

Hermann Stetter und Erich F. Schwartz

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

## Über Ringschlußreaktionen des Bicyclo[3.3.1]nonadiens-(2.6)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 6. Februar 1968)

■  
Ausgehend von Bicyclo[3.3.1]nonandion-(2.6) wird die Herstellung von Bicyclo[3.3.1]nonadien-(2.6) (**3**) beschrieben. Durch Addition von Quecksilberacetat an das Dien wurde das 2-Oxa-adamantan-Ringsystem (**4**) erhalten, das sich auch bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf dieses Dien bildet. Die Schwefeldichlorid-Addition führt zum Ringsystem des 2-Thia-adamantans (**8**).

■  
*Meerwein*<sup>2)</sup> versuchte die Herstellung von Bicyclo[3.3.1]nonadien-(2.6) (**3**), ausgehend von Bicyclo[3.3.1]nonandiol-(2.6) (**1**), durch Dehydratisierung mit Schwefelsäure. Es gelang hierbei nur die Abspaltung von 1 Mol Wasser unter Bildung von Bicyclo[3.3.1]nonen-(2)-ol-(6). Erst kürzlich<sup>3)</sup> konnte Bicyclo[3.3.1]nonadien-(2.6) erstmals als Nebenprodukt bei der Herstellung des Triasterans gaschromatographisch abgetrennt werden. Diese Methode erlaubt es nicht, größere Mengen dieses Kohlenwasserstoffs zu erhalten.

Wir konnten nun, ausgehend von dem leicht zugänglichen Bicyclo[3.3.1]nonandiol-(2.6) (**1**), Bicyclo[3.3.1]nonadien-(2.6) (**3**) in guten Ausbeuten darstellen.

Alle Versuche zur direkten Dehydratisierung des Diols **1** mißlingen. Auch die Pyrolyse von Estern des Diols ergab nur unbefriedigende Ergebnisse. Erfolg brachte erst die Dehydrobromierung der zugehörigen Dibrom-Verbindung **2**, die aus dem Diol mit 63proz. Bromwasserstoffsäure erhalten wurde. Die HBr-Abspaltung zu **3** gelang durch Erhitzen mit Äthyl-dicyclohexyl-amin<sup>4)</sup> auf 240–250° unter Druck.

Das Dien **3** konnte mit Quecksilberacetat glatt in 4.8-Bis-acetoxymercuri-2-oxaadamantan (**4**) übergeführt werden, das bei der Behandlung mit Kaliumjodid 4.8-Bis-jodmercuri-2-oxaadamantan (**5**) ergab. Durch Einwirkung von Jod auf **5** ent-

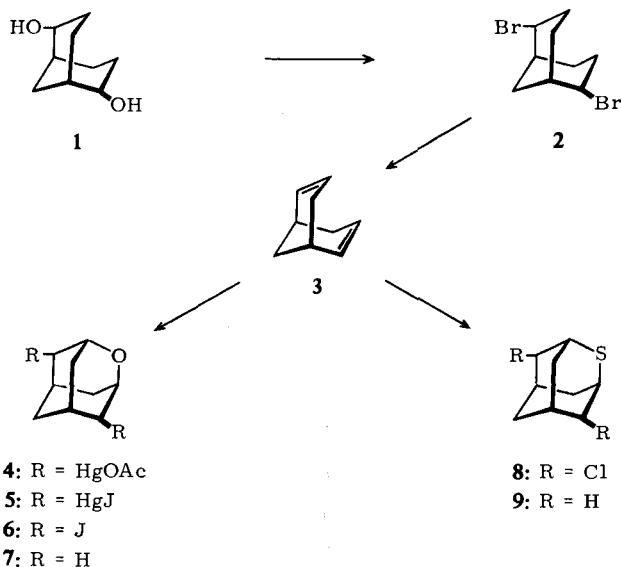
1) XXXIX. Mitteil.: H. Stetter und G. Thomas, Chem. Ber. 101, 1115 (1968).

2) H. Meerwein, J. prakt. Chem. 104, 161 (1922).

3) H. Musso und U. Biethan, Chem. Ber. 100, 119 (1967).

4) S. Hünig und M. Kiessel, Chem. Ber. 91, 388 (1958).

stand 4,8-Dijod-2-oxa-adamantan (6), aus dem durch katalytische Hydrierung 2-Oxa-adamantan (7) selbst entstand, das sich in allen Eigenschaften als identisch mit einer auf anderem Wege hergestellten<sup>5)</sup> Probe erwies.



In ähnlich glatter Weise ergab die Schwefeldichlorid-Addition an **3** 4,8-Dichlor-2-thia-adamantan (**8**). Der Austausch des Chlors gegen Wasserstoff zum 2-Thia-adamantan (**9**) gelang mit Lithiumalanat, das früher<sup>6)</sup> bereits zu analogen Reduktionen verwendet wurde. Auch die Identität von **9** konnte durch Vergleich mit einer auf anderem Wege<sup>7)</sup> erhaltenen Probe sichergestellt werden.

Interessant ist auch das Verhalten von **3** gegenüber Schwefelsäure. Das Dien wandelt sich hierbei in 2-Oxa-adamantan (**7**) um. Der hierbei zu erwartende Ring-schluß zum Hydroxy-noradamantan konnte nicht beobachtet werden.

Wir danken dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie* – für die gewährten Sachmittel.

## Beschreibung der Versuche

*Bicyclo[3.3.1]nonandiol-(2.6)* (**1**): Für die Reduktion des Diketons bewährte sich an Stelle der in l. c.<sup>2)</sup> angeführten Methode die folgende Arbeitsweise: In einen 2-l-Dreihalskolben mit Rührer und Soxhlet-Extraktor gibt man 1200 ccm absol. Tetrahydrofuran und 25 g *Lithiumalanat*. Nachdem man in den Extraktor 35 g *Bicyclo[3.3.1]nonandion-(2.6)*<sup>7)</sup> eingefüllt hat, erhitzt man unter Rühren und Rückfluß. Nach etwa 2 Stdn. ist das Diketon vollständig extrahiert, worauf man den Extraktor durch einen Rückflußkühler ersetzt und weitere 48 Stdn. unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Unter Kühlen zersetzt man überschüssiges

<sup>5)</sup> H. Stetter und P. Tacke, Chem. Ber. **96**, 694 (1963).

<sup>6)</sup> E. J. Corey und E. Block, J. org. Chemistry **31**, 1665 (1966).

<sup>7)</sup> H. Stetter, H. Held und A. Schulte-Oestrich, Chem. Ber. **95**, 1687 (1962).

Lithiumalanat durch gesättigte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung, erhitzt nun kurz zum Sieden und saugt die Hydroxide ab. Das Filtrat wird eingeengt und das Destillat dazu benutzt, die abfiltrierten Hydroxide heiß zu extrahieren. Dieser Vorgang wird zweimal wiederholt. Aus Essigester Ausb. 30–33 g (80–90%), Schmp. 219–220° (Lit.<sup>2)</sup>: 219°).

**2.6-Dibrom-bicyclo[3.3.1]nonan (2)**: Man erwärmt 50 g **1** und 150 ccm 63proz. Bromwasserstoffsäure unter Rühren 30 Stdn. auf 60–70°. Die dunkle Lösung wird im Eisbad mit verd. Natronlauge neutralisiert. Nach dem Extrahieren mit Äther wäscht man den Extrakt mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung sowie zweimal mit Wasser und trocknet ihn mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Der Rückstand wird i. Vak. fraktioniert. Man erhält 66 g (73 %) einer öligen Flüssigkeit, die sich nach längerem Stehenlassen ohne Luftabschluß braun färbt. Sdp.<sub>5</sub> 130–133°.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Br}_2$  (282.0) Ber. C 38.33 H 5.00 Br 56.67 Gef. C 38.51 H 5.12 Br 56.30

**Bicyclo[3.3.1]nonadien-(2.6) (3)**: In einem Bombenrohr erhitzt man 28.5 g (0.1 Mol) **2** und 63 g (0.3 Mol) Äthyl-dicyclohexyl-amin (gut durchgeschüttelt) 30 Stdn. auf 240–250°. Der Inhalt des Rohres wird dann in ein Becherglas übergeführt. Da das ausgeschiedene Hydrobromid oft sehr fest an der Glaswand haftet, läßt sich vielfach das Zerschneiden des Rohres in mehrere Stücke nicht vermeiden. Man saugt das entstandene Dien und überschüssiges Amin ab, mörsert das zurückbleibende Hydrobromid und extrahiert es gut mit Ligroin (40–70°). Der nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene flüssige Rückstand wird i. Vak. fraktioniert. Ausb. 10 g (83 %), Sdp.<sub>15</sub> 51–51.5°.

$\text{C}_9\text{H}_{12}$  (120.2) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 89.65 H 10.25

**Quecksilberacetat-Addition an 3**: Zu einer konz. wäßr. Lösung von 67 g Quecksilber(II)-acetat gibt man 10 g **3** und rührt 10 Tage bei Raumtemp. Ein Teil des entstehenden 4.8-Bis-acetoxymercuri-2-oxa-adamantans (**4**) fällt kristallin aus, insgesamt 25 g vom Schmp. 236° (Zers., im zugeschmolzenen Röhrchen). Da sich die Verbindung nicht durch Umkristallisieren reinigen ließ, wurde eine Probe des noch in Lösung befindlichen Anteils mit konz. wäßr.  $\text{NaCl}$ -Lösung versetzt. Hierbei fiel sofort 4.8-Bis-chlormercuri-2-oxa-adamantan aus. Es war nach gründlichem Waschen mit dest. Wasser und Trocknen analysenrein. Schmp. 265° (Zers., im zugeschmolzenen Röhrchen).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{Hg}_2\text{O}$  (608.4) Ber. C 17.77 H 1.99 Cl 11.65 Hg 65.96  
Gef. C 18.16 H 1.96 Cl 11.32 Hg 63.21

Für die Weiterverarbeitung erwies es sich als zweckmäßig, sowohl das noch im Filtrat vorhandene als auch das abfiltrierte **4** in 4.8-Bis-jodmercuri-2-oxa-adamantan (**5**) zu überführen. Hierzu wird das Filtrat mit verd. Natronlauge alkalisch gemacht, vom ausgefallenen  $\text{HgO}$  abgetrennt und unter Rühren mit einer konz., wäßr. Lösung von 35 g *KJ* versetzt. Es fällt sofort ein blaßgelber Niederschlag aus. Man rührt noch 1 Stde., läßt über Nacht stehen, nutsch ab und wäscht gut mit Wasser. Ausb. 36 g vom Schmp. 215° (Zers.). 25 g des abfiltrierten **4** werden feingepulvert in Wasser aufgeschlämmt. Unter Rühren fügt man eine konz. wäßr. Lösung von 15 g *KJ* zu. Nach 24 Stdn. kann das abgeschiedene **5** abfiltriert werden. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen 29.4 g. Gesamtausb. 65.4 g (98 %).

**4.8-Dijod-2-oxa-adamantan (6)**: Man gibt eine Lösung von 33 g *Jod* in 400 ccm Chloroform zu 45 g **5** und erhitzt 72 Stdn. unter Rühren und Rückfluß. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen  $\text{HgJ}_2$  engt man zur Trockne ein und kristallisiert aus n-Propanol um. Eine weitere Reinigung kann durch Sublimation bei 5 Torr erfolgen. Die Kristalle verfärben sich an der Luft. Ausb. 16 g (64%), Schmp. 137–139° (im zugeschmolzenen Röhrchen unter Zers.).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{J}_2\text{O}$  (390.0) Ber. C 27.72 H 3.10 J 65.09 O 4.10  
Gef. C 27.70 H 3.15 J 65.09 O 4.06

*2-Oxa-adamantan (7)*

a) 1.4 g **6** werden in 150 ccm Methanol unter Zusatz von 1 g Raney-Nickel bis zur Aufnahme der ber. *Wasserstoff*-Menge hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand bei 95°/12 Torr sublimiert. Aus Methanol Ausb. 280 mg (56%), Schmp. 231–233° (im zugeschmolzenen Röhrchen) (Lit.<sup>5)</sup>: Schmp. 232.5°. Das IR-Spektrum stimmt überein mit dem einer früher<sup>5)</sup> hergestellten Probe, keine Schmp.-Depression.

b) Zu 50 ccm auf –10 bis –15° gekühlter 98proz. *Schwefelsäure* läßt man unter Rühren 3 g **3** tropfen, wobei sich die Lösung dunkel färbt. Nach einer Stde. läßt man auf Raumtemp. erwärmen und verdünnt nach einer weiteren Stde. unter Kühlung mit Wasser im Verhältnis 1:1. Nach Neutralisieren mit Natronlauge unter Kühlung extrahiert man mit Äther, wäscht den Auszug mit NaHCO<sub>3</sub>, dann mit Wasser und trocknet. Nach Abdestillieren des Äthers kann **7** aus dem öligen Rückstand bei 90°/12 Torr heraussublimiert werden. Aus Äthanol 900 mg (26%), Schmp. 232° (im zugeschmolzenen Röhrchen). Die Identifizierung erfolgte wie oben.

*4.8-Dichlor-2-thia-adamantan (8)*: Zur Lösung von 5.5 g **3** in 100 ccm absol. Methylenchlorid läßt man bei –55 bis –60° unter Rühren 4.8 g SCl<sub>2</sub> in 50 ccm absol. Methylenchlorid zutropfen. Nach 4 Stdn. läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmen, rührt weitere 2 Stdn., wäscht mit 100 ccm verd. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung, dann mit Wasser, trocknet mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und destilliert das Methylenchlorid ab. Aus dem dunklen, festen Rückstand läßt sich **8** bei 140–150°/5 Torr heraussublimieren. Die farblose kristalline Substanz riecht stechend. Zur Analyse wurde noch zweimal sublimiert und aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 5.0 g (50%), Schmp. 142° (im zugeschmolzenen Röhrchen).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>S (223.3) Ber. C 48.42 H 5.42 Cl 31.76 S 14.37

Gef. C 48.41 H 5.50 Cl 31.71 S 14.29

*2-Thia-adamantan (9)*: Unter Rühren tropft man zu einer Lösung von 1.5 g *Lithiumalanat* in 200 ccm absol. Dioxan innerhalb von 15 Min. eine Lösung von 4.5 g **8** in 25 ccm absol. Dioxan, erhitzt 90 Min. unter Rückfluß und zersetzt dann überschüssiges Lithiumalanat mit gesätt. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung unter Eiskühlung. Die Hydroxide werden abgesaugt, zweimal mit Dioxan extrahiert und die vereinigten Filtrate eingeengt. Der Rückstand wird bei 90°/12 Torr sublimiert. Nach Umkristallisieren aus Essigester und erneuter Sublimation erhält man 2.0 g (63%) vom Schmp. 306–307° (im zugeschmolzenen Röhrchen). Das IR-Spektrum stimmte in allen Einzelheiten mit dem einer auf anderem Wege<sup>7)</sup> hergestellten Probe überein.

[49/68]