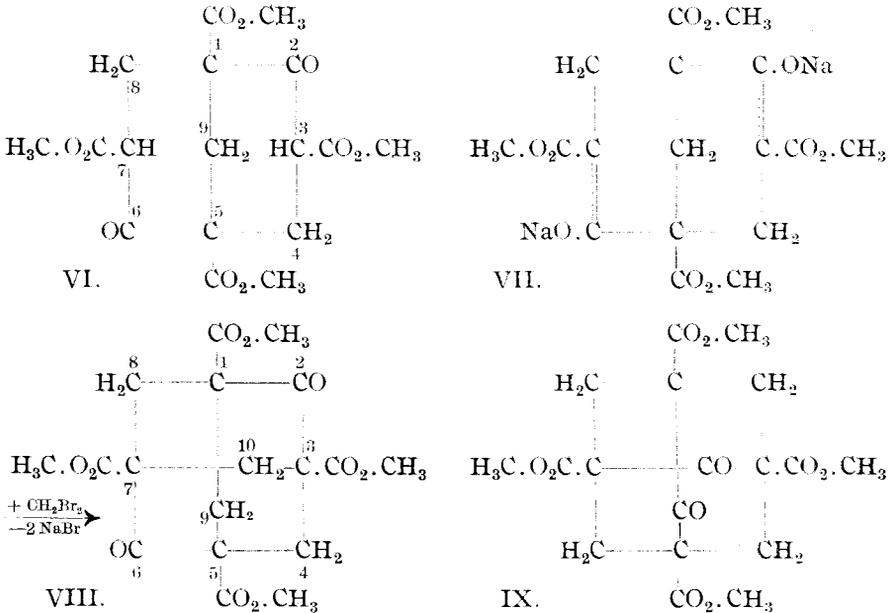
⁸⁾ M. Dominikiewicz (C. **1935** II, 1884) gibt dem Hexamethylentetramin auf Grund chemischer Tatsachen eine andere Formel, die ebenfalls dem röntgenographischen Befund gerecht werden soll.

⁹⁾ B. **33**, 3771 [1900].

¹⁰⁾ A. **398**, 196 [1913]; Journ. prakt. Chem. **104**, 161 [1922].

¹¹⁾ A. **398**, 223 [1913]; Journ. prakt. Chem. **104**, 181 [1922].

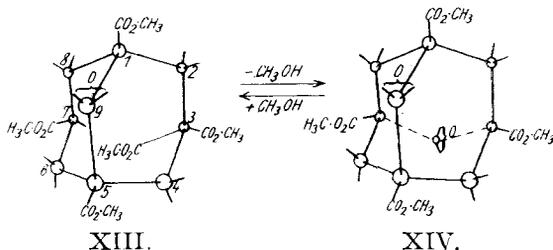
Es entsteht nun in der Tat bei der Einwirkung von Methylbromid auf das Dinatriumsalz (VII) dieses Esters in absol. Methanol bei 120° im Einschlußrohr eine bemerkenswert schwerlösliche, in prächtigen farblosen Oktaedern vom Schmp. 283.5—284.5° krystallisierende Verbindung, der man nach Bildungsweise und Eigenschaften nur die Formel eines Diamantandion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)-tetramethylesters zuerteilen kann (VIII, identisch mit IX, vergl. Raummodell XIV; von Formulierungen entsprechend IV ist abgesehen).



Die neue Verbindung besitzt die erwartete Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$, unterscheidet sich also vom Ausgangsester in ihrer Zusammensetzung lediglich um den Mehrgehalt eines Kohlenstoffatoms. Sie ist widerstandsfähig gegen Brom, also gesättigter Natur. Ihre Unlöslichkeit in kaltem Alkali und das Ausbleiben der Farbreaktion mit Eisenchlorid im Gegensatz zum Ausgangsester beweisen den Verlust der beiden sauren, enolisierbaren Wasserstoffatome in 3.7-Stellung. Die Methoxylbestimmung nach Zeisel zeigt das Vorhandensein von vier Methoxylgruppen an; bei saurer Verseifung geht die Verbindung unter Abspaltung sämtlicher Methoxyle in die entsprechende Säure $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_{10}$ (X bzw. Xa) über, die sich durch Titration als vierbasisch erweist und sich mit Diazomethan leicht in den Tetracarbonsäure-tetramethylester $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ rückverwandeln läßt. Mit überschüssigem *p*-Brom-phenylhydrazin in Eisessig setzt sich der Ester zu einer Verbindung $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_4\text{Br}_2$ um; es entsteht demnach aus 1 Mol. Ester + 2 Mol. *p*-Brom-phenylhydrazin unter Abspaltung von 2 Mol. H_2O und 2 Mol. CH_3OH ein Di-[*p*-Brom-phenyl]-dipyrazolon-di-ester (XI). Die Gegenwart von zwei Keto- gruppen, deren β -Stellung zu zwei Carbomethoxylen mit der Pyrazolonbildung erwiesen ist, geht ferner aus dem Ergebnis der katalytischen Reduktion der Säure X hervor, bei der unter Aufnahme von 4 Atomen

deutig Formel XII ($\text{CH}_3 = \text{H}$), da alle vier Möglichkeiten der Alkalispaltung der Diamantandion-tetracarbonsäure infolge der beträchtlichen Symmetrie der räumlichen Formel auch dieses Diamantan-Derivates gleichwertig sind¹²⁾.

Wenn man einige zehntel Gramm dieses als Bicyclo-[1.3.3]-nonanon-(9)-pentacarbonsäure-(1.3.3.5.7)-pentamethylester zu bezeichnenden Esters XII über seinen Schmelzpunkt von 143.5° hinaus auf $240-270^{\circ}$ (Badtemp.) erhitzt, so zersetzt er sich unter Entwicklung von Gasblasen und Gewichtsverlust. Das Reaktionsprodukt besteht nach Schmelz- und Mischschmelzpunkt in der Hauptsache aus Diamantandion-tetracarbonsäure-tetramethylester (VIII), der schon nach einmaligem Umkrystallisieren in reiner Form erhältlich ist. In Übereinstimmung damit entspricht die Größe des Gewichtsverlustes der Abspaltung eines Moleküls Methylalkohol; Methylalkohol ist im flüchtigen Anteil nach Oxydation mit Permanganat-Schwefelsäure als Formaldehyd nachweisbar. Eine Umsetzung in noch kleinerem Maßstab im Schmelzpunktsrohr verläuft noch leichter und offenbar fast quantitativ, indem bei $200-220^{\circ}$ Gasentwicklung, darauf Wiedererstarren und schließlich Schmelzen nahezu beim Schmelzpunkt des Diamantandion-tetracarbonsäure-tetramethylesters ($283.5-284.5^{\circ}$) zu beobachten ist. Diese bemerkenswerte, durch bloße Erhitzung bewirkte innere Esterkondensation rückt dem Verständnis näher, wenn man bedenkt, daß der Ester XII als Derivat des Bicyclo-nonans (I) gleich diesem in einer spannungslosen räumlichen Form vorliegen kann (XIII), in der die Substituenten in 3 und 7 infolge starker Annäherung zu einer Reaktion unter Bildung des Diamantandion-tetracarbonsäure-esters (VIII, räumlich XIV)



besonders begünstigt sind. Die Reaktion bildet so betrachtet einen neuen Hinweis auf die dreidimensionale Struktur der Bicyclo-nonan-Derivate¹³⁾ und, in Übereinstimmung mit der erheblichen Stabilität des Diamantandion-tetracarbonsäure-tetramethylesters (hoher Schmelzpunkt, Destillierbarkeit bei gew. Druck), eine weitere Stütze für dessen spannungsfreie bzw. spannungsarme¹⁴⁾ Atomanordnung¹⁵⁾.

¹²⁾ Ebenso kann wegen der Gleichwertigkeit der 4 Carbomethoxyle des Esters VIII, IX nur ein Dipyrazolon-di-ester (XI) entstehen, der allerdings wegen seines dissymmetrischen Baus ein Racemat darstellen muß (s. u.).

¹³⁾ Meerwein, Journ. prakt. Chem. **104**, 162ff. [1922].

¹⁴⁾ Natürlich muß mit einem Einfluß von Substituenten auf die Spannung gerechnet werden.

¹⁵⁾ H. Meerwein hat ebenfalls aus Bicyclo-nonan-Derivaten einige gleichfalls „tricyclische“, allerdings nicht „diamantoide“ Verbindungen erhalten und erklärt deren überraschend leichte Bildung ebenso mit der in ihnen herrschenden nur geringen Spannung; l. c., 169ff.

Die Alkaliempfindlichkeit des Diamantandion-tetracarbonsäure-esters mag vielleicht z. Tl. verantwortlich zu machen sein für die nur mäßige Ausbeute von etwa 30 % d. Th. seiner oben beschriebenen Bildungsreaktion; jedenfalls führt H. Meerwein die Erfolglosigkeit von ihm bereits im Jahre 1922 beschriebener, gleichgerichteter Versuche¹⁶⁾ auf die übergroße Empfindlichkeit solcher nicht saurer β -Keto-carbonsäure-ester gegen Alkali und Natriumalkoholat zurück. Indessen besteht die von ihm gegebene Begründung für das Mißlingen seiner Versuche nur zum Teil zu Recht. Denn der Ester wird zwar in der Tat von Alkali und alkoholischem Natriumalkoholat in der Hitze sehr rasch angegriffen, andererseits jedoch bei Gegenwart einer dem Natrium-Gehalt äquivalenten Menge des (sauren!) Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäure-tetramethylesters (VI) von Natriumalkoholat nur schwach verändert (Bildungsbedingung des Diamantan-Derivates!). Ferner zeigte es sich, daß ohne Anwendung des Einschlußrohres, selbst bei stundenlangem Kochen der Komponenten, auch mit Methylenjodid statt Methylendibromid, und, um die Reaktion stufenweise verfolgen zu können, unter Anwendung von zunächst nur 1 At. Natrium auf 1 Mol. Ester, keine Reaktion in Gang kommt, sondern in der Hauptsache das Ausgangsmaterial zurückerhalten wird; erst bei tagelangem Kochen bildet sich der neue Ester in äußerst geringer Menge, während auch dann die Reaktionslösung trotz der ungenügenden Menge Natriums noch immer alkalisch ist. Die Reaktion ist aber bei 120° auch bei Anwendung von 2 At. Natrium nach 9—10 Stdn. bei neutral gewordener Lösung beendet¹⁷⁾.

In verschiedener Hinsicht verhalten sich die dargestellten Derivate des Diamantans anders als von entsprechend gebauten Verbindungen zu erwarten wäre, und zwar allgemein im Sinne einer herabgesetzten Reaktionsfähigkeit. So verläuft der Versuch der Gewinnung der Diamantan-tetracarbonsäure-(1.3.5.7) aus ihrer Diketo-säure X durch Reduktion nach Clemmensen selbst bei 24-stdg. Einwirkung von amalgamiertem Zink und Salzsäure in der Siedehitze nur bis zur Umwandlung einer bzw. beider Carbonyle zur sek. Hydroxylgruppe; die entstandene Säure liefert verestert ein Gemisch von 2-Oxy-diamantanon-(6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)-tetramethylester (XV) und 2.6-Dioxy-diamantan-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)-tetramethylester (XVI). Beim Versuch der Weiterreduktion der Dioxy-säure (XVI, $\text{CH}_3 = \text{H}$) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Rohr verhält sich auch diese Säure anders als erwartet: auch nach 6-stdg. Einwirkung bei 180° sind noch immer Teile der Substanz unverändert, hingegen aus dem umgesetzten Anteil nichts isolierbar. Auch im Verhalten gegenüber Hydroxylreagenzien zeigt sich der Ester XVI besonders widerstandsfähig; während seine Hydroxyle nach Zerewitinoff quantitativ nachweisbar sind, kann aus siedendem Essigsäure-anhydrid, ja selbst siedendem Phenylcyanat ein Teil des Esters unverändert wiedergewonnen werden¹⁸⁾. Die Diamantandion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7) (X), eine verhältnismäßig starke, auch in starker Verdünnung Kongopapier bläuende Säure, ist für eine β -Keto-carbonsäure von ungewöhnlicher Beständigkeit gegen Decarboxylierung und steht mit diesem Verhalten außerhalb der β -Keto-carbonsäuren und an der Seite einfacherer hexahydro-aromatischer, nicht unzersetzt decarboxylier-

¹⁶⁾ l. c., 180.

¹⁷⁾ Die vollständige Aufklärung des Reaktionsverlaufs konnte aus äußeren Gründen nicht mehr durchgeführt werden.

¹⁸⁾ Er stellt sich damit dem 3 Hydroxyle enthaltenden Reaktionsprodukt aus Hexamethyl-phloroglucin und Methyl-magnesiumhalogenid an die Seite; Herzig u. Mitarb., Monatsh. Chem. **32**, 505 [1911]; **35**, 74 [1914].

barer Säuren¹⁹⁾. So entsteht sie erstaunlicherweise u. a. beim Verseifen des Esters im Rohr bei 175—200° mit stark verd. Salzsäure; in einer siedenden Mischung von Eisessig (2 Tln.) und konz. Salzsäure (1 Tl.) ist sie recht beständig, ja selbst bei ihrem hohen Schmelzpunkt von 345—346° (unkorr.) ist die Kohlensäure-Abgabe durchaus unvollständig. Gegen energischeres Erhitzen ohne oder mit Lösungsmittel in saurer oder neutraler Lösung reagiert sie unter Verkohlung, auch trockne Destillation mit Bariumhydroxyd oder des Silbersalzes führten nicht zu definierten Produkten. Obgleich die Decarboxylierung der Diamantandion-tetracarbonsäure mit Hinblick auf das Ziel der Darstellung des Grundkohlenwasserstoffs, des Diamantans, großes Interesse beansprucht, mußte aus äußeren Gründen auf weitere diesbezügliche Versuche verzichtet werden.

In welcher Weise die Eigenart des zu Grunde liegenden Diamantan-Ringsystems für solche abweichenden Reaktionen verantwortlich zu machen sei, ob seine sterischen Verhältnisse angesichts der ungewöhnlich kompakten und starren Lagerung der Atome, oder ob etwa besondere Stabilitätsverhältnisse infolge der nur geringen herrschenden Spannung maßgebend seien, muß dahingestellt bleiben; die Beobachtungen scheinen jedenfalls nicht im Widerspruch zum „diamantoiden“ Bauprinzip zu stehen.

An die Diskussion der Raumformeln der Diamantan-Derivate knüpft sich das Problem der Existenz optischer Isomeren, das für die Frage nach der Raumstruktur dieser Verbindungen von Bedeutung ist. Bereits der Ausgangsstoff der Diamantan-Derivate, der Bicyclo-nonandion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)-tetramethylester (VI), und andere in 2- oder 2.6-Stellung substituierte, somit viele bisher dargestellte Bicyclo-nonan-Derivate zeigen schon bei Betrachtung ihrer ebenen Formeln, daß sie mindestens zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, in 1- und 5-Stellung, enthalten; die sterischen Formeln eines solchen Stoffes, z. B. des Bicyclo-nonanons XVII und XVIII²⁰⁾, lehren, daß derartige Verbindungen keine Symmetrie-Ebene und kein Symmetrie-Zentrum besitzen, und daß die Stellung des Carbonyls einmal in 2- oder 6-, das andere Mal in 4- oder 8-Stellung zwei verschiedenen Stereoisomeren entspricht, die sich wie Gegenstand und Spiegelbild verhalten²¹⁾.

Die in den eben geschriebenen Formeln nicht zum Ausdruck kommende Tatsache, daß trotz Gegenwart zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome nicht vier, sondern nur zwei optisch aktive Formen möglich sind, hat den gleichen Grund wie dieselbe Frage beim ganz entsprechend konstituierten Campher: Formeln für die zwei übrigen Antipoden sind nur unter Auftreten erheblicher Spannungen räumlich zu konstruieren.

Ganz die gleichen Betrachtungen gelten für die übrigen genannten Bicyclo-nonan-Derivate; im Falle nicht ebener Verknüpfung der beiden Cyclohexan-Ringe stellen somit alle diese Verbindungen Racemate dar²²⁾.

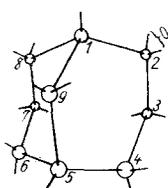
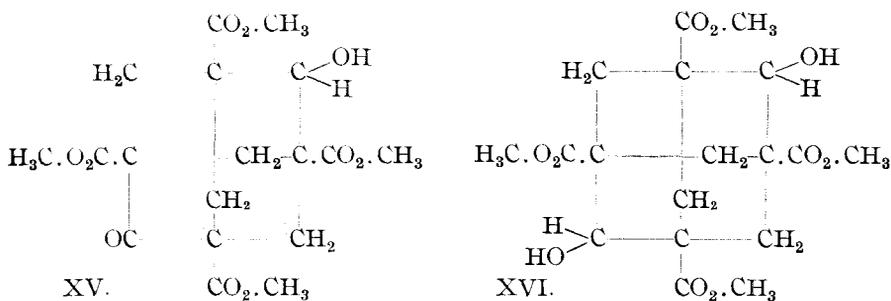
¹⁹⁾ vergl. z. B. Zelinsky u. Gutt, B. **41**, 2074 [1908]; Colman u. Perkin, Journ. chem. Soc. London **51**, 229 [1887]; Zelinsky, B. **34**, 3800 [1901].

²⁰⁾ Hier in der „Sessel“-Form (vergl. Fußn. 2) wiedergegeben. Die an Hand der Formel I in Fußn. 2 erörterte gewisse Beweglichkeit des Bicyclo-nonan-Modells hat auf die Zahl seiner Stereoisomeren keinen Einfluß.

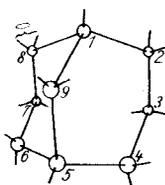
²¹⁾ Meerwein (vergl. Fußn. 13) hat zwar Raumformeln für die Bicyclo-nonan-Derivate erörtert, der Frage optischer Isomerien jedoch keine Beachtung geschenkt.

²²⁾ Daß bei Vorhandensein weiterer asymmetrischer C-Atome, z. B. beim Ester VI, mehr als 2 opt. aktive Formen, also mehr als ein Racemat theoretisch möglich sind, kann hier außer Betracht bleiben, da jeweils nur eine einzige, einheitliche Substanz bekannt ist.

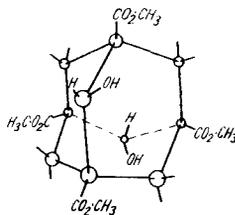
Über diese Feststellung hinaus gewinnt die vorliegende Frage Bedeutung beim Übergang aus der Bicyclo-nonan- in die Diamantan-Reihe. Die Umsetzung des (racemischen) Esters VI zum Diamantandion-tetracarbonsäure-ester VIII bzw. XIV muß zu einer nicht mehr spaltbaren Verbindung führen, denn der Abkömmling XIV des Diamantans stellt ein Gebilde höherer Symmetrie mit zwei jeweils durch beide Carbonyle gehenden Symmetrie-Ebenen dar. Nicht zuletzt muß die Leistungsfähigkeit der Diamantformel zu erweisen sein durch das Wiederauftreten der Molekül-Dissymmetrie²³⁾ und damit Spaltbarkeit beim Übergang des Esters VIII bzw. XIV in sein Reduktionsprodukt XVI bzw. XIX; denn Verbindung XIX verliert die genannten



XVII.



XVIII.



XIX.

Symmetrie-Ebenen wieder, weil die CH.OH-Gruppen in zwei zueinander senkrecht stehenden Ebenen liegen, also nicht mehr wie die entsprechenden Carbonyle in XIV von einer Symmetrie-Ebene gleichzeitig spiegelbildlich halbierbar sind. Da der Ester XVI bzw. XIX dennoch kein „asymmetrisches“ Kohlenstoffatom enthält, müßte er einen neuen Typ jener Verbindungen darstellen, die lediglich auf Grund ihrer molekularen Dissymmetrie optisch aktive Formen zu bilden vermögen.

Die experimentelle Prüfung der vorstehend erörterten Frage der optischen Isomeren mußte ich mir ebenfalls aus äußeren Gründen versagen.

Beschreibung der Versuche.

Diamantandion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)-tetramethylester (VIII, IX, XIV).

10 g Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)-tetramethylester (VI)¹¹⁾ werden im Einschlußrohr nacheinander mit 15 ccm Methylenbromid und einer Auflösung von 1.2 g Natrium (2 At.) in 14 ccm trockenem Methanol übergossen. Es tritt alsbald vollkommene

²³⁾ Zur Bezeichnung vergl. Wittig, Stereochemie (Leipzig 1930), S. 94.

Lösung und meist kurz danach Erstarren des Röhreninhalts zu einem steifen Brei ein. Nach 9- bis 10-stdg. Erhitzen auf 120° und Abkühlen über Nacht hat sich ein aus Diamantandion-tetracarbonsäure-tetramethylester und Natriumbromid bestehendes farbloses Krystallgemisch ausgeschieden, das erst mit Methanol, darauf mit reichlich Wasser gewaschen (3.5 g) und, feingepulvert, durch 1-stdg. Auskochen mit 200 ccm Methanol von leichter löslichen Verunreinigungen befreit wird. Der so erhaltene Ester (Ausb. 3.2 g 31% d. Th.) ist bereits ziemlich rein und schmilzt bei 282—284°. Er ist umkrystallisierbar aus Amylalkohol (100 Tln., kammartig verästelte Krystalle), für die Analyse am besten mehrfach abwechselnd aus sied. Dioxan (15 Tln.) + Methanol (30 Tln.), sied. Methanol (1250 Tln.) nach Einengen der Lösung, und Eisessig-Methanol. Aus diesen Mitteln charakteristische, prächtig ausgebildete farblose Oktaeder vom Schmp. 283.5—284.5°²⁴⁾.

4.395 mg Sbst.: 8.805 mg CO₂, 2.000 mg H₂O. — 0.2079 g Sbst.: 0.4904 g AgJ (Zeisel). — 6.35 mg Sbst. in 122 mg Campher: Δ = 5.1°.

C₁₈H₂₀O₁₀. Ber. C 54.52, H 5.09, OCH₃ 31.33, Mol.-Gew. 396.
Gef. „ 54.64, „ 5.09, „ 31.15, „ 408.

Die Verbindung ist äußerst schwer löslich in Aceton, Alkohol, Benzol, Methanol, schwer auch in den gebräuchlichen übrigen Mitteln, mäßig löslich in der Hitze in Amylalkohol, Eisessig, Chloroform, Pyridin. Sie ist unter nur mäßiger Zersetzung bei gewöhnl. Druck destillierbar. Sie wird von Brom in Eisessig nicht angegriffen, in Alkohol mit Eisenchlorid zeigt sie keine Farbreaktion, in wäbr. Alkalilauge ist sie erst in der Hitze langsam und nur unter Verseifung löslich.

Diamantan-dion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7) (X, Xa).

Die Säure kann erhalten werden durch 1-stdg. Verseifen des Esters mit verd. Salzsäure im Rohr bei 175—200°; besser jedoch erhitzt man 5 g feingepulverten Ester mit 50 ccm Eisessig und 25 ccm konz. Salzsäure unter Rückfluß zum Sieden, bis Lösung eingetreten ist (⁵/₄ Stdn.), erhitzt ¹/₄ Stde. weiter, engt möglichst weit unter vermindertem Druck ein, und stellt längere Zeit zur Krystallisation. Man erhält unter Berücksichtigung einer zweiten Menge aus der Mutterlauge 85—90% d. Th. in Form weißer Nadeln vom Zers.-Pkt. 340—343° nach schwachem Sintern. Diese Säure ist noch nicht ganz rein und kann nur unter stärkeren Verlusten zur Analysenreinheit umkrystallisiert werden. Daß sie trotzdem keine tiefer greifenden Veränderungen erfahren hat, zeigt die mit guter Ausbeute verlaufende Rückverwandlung in den Ester in Methanol- oder Aceton-Lösung mit Hilfe von Diazomethan. Zur weiteren Reinigung kann sie aus sied. Eisessig oder Ameisensäure umkrystallisiert werden. Mehrfaches Umlösen aus Ameisensäure liefert bei langsamem Krystallisieren lange, flache, farblose Nadeln vom Schmp. 345—346° unter Gas-Entwicklung, bei rascher Krystallisation kleine, kompakte Krystalle, die sich freiwillig in die stabilen Nadeln umwandeln.

3.446 mg Sbst. (zuerst bei 80°, dann bei 110° im Vak. getrocknet): 6.205 mg CO₂, 1.145 mg H₂O. — 64.32 mg, 81.56 mg Sbst.: 15.04, 19.31 ccm n₂₀-NaOH.

C₁₄H₁₂O₁₀. Ber. C 49.40, H 3.56, Äquiv.-Gew. 85.0.

Gef. „ 49.11, „ 3.72, „ 85.5, 84.5.

²⁴⁾ Alle Schmp. unkorrt.

Die Verbindung ist eine verhältnismäßig starke Säure, die auch in starker Verdünnung Kongopapier bläut. Sie ist leicht löslich schon in der Kälte in Wasser, Aceton und Alkohol, schwerer in Äther, Eisessig und Ameisensäure, fast unlöslich in Chloroform und Benzol. Ihre Lösung in Natriumcarbonat ist gegen KMnO_4 beständig.

N,N-Di-*[p*-brom-phenyl]-dipyrazolone des Diamantandion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)-tetramethylesters (XI).

0.3 g Ester in 8 ccm Eisessig werden mit einer Lösung von 0.6 g *p*-Bromphenylhydrazin in 2 ccm Eisessig versetzt und 1 bis 2 Min. zum schwachen Sieden erhitzt, bis das Stoßen der sehr bald sich bildenden weißen Krystalle das Weitererhitzen verhindert. Diese werden nach dem Erkalten filtriert, mit Eisessig, dann mit Wasser gewaschen. 0.36 g vom Schmp. nach Sintern 330° unter Bräunung. Zur Analyse wird aus 300 Tln. sied. Eisessig unter Einengen, dann aus 250 Tln. sied. Amylalkohol umkrystallisiert. Haarfeine farblose Nadeln vom Schmp. $331\text{--}332^\circ$ nach Sintern ab 329° .

4.250 mg Sbst.: 7.810 mg CO_2 , 1.320 mg H_2O . — 2.958 mg Sbst.: 0.215 ccm N_2 (22.5° , 751.7 mm). — 0.1874 g Sbst.: 0.1046 g AgBr.

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_4\text{Br}_2$. Ber. C 50.15, H 3.31, N 8.36, Br 23.86.

Gef. „ 50.12, „ 3.48, „ 8.30, „ 23.75.

Die Verbindung ist äußerst schwer löslich in Alkohol, leichter in sied. Eisessig, Amylalkohol und Benzol.

2.6-Dioxy-diamantan-tetracarbonsäure-(1.3.5.7) (XVI, $\text{CH}_3 = \text{H}$).

6 g rohe Diamantandion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7) wurden mit 1.5 g Platin-Katalysator²⁵⁾ in 80 ccm Wasser bei gew. Temperatur hydriert. Nach Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff (nach etwa 7 Stdn.) kam die Wasserstoff-Aufnahme zum Stillstand. Die vom Katalysator filtrierte Lösung wurde auf freier Flamme stark eingengt und zum Schluß im Trockenschrank bei 110° zur Trockne gebracht. Es hinterblieb eine schneeweiße Säure in theoretischer Ausbeute, die, in 30 Tln. sied. Eisessig gelöst, nach Einengen der Lösung auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens nach längerem Stehenlassen schöne Nadeln von 2.6-Dioxy-diamantan-tetracarbonsäure-(1.3.5.7) ausschied. Die Ausbeute konnte durch Berücksichtigung der Mutterlauge beträchtlich erhöht werden. Zur Analyse wurde die Säure über ihren Tetramethylester XVI (s. u.) gereinigt, indem reiner Ester mit 5 Tln. Eisessig, 5 Tln. konz. Salzsäure und 10 Tln. Wasser in Lösung gebracht und durch 1-stdg. Sieden verseift wurde. Die Lösung wurde im Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand 2-mal aus Eisessig krystallisiert (Nadeln) und bei 110° im Vak. getrocknet.

4.113 mg Sbst.: 7.300 mg CO_2 , 1.805 mg H_2O . — 65.80 mg, 74.77 mg Sbst.: 15.34, 17.36 ccm $n_{20}^D\text{-NaOH}$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_{10}$. Ber. C 48.82, H 4.69, Äquiv.-Gew. 86.0.

Gef. „ 48.40²⁶⁾, „ 4.91, „ 85.8, 86.2.

²⁵⁾ Verwandt wurde in diesem Falle ein Pt-Katalysator auf Kieselgel der Membranfilter-Ges. Göttingen.

²⁶⁾ Die C,H-Werte sind wahrscheinlich etwas beeinflusst durch die deutliche Hygroskopizität der gepulverten, bei 110° getrockneten Säure.

Die Säure zersetzt sich bei raschem Erhitzen gegen 310° unter Aufschäumen, bei langsamem Erhitzen geht sie in eine bis 375° nicht schmelzbare Masse über. Sie ist schon in der Kälte leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Eisessig, fast unlöslich in Äther und Benzol.

2.6-Dioxy-diamantan-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)-tetramethylester (XVI).

Rohe 2.6-Dioxy-diamantan-tetracarbonsäure-(1.3.5.7) wird in Methanol mit ätherischem Diazomethan verestert, der Verdampfungsrückstand wird in 35 Tln. Methanol gelöst und daraus nach dem Einengen der Tetramethylester in Form schöner farbloser Prismen erhalten. Der zur Analyse nochmals umkrystallisierte Ester schmilzt bei $237.5\text{--}239^{\circ}$.

3.822 mg Sbst.: 7.590 mg CO_2 , 2.060 mg H_2O . — 0.1158 g, 0.1132 g Sbst.: 13.9 ccm, 15.1 ccm CH_4 (0° , 760 mm) (Zerewitinoff). — 8.31 mg Sbst. in 80.7 mg Campher: $\Delta = 9.8^{\circ}$. — 4.048 mg Sbst.: 9.440 mg AgJ (Zeisel).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$. Ber. C 53.97, H 6.05, akt. H 2 At., Mol.-Gew. 400, OCH_3 31.01.
Gef. „ 54.16, „ 6.03, „ 2.13, 2.37 At., „ 422, „ 30.81.

Die Verbindung löst sich unschwer in sied. Eisessig und Amylalkohol, mäßig in sied. Alkohol und Aceton. Sie wird auch neben Oxy-diamantanon-tetracarbonsäure-tetramethyl-ester (XV) bei der Reduktion von Diamantandion-(2.6)-tetracarbonsäure (1.3.5.7) mit amalgamiertem Zink und Salzsäure und folgendem Verestern erhalten (s. u.).

2-Oxy-diamantanon-(6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)-tetramethyl-ester (XV).

Unter den Bedingungen der Reduktion nach Clemmensen läßt sich aus Diamantandion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7) eine Säure gewinnen, aus der nach ihrer Veresterung 2-Oxy-diamantanon-(6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)-tetramethylester (XV) und Dioxy-(2.6)-diamantan-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)-tetramethylester (XVI), beide in geringer Ausbeute, durch fraktioniertes Krystallisieren erhalten werden können, wobei je nach der Reaktionsdauer der eine oder der andere Ester überwiegt. Da die Dioxy-Säure unvergleichlich vorteilhafter nach der vorangehend geschilderten Methode erhalten wird, sei hier die Isolierung des Oxy-diamantanonsäure-esters beschrieben. 2.5 g rohe Diamantandion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7) wurden in 15 ccm Wasser und 15 ccm konz. Salzsäure mit der 3- bis 4-fachen Menge amalgamiertem Zink zunächst 4 Stdn., dann nach Zugabe von weiteren 7.5 ccm konz. Salzsäure nochmals 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die filtrierte und auf 16 bis 17 ccm eingeeengte Lösung schied nach längerem Aufbewahren bei 0° ein leicht lösliches, krystallisiertes Zink-Salz aus, aus dem die rohe Reduktions-Säure durch Zerlegen des Salzes in 65 ccm Wasser mit Schwefelwasserstoff in der Hitze, Filtrieren von Zinksulfid, Eindampfen und Trocknen bei 115° erhalten wurde (2.13 g). Der durch Verestern in Methanol mit ätherischem Diazomethan erhaltene Ester lieferte beim fraktionierten Krystallisieren aus Methanol zunächst reichlich Ester der Ausgangs-Säure, dann nach starkem Einengen auf etwa 3 ccm einen Nadelbrei von vorwiegend Oxy-diamantanon-säure-ester (1.1 g) und zum Schluß wenig Dioxy-diamantan-säure-ester. Die zweite Fraktion wurde weiter aus Methanol, Ligroin

(100—110°) und nochmals Methanol (0.4 g aus 3 ccm) zur Analysenreinheit umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 177.5—178.5°.

4.640 mg Sbst.: 9.230 mg CO₂, 2.325 mg H₂O.

C₁₈H₂₂O₁₀. Ber. C 54.25, H 5.57. Gef. C 54.25, H 5.61.

Der Ester ist leicht löslich in Aceton und Eisessig, etwas weniger in Alkohol und Benzol, mäßig löslich in Äther.

Bicyclo-[1.3.3]-nonanon-(9)-pentacarbonsäure-(1.3.3.5.7)-penta-methyl-ester (XII, XIII).

Die Einwirkung von Alkali auf den Diamantandion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)-tetramethylester verläuft wenig übersichtlich, und selbst bei unter scheinbar ganz den gleichen Bedingungen ausgeführten Versuchen erhält man oft verschiedene Ergebnisse. Bicyclo-[1.3.3]-nonanon-(9)-pentacarbonsäure-(1.3.3.5.7)-pentamethylester wurde in einem folgendermaßen ausgeführten Versuche erhalten: 2 g Diamantandion-tetracarbonsäure-ester wurden mit einer Mischung von 10 ccm 30-proz. methanol. Kali, 2.5 ccm 50-proz. Kalilauge und 10 ccm Wasser 1 Stde. zum Sieden erhitzt, die Lösung wurde nach starkem Einengen auf dem Wasserbade und vorsichtigem Ansäuern mit 25-proz. Schwefelsäure mit kleinen Mengen Äther sehr oft ausgeschüttelt, der Rückstand aus dem Äther-Auszug (etwa 1 g) in 8 ccm warmem Aceton gelöst und die Lösung nach Zusatz von 3 ccm Eisessig an mäßig warmem Ort (zur Verdunstung des Acetons) zur Krystallisation gestellt. Nach erfolgter Ausscheidung von 0.4 g Säure wurde diese alsbald abfiltriert und in Aceton-Lösung mit äther. Diazomethan verestert. Der zunächst flüssige Ester-Rückstand erstarrte nach Stunden (Schmp. unscharf bis 141°) und zeigte nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methanol den konstanten Schmp. 143—143.5° ohne vorheriges Sintern.

4.820 mg Sbst.: 9.425 mg CO₂, 2.435 mg H₂O. — 4.120 mg Sbst.: 11.222 mg AgJ (Zeisel). — 16.5 mg Sbst. in 169 mg Campher: Δ = 9.0°.

C₁₉H₂₄O₁₁. Ber. C 53.25, H 5.65, OCH₃ 36.23, Mol.-Gew. 428.

Gef. „ 53.33, „ 5.65, „ 35.98, „ 435.

Die Verbindung bildet aus Methanol farblose, miteinander verwachsene rechteckige Platten. Sie ist unschwer löslich in Aceton, Benzol, Eisessig, etwas weniger leicht in Alkohol, schwer in Äther. Sie geht beim Erhitzen über 200° (s. theor. Teil) unter Gewichtsverlust in Diamantandion-tetracarbonsäure-tetramethylester über: 0.2185 g, 0.458 g gaben 0.2025 g, 0.422 g; ber. 0.2022 g, 0.424 g.

Hrn. Doz. Dr.-Ing. Max Boëtius bin ich für die Ausführung der Mikro-Analysen zu größtem Danke verpflichtet.