

## HERMANN STETTER und JOHANN MAYER

Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur, XV<sup>1)</sup>

## Synthese des 2-Oxa-adamantan-Ringsystems

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 10. Juni 1959)

Durch Michael-Addition von Acetondicarbonsäure-dimethylester an 4-Methyl-4-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) und Ketospaltung des Adduktes wurde 9-Methyl-9-dichlormethyl-bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(3.7) erhalten. Die Lithiumalanat-Reduktion dieses Diketons ergab ein Diol, welches bei der Wasserabspaltung einen cyclischen Äther mit 2-Oxa-adamantan-Struktur bildete. Das halogenhaltige Reaktionsprodukt wurde mit katalytisch angeregtem Wasserstoff in 6.6-Dimethyl-2-oxa-adamantan übergeführt.

Von den Ringsystemen mit Urotropin-Struktur, die Sauerstoff als einziges Heteroatom enthalten, sind bisher nur die Ringsysteme des 2.4.9-Trioxa-adamantans<sup>2)</sup> und des 2.4.10-Trioxa-adamantans<sup>3)</sup> bekannt geworden. Wir haben nunmehr die Synthese eines weiteren sauerstoffhaltigen Ringsystems der gleichen Struktur, des 2-Oxa-adamantan-Ringsystems, ausgehend von 4-Methyl-4-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (I), das durch Einwirkung von Chloroform und Alkali auf *p*-Kresol leicht zugänglich ist<sup>4)</sup>, durchgeführt.

Durch Michael-Addition von Acetondicarbonsäure-dimethylester an I wurde in 63-proz. Ausbeute 9-Methyl-9-dichlormethyl-bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(3.7)-dicarbonsäure-(2.4)-dimethylester (II) erhalten. Die Ketospaltung dieses Adduktes mit den üblichen Methoden führte nicht zum Erfolg. Dagegen gelang die Spaltung mit der Methode der Umesterung in Eisessig<sup>5)</sup>. Im vorliegenden Falle beträgt die Ausbeute an 9-Methyl-9-dichlormethyl-bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(3.7) (III) bei Verwendung von Eisessig/Schwefelsäure 84% d. Th.

Reduziert man das Dion III mit Lithiumalanat, so bildet sich in ebenfalls glatter Reaktion ein Gemisch der Isomeren des 9-Methyl-9-dichlormethyl-bicyclo-[1.3.3]-nonandiols-(3.7) (IV), das nicht weiter getrennt wurde. Löst man dieses in konz. Schwefelsäure, so entsteht unter Wasserabspaltung der cyclische Äther 6-Methyl-6-dichlormethyl-2-oxa-adamantan (V).

Durch Hydrierung in Gegenwart von Raney-Nickel und Alkali läßt sich das Chlor der Dichlormethyl-Gruppe sehr glatt gegen Wasserstoff austauschen. Man erhält

1) XIV. Mitteil.: H. STETTER und K. DIEMINGER, Chem. Ber. 92, 2658 [1959], vorstehend.

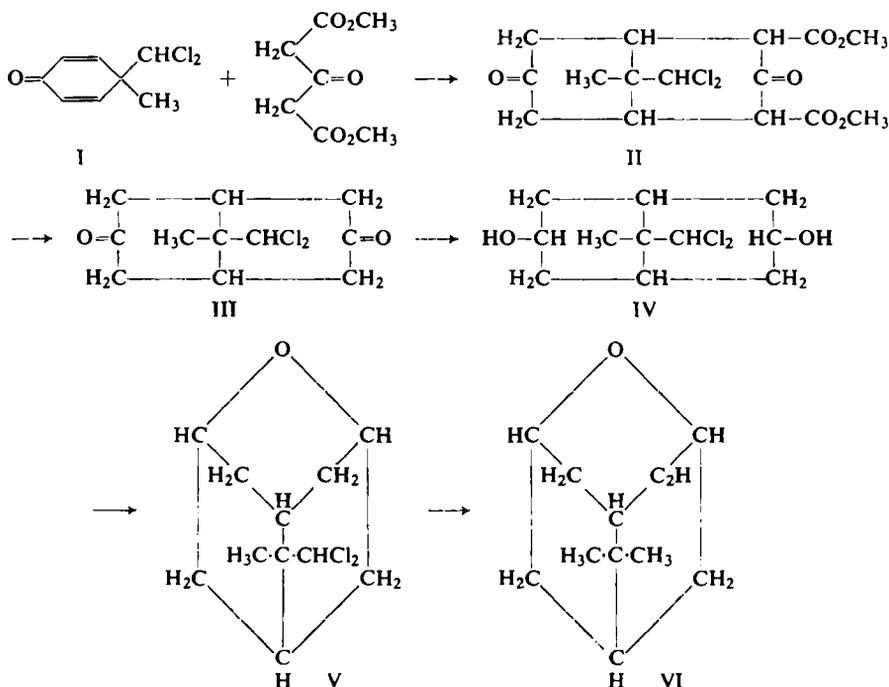
2) H. STETTER und M. DOHR, Chem. Ber. 86, 589 [1953]; H. STETTER und H. STARK, ebenda 92, 732 [1959].

3) H. STETTER und K. H. STEINACKER, Chem. Ber. 86, 790 [1953]; 87, 205 [1954].

4) K. v. AUWERS und G. KEIL, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 4212 [1902].

5) R. E. BOWMAN, J. chem. Soc. [London] 1950, 322.

6,6-Dimethyl-2-oxa-adamantan (VI) als leicht flüchtige, campherähnlich riechende Kristalle vom Schmp. 179–180°.



Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, danken wir herzlich für die gewährten Sachmittel.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*9-Methyl-9-dichlormethyl-bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(3.7)-dicarbonsäure-(2.4)-dimethylester (II)*: Zu einer Lösung von 0.5 g Natrium in 25 ccm absol. Methanol gibt man eine Lösung von 15.8 g 4-Methyl-4-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(I)<sup>4)</sup> in 50 ccm absol. Methanol und erhitzt nach Zugabe von 14.4 g Acetondicarbonsäure-dimethylester zwei Stdn. unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß. Nach dem Erkalten neutralisiert man mit verd. Schwefelsäure und kühlt mehrere Stdn. auf 0°. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert, mit eiskaltem Methanol, mit Wasser und anschließend wieder mit eiskaltem Methanol gewaschen. Aus der Mutterlauge erhält man durch Zusatz von wenig Wasser noch eine weitere Kristallisation, die in der gleichen Weise behandelt wird. Die Kristalle werden aus ca. 150 ccm Methanol umkristallisiert, dabei ist die Kristallisation stark verzögert. Man läßt zur Vervollständigung der Kristallisation ca. 24 Stdn. stehen. Ausb. 19.1 g (63.2% d. Th.), Schmp. 189°.

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (365.2) Ber. C 49.33 H 4.97 Gef. C 49.60 H 5.35

*9-Methyl-9-dichlormethyl-bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(3.7) (III)*: Eine Lösung von 19.1 g II in 200 ccm Eisessig wird unter Zusatz von 20 ccm konz. Schwefelsäure 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der Eisessig wird darauf i. Vak. bei ca. 50° zum größten Teil abdestilliert. Der

kristalline Rückstand wird dann mit 150 ccm Wasser verdünnt und mit Eis gekühlt. Nach zwei Stdn. werden die Kristalle abgesaugt und auf dem Filter mit Wasser säurefrei gewaschen. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus Methanol/Wasser. Ausb. 10.6 g (84.0% d. Th.), Schmp. 201°.

$C_{11}H_{14}Cl_2O_2$  (249.1) Ber. C 53.27 H 5.66 Gef. C 53.01 H 5.84

*9-Methyl-9-dichlormethyl-bicyclo-[1.3.3]-nonandiol-(3.7) (IV)*: Eine Lösung von 10.6 g *III* in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran wird zu 1.5 g Lithiumalanat in 250 ccm absol. Äther innerhalb von 90 Min. unter Rühren und Erhitzen unter Rückfluß tropfenweise zugegeben. Darauf wird noch zwei Stdn. weitergerührt. Zur Zersetzung des überschüssigen Lithiumalanats läßt man nach dem Abkühlen ein Gemisch von 5 ccm Wasser und 15 ccm Tetrahydrofuran unter Rühren zutropfen. Die Hydroxyde werden abfiltriert und nach dem Trocknen im Extraktor zweimal mit Äther (je 150 ccm) extrahiert. Die Ätherextrakte werden mit dem Filtrat vereinigt, das Lösungsmittelgemisch wird abdestilliert. Den Rückstand kristallisiert man aus Methanol um. Ausb. 8.35 g (78.7% d. Th.), Schmp. 130–140°. Das Präparat eignet sich für die Weiterverarbeitung. Zur Analyse wurde mehrfach aus Methanol umkristallisiert, wobei ein Schmp. von 138–140° erreicht wurde.

$C_{11}H_{18}Cl_2O_2$  (254.2) Ber. C 52.18 H 7.16 Gef. C 52.28 H 7.02

*6-Methyl-6-dichlormethyl-2-oxa-adamantan (V)*: 8.35 g *IV* werden mit 85 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Nach kurzer Zeit tritt Lösung unter Rotfärbung ein. Man läßt die Lösung 5 Stdn. bei Raumtemperatur stehen und gießt dann langsam in 300 ccm Eiswasser. Die Lösung trübt sich nach kurzer Zeit unter Abscheidung von Kristallen, die nach dem Kühlen im Eisbad abgesaugt und mit Wasser säurefrei gewaschen werden. Nach dem Trocknen löst man unter Zusatz von Tierkohle in siedendem Methanol, filtriert und bringt das Filtrat durch Zusatz von Wasser zur Kristallisation. Eine weitere Reinigung kann durch Sublimation bei 120°/14 Torr erfolgen. Ausb. 6.60 g (84.1% d. Th.), Schmp. 125–127° (im zugeschmolzenen Röhrchen). Farblose Kristalle von schwachem, angenehmem Geruch, die weder Permanganat in Eisessig noch Brom in Kohlenstofftetrachlorid entfärben.

$C_{11}H_{16}Cl_2O$  (235.2) Ber. C 56.18 H 6.86 Cl 30.15 Gef. C 56.15 H 6.86 Cl 29.51

*6.6-Dimethyl-2-oxa-adamantan (VI)*: 6 g Raney-Nickel in 150 ccm Methanol werden durch Schütteln in der Hydrierapparatur mit Wasserstoff gesättigt. Darauf gibt man eine Lösung von 6.00 g *V* in 100 ccm Methanol und eine Lösung von 2.2 g Natriumhydroxyd in 20 ccm Methanol hinzu und hydriert bei Raumtemperatur, bis die Wasserstoffaufnahme beendet ist (ca. 2½ Stdn.). Es werden 95% der theoretisch berechneten Menge aufgenommen. Die alkohol. Lösung wird vom Katalysator abfiltriert und mit 1*n* HCl neutralisiert. Darauf engt man i. Vak. zur Trockne ein und nimmt den Rückstand mit 100 ccm Äther auf. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat destilliert man den Äther ab. Der bräunlich gefärbte, etwas schmierige Rückstand wird bei 80° unter Normaldruck sublimiert. Man erhält 3.12 g (85.0% d. Th.) wachsartige, intensiv campherähnlich riechende, farblose Kristalle vom Schmp. 170–180° (im zugeschm. Röhrchen). Durch mehrfache Wiederholung der Sublimation erhält man Kristalle vom Schmp. 179–180° (im zugeschm. Röhrchen).

$C_{11}H_{18}O$  (166.3) Ber. C 79.46 H 10.91 Gef. C 78.88 H 10.89