

## Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur, 37. Mitt.<sup>1</sup>:

Eine neue Methode zur Herstellung von Hydroxyketonen und Diketonen sowie ihre Anwendung auf die Synthese des 2,4-Dioxa-adamantan-Ringsystems\*

Von

**Hermann Stetter und Reiner Hesse**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 18. Januar 1967)

Es wird eine neue Methode zur Herstellung von Hydroxyketonen und Diketonen beschrieben, die im ersten Schritt der Reaktionsfolge die Umsetzung von Hydroxycarbonsäureestern mit Phenylsulfonalkylmagnesiumbromid zu  $\alpha$ -Sulfonylketonen erfordert. Diese werden dann im zweiten Schritt mit Al-Amalgam zu den Hydroxyketonen oder den Halbketalen der Diketone entschweifelt. Mit Hilfe dieser Reaktionsfolge gelang auch, ausgehend von 3,5-Dihydroxy-phenylessigsäureester, die Synthese des bisher noch unbekanntem Ringsystems des 2,4-Dioxa-adamantans.

Während die Herstellung von Ketonen ausgehend von Carbonsäuren über die Stufe des Säurechlorids mit Zink- oder Cadmium-organischen Verbindungen keine Schwierigkeiten bereitet, läßt sich die gleiche Methode nicht auf die Herstellung von Hydroxyketonen oder Diketonen aus den entsprechenden Hydroxycarbonsäuren und Ketocarbonsäuren anwenden.

Wir konnten in dieser Arbeit feststellen, daß sich mit Hilfe der von *Field* und Mitarbeitern<sup>2</sup> beschriebenen Methode die Ester der Hydroxycarbonsäuren und der katalysierten Ketocarbonsäuren durch Umsetzung

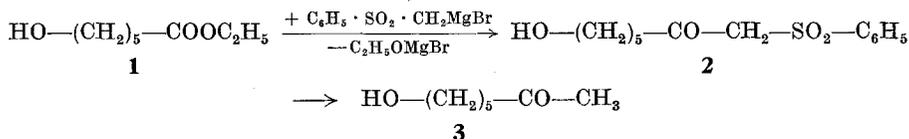
\* Herrn Prof. Dr. habil. *Friedrich Asinger* zum 60. Geburtstag in freundschaftlicher Verbundenheit zugeeignet

<sup>1</sup> 36. Mitt.: *H. Stetter, J. Gärtner* und *P. Tacke*, Chem. Ber. **99**, 1435 (1966).

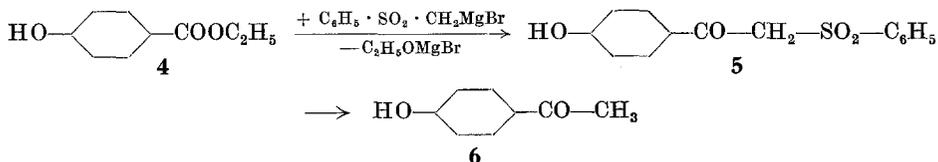
<sup>2</sup> *L. Field, J. E. Lawson* und *J. W. McFarland*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4389 (1956).

mit Phenylsulfon-alkylmagnesiumbromid direkt in die entsprechenden  $\alpha$ -Sulfonylketone überführen lassen. Die so erhaltenen  $\alpha$ -Sulfonylketone können mit Aluminiumamalgam entsprechend den für Ketosulfoxide von Corey und Chaykovsky<sup>3</sup> angegebenen Bedingungen zu Hydroxyketonen und den katalysierten Diketonen desulfuriert werden.

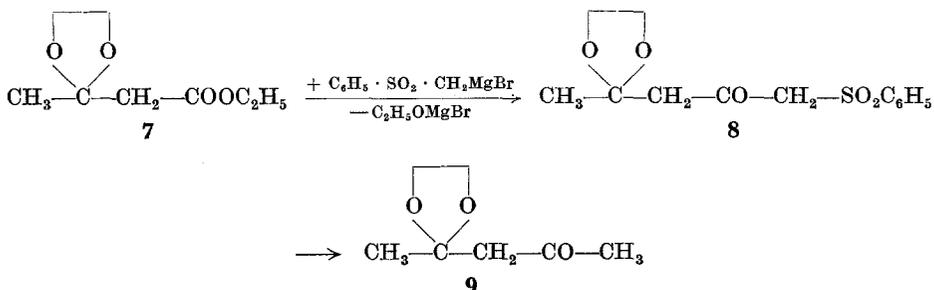
Als Beispiel für die Herstellung von Hydroxyketonen auf diesem Wege wurde, ausgehend von  $\varepsilon$ -Hydroxy-capronsäure-äthylester (1), über die Stufe des 1-Phenylsulfon-7-hydroxy-heptanon-(2) (2) das 7-Hydroxy-heptanon-(2) (3) gewonnen.



Auch die Herstellung von 4-Hydroxy-1-acetyl-cyclohexan (6) aus 4-Hydroxy-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester (4) über die Stufe des 1-Phenylsulfon-2-oxo-(4-hydroxy-cyclohexyl)-äthans (5) gelang mit guter Gesamtausbeute.

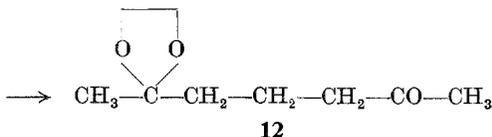
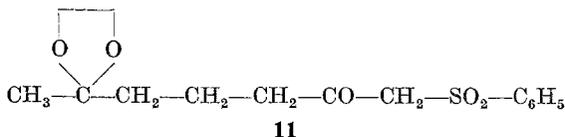
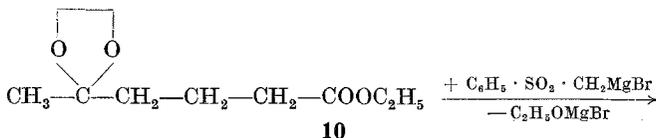


Zu Diketonen führt die Anwendung dieser Methode auf katalysierte Ketocarbonsäureester, wie das Beispiel der Herstellung von Acetylaceton aus Acetessigsäureäthylester zeigt. Nach Überführung in das Äthylenketal 7 wurde durch Reaktion mit Phenylsulfon-methylmagnesiumbromid 1-Phenylsulfon-pentandion-(2,4)-äthylenketal-(4) (8) erhalten, dessen Desulfurierung das Halbketal des Acetylacetons (9) ergab.



<sup>3</sup> E. J. Corey und M. Chaykovsky, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1639 (1964).

Die Übertragung dieser Reaktionsfolge auf das Äthylenketal des  $\delta$ -Ketocapronsäureäthylesters (**10**) ergab über die Stufe des 1-Phenylsulfonheptandion-(2,6)-äthylenketal-(6) (**11**) das Halbketal des Heptandions-(2,6) (**12**).



Diese Reaktionsfolge eröffnete die Möglichkeit zur Synthese des 2,4-Dioxa-adamantan-Ringsystems, das als einziges Ringsystem in der Reihe: 2-Oxa-adamantan<sup>4</sup>, 2,4-Dioxa-adamantan, 2,6-Dioxa-adamantan<sup>5</sup>, 2,4,6-Trioxa-adamantan<sup>6</sup>, 2,4,9-Trioxa-adamantan<sup>7</sup> und 2,4,10-Trioxa-adamantan<sup>8</sup> noch nicht bekannt ist.

Ausgangsmaterial dieser Synthese war 3,5-Dihydroxyphenyl-essigsäureäthylester (**13**), der durch Selbstkondensation von Acetondicarbonsäureester leicht zugänglich ist<sup>9</sup>. Die Einwirkung von Phenylsulfonmethylmagnesiumbromid auf diesen Ester führte in glatter Reaktion zu 1-Phenylsulfon-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-propanon-(2) (**14**). Auch die Entschwefelung zu 3,5-Dihydroxyphenyl-aceton (**15**) bereitete keine Schwierigkeiten. **15** wurde im dritten Schritt der Reaktionsfolge mit Äthylen glykol katalysiert. Nach *Zymalkowski* und *Strippel*<sup>10</sup> ist der Anteil an der *cis*-Form bei der Hydrierung von 1,3-Dihydroxy-benzolen besonders hoch,

<sup>4</sup> H. Stetter und J. Mayer, Chem. Ber. **92**, 2664 (1959); H. Stetter und P. Tacke, Chem. Ber. **96**, 694 (1963).

<sup>5</sup> H. Stetter und H. J. Meissner, Tetrahedron Letters **1966**, 4599.

<sup>6</sup> H. Stetter und S. Vestner, Chem. Ber. **97**, 169 (1964).

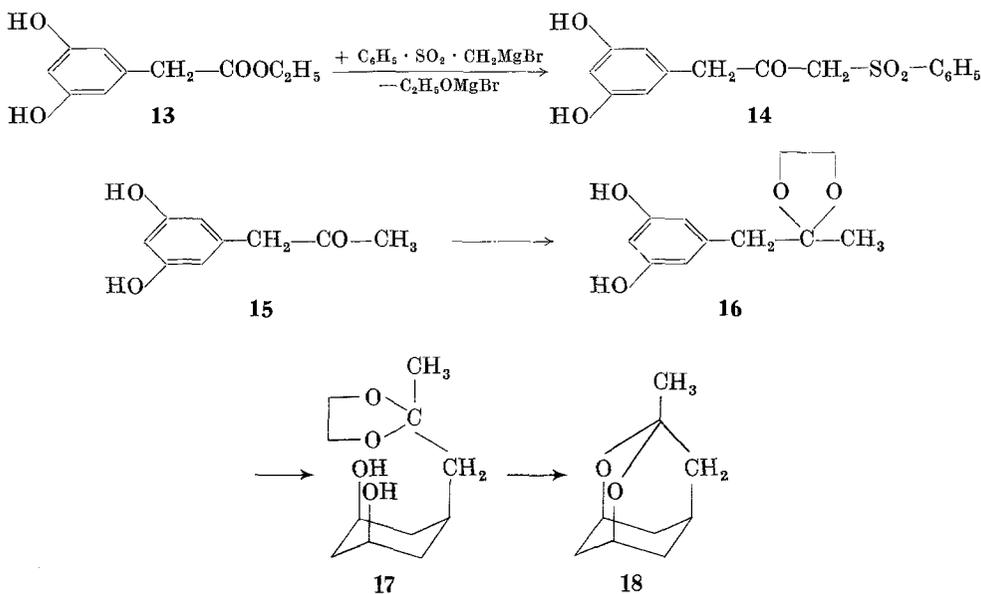
<sup>7</sup> H. Stetter und M. Dohr, Chem. Ber. **86**, 589 (1953); H. Stetter und H. Stark, Chem. Ber. **92**, 732 (1959).

<sup>8</sup> H. Stetter und K. H. Steinacker, Chem. Ber. **86**, 790 (1953); **87**, 205 (1954).

<sup>9</sup> W. Theilacker und W. Schmid, Ann. Chem. **570**, 27 (1950).

<sup>10</sup> F. Zymalkowski und H. Strippel, Arch. Pharm. **298**, 604 (1965).

wenn man als Katalysator platinierteres Rhodium nach *Nishimura* verwendet. Da im vorliegenden Falle nur die *cis*-Form den gewünschten Ring-schluß ergeben kann, wurde 3,5-Dihydroxyphenyl-aceton-äthylenketal (**16**) unter Anwendung dieses Katalysators katalytisch hydriert. Das 3,5-Dihydroxy-cyclohexyl-aceton-äthylenketal (**17**) wurde ohne vorherige Isolierung der Hydrolyse unterworfen, wobei eine einheitliche, stark campherartig riechende Flüssigkeit erhalten wurde, deren Analyse und Spektren das Vorliegen von 3-Methyl-2,4-dioxa-adamantan (**18**) bestätigte. Der Siedepunkt ( $204^\circ$ ) liegt in der gleichen Größenordnung, wie der des 1-Methyl-2-oxa-adamantans<sup>1</sup> ( $199-200^\circ$ ).



Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie, für die zur Verfügung gestellten Sachmittel.

### Beschreibung der Versuche

*Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung von Hydroxy-carbonsäureestern bzw. katalysierten Ketocarbonsäureestern mit Phenylsulfon-methylmagnesiumbromid*

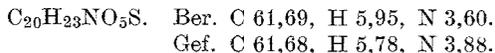
12,1 g (0,5 gAt) Mg werden mit 54,5 g (0,5 Mol) Äthylbromid grignardiert. Auf den Rückflußkühler setzt man dann eine Destillationsbrücke, nachdem man zuvor das Kühlwasser abgelassen hat. Zur äther. Lösung der Grignard-Verbindung tropft man 250 cm<sup>3</sup> absol. Tetrahydrofuran (*THF*) und darauf eine Lösung von 102 g (0,65 Mol) Methylphenylsulfon in 750 cm<sup>3</sup> absol. *THF*. Durch die Reaktionswärme destilliert der größte Teil des Äthers ab oder wird

durch das sich entwickelnde Äthan mitgerissen. Nach Beendigung der Zugabe erwärmt man vorsichtig auf dem Wasserbad, bis das Thermometer in der Destillationsbrücke  $55^{\circ}$  zeigt, worauf man das Kühlwasser wieder einläßt. Die Destillationsbrücke wird durch ein Trockenrohr ersetzt und das Reaktionsgemisch noch 5 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten resultiert eine klare, schwach bräunlich gefärbte Lösung, in die man den Ester, gelöst in der fünffachen Menge *THF*, bei Raumtemp. unter kräftigem Rühren zutropft. Das Molverhältnis wird so gewählt, daß pro Mol Esterfunktion 2 Mol der Sulfon-Grignard-Verbindung und pro Mol freier Hydroxylfunktion noch 1 Mol der Grignard-Verbindung eingesetzt wird. Außerdem empfiehlt sich ein 25proz. Überschuß. Das Reaktionsgemisch wird nach Zugabe des Esters noch eine Stde. bei Raumtemp. gerührt und dann auf dem Wasserbad 15 Stdn. unter schwachem Rückfluß erwärmt. Nach dem Abdestillieren des *THF* i. Vak. wird der Rückstand unter Kühlung mit einem Eisbad mit  $1000\text{ cm}^3$   $\text{CHCl}_3$  versetzt und mit 10proz. Schwefelsäure vorsichtig hydrolysiert. Der Chloroformextrakt wird von der sauren wäßrigen Schicht abgetrennt und mit  $200\text{ cm}^3$  Wasser gewaschen. Darauf extrahiert man die  $\text{CHCl}_3$ -Lösung so schnell wie möglich 4mal mit 3proz.  $\text{NaOH}$  (ca.  $1000\text{ cm}^3$  pro 0,1 Mol eingesetzten Esters). Die alkalischen Extrakte werden sofort nach der Abtrennung mit etwa der stöchiometrischen Menge 25proz. Schwefelsäure angesäuert, wobei die Sulfonketone kristallin oder als Öl ausfallen. Im letzteren Falle wird in  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen, die  $\text{CHCl}_3$ -Lösung mit Magnesiumsulfat getrocknet und das  $\text{CHCl}_3$  abdestilliert.

Werden ketalisierte Ketocarbonsäureester in die Reaktion eingesetzt, so wird die Hydrolyse mit konz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung anstatt mit verd. Schwefelsäure durchgeführt. Ebenso wird in diesen Fällen das Sulfoketon aus dem Alkaliextrakt durch Zugabe von (festem)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  unter kräftigem Rühren ausgefällt.

*1-Phenylsulfon-7-hydroxy-heptanon-(2) (2)*: 24,8 g  $\epsilon$ -Hydroxy-capronsäureäthylester (1) werden entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit ca. 0,62 Mol Phenylsulfon-methylmagnesiumbromid zur Reaktion gebracht. Es werden 42 g (ca. 100% d. Th.) eines bräunlichen Öles (2) erhalten, das ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet werden kann.

Zur Charakterisierung wurde 1 g des Rohproduktes in  $100\text{ cm}^3$  Benzol gelöst;  $50\text{ cm}^3$  des Lösungsmittels wurden abdestilliert und der Rest mit 0,5 g Phenylisocyanat versetzt. Das Gemisch wurde gut verschlossen über Nacht stehengelassen. Nach dem Abdestillieren des Benzols wurde Petroläther (*PÄ*) zugegeben und das rohe *Phenylurethan* des 1-Phenylsulfon-7-hydroxy-heptanons-(2) abgesaugt. Man wäscht mit *PÄ* und kristallisiert aus  $\text{CHCl}_3/\text{PÄ}$  und aus Methanol/Wasser um. Es wurden 1,0 g (70% d. Th.) des *Urethans* vom Schmp.  $85-86^{\circ}$  erhalten.



*7-Hydroxy-heptanon-(2) (3)*: 30 g des rohen 1-Phenylsulfon-7-hydroxy-heptanons-(2) (2) werden in  $1200\text{ cm}^3$  *THF* gelöst, dem man 10% Wasser zugesetzt hat. Nach Zugabe von 30 g Aluminiumamalgam<sup>3</sup> wird das Gemisch kräftig gerührt, wobei man durch Heizen (Wasserbad) und notfalls durch Kühlen mit einem Eisbad für ein gleichmäßiges Sieden sorgt. Nach ca. 75 Min. läßt man erkalten, saugt den Niederschlag ab und extrahiert ihn mehrfach mit Äther. Die vereinigten Extrakte werden durch Destillation über eine 30 cm-Vigreux-Kolonnen weitgehend vom Lösungsmittel befreit. Der Rück-

stand wird in Äther aufgenommen, noch vorhandenes Wasser abgetrennt und die äther. Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Äthers wird der Rückstand i. Vak. destilliert. Nach erneuter Fraktionierung erhält man 12 g (83% d. Th.) vom Sdp.<sub>10</sub> 121—124° (Lit.<sup>11</sup> 119—121°/9 Torr).

Zur Identifizierung wurde das *Semicarbazon* hergestellt, dessen Schmp. von 144° mit dem Literatur-Schmp. übereinstimmt.

*1-Phenylsulfon-2-oxo-2-(4-hydroxy-cyclohexyl)-äthan* (**5**): 17,6 g 4-Hydroxy-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester (**4**) werden mit ca. 0,51 Mol Phenylsulfon-methylmagnesiumbromid, wie bei **2** beschrieben wurde, umgesetzt und aufgearbeitet. Nach dem Abdestillieren des CHCl<sub>3</sub> vom alkalilöslichen Anteil und einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser erhält man 25,6 g (89% d. Th.) farblose Kristalle, die nach mehrfachem Umkristallisieren im analysenreiner Form erhalten werden. Schmp. 117—126°. Wahrscheinlich handelt es sich hier um ein Gemisch der *cis*—*trans*-Isomeren von **5**.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>S. Ber. C 59,56, H 6,43. Gef. C 59,84, H 6,55.

*4-Hydroxy-1-acetyl-cyclohexan* (**6**): 22,3 g rohes **5**, gelöst in 1000 ml 90proz. THF, werden mit 22 g Aluminiumamalgam, wie bei **3** beschrieben wurde, zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Die Reinigung erfolgte durch zweimalige Fraktionierung i. Vak. Ausb. 8,5 g **6** (76% d. Th.), Sdp.<sub>3</sub> 107°.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 67,57, H 9,93. Gef. 67,78, H 10,38.

*1-Phenylsulfon-pentandion-(2,4)-äthylenketal-(4)* (**8**): 0,2 Mol Phenylsulfon-methylmagnesiumbromid werden mit 12,8 g Acetessigsäureäthylester-äthylenketal (**7**)<sup>12</sup>, wie bei **2** beschrieben wurde, zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Man erhält 14,5 g (65% d. Th.) eines öligen Rohproduktes, das sich für die Weiterverarbeitung eignet. Die weitere Reinigung kann durch Destillation im Hochvak. erfolgen. Bei 180°/0,02 Torr geht ein schwach gelbes Öl unter geringer Zersetzung über. Das Destillat läßt sich aus Methanol/Wasser umkristallisieren. Schmp. 46,5—47,5°.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>S. Ber. C 54,93, H 5,67. Gef. C 55,03, H 5,67.

*1-Phenylsulfon-pentandion-(2,4)*: 1,4 g **8** werden in 20 cm<sup>3</sup> Äthanol gelöst. Zu der Lösung gibt man soviel Wasser hinzu, daß eine leichte Trübung entsteht. Nach Zugabe von einigen Tropfen verd. Schwefelsäure rührt man 90 Min. bei Raumtemp. Nach dem Abdestillieren des Äthanol auf dem Wasserbad wird der Rückstand im Eisbad gekühlt, worauf beim Anreiben das Diketon auskristallisiert. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen kristallisiert man aus Benzol/P $\bar{A}$  um. Nach erneutem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser erhält man 0,95 g (79% d. Th.) farblose Kristalle, Schmp. 100,5°.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S. Ber. C 55,00, H 5,04. Gef. C 55,10, H 5,04.

*Monoäthylenketal des Acetylacetons* (**9**): 27 g **8** werden in 500 cm<sup>3</sup> 90proz. THF mit 40,5 g Aluminiumamalgam, wie bei **3** beschrieben wurde, zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Ausb. 7,0 g (51% d. Th.), Sdp.<sub>13</sub> 83—85° vgl.<sup>13</sup>. Zur Identifizierung wurde das Ketal zum Acetylaceton verseift, das in der üblichen Weise charakterisiert wurde.

<sup>11</sup> A. Franke, Mh. Chem. **69**, 201 (1936).

<sup>12</sup> E. J. Salmi, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1803 (1938).

<sup>13</sup> P. C. Dutta, P. K. Dutta und K. N. S. Sastry, J. Indian Chem. Soc. **85**, 3884 (1963).

*1-Phenylsulfon-heptandion-(2,6)-äthylenketal-(6)* (**11**): 0,2 Mol Phenylsulfon-methylmagnesiumbromid werden mit  $\delta$ -Ketocaprönsäureäthylester-äthylenketal (**10**)<sup>14</sup>, wie bei **2** beschrieben wurde, zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Ausb.: 15,2 g (67% d. Th.) eines öligen Rohproduktes, das für die Weiterverarbeitung geeignet ist. Aus Methanol/Wasser erhält man es im Eisbad kristallin. Zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol gibt analysenreines Material vom Schmp. 43°.

$C_{15}H_{20}O_5S$ . Ber. C 57,68, H 6,46. Gef. C 57,54, H 6,33.

*1-Phenylsulfon-heptandion-(2,6)*: 1 g **11** werden in 40 cm<sup>3</sup> verd. Äthanol gelöst und nach Zugabe von einigen Tropfen verd. Schwefelsäure kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten und Kühlen mit Eis fällt ein farbloser Niederschlag aus, der abgesaugt und aus Äthanol, dann mehrmals aus Methanol umkristallisiert wird. Ausb. 0,7 g **11** (81% d. Th.), Schmp. 80°.

$C_{13}H_{16}O_4S$ . Ber. C 58,20, H 6,01. Gef. C 57,94, H 6,15.

*Heptandion-(2,6)-äthylenketal-(2)* (**12**): 46,8 g **11** werden in 1500 cm<sup>3</sup> 90proz. THF mit 40,5 g Aluminiumamalgam, wie bei **3** beschrieben, zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Ausb. 13,6 g (79% d. Th.), Sdp.<sub>2</sub> 92—94°; Lit.<sup>15</sup>: 94°/2 Torr. Brechungsindex und *2,4-Dinitrophenylhydrazon* stimmten mit den Angaben der Literatur überein.

*1-Phenylsulfon-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-propanon-(2)* (**14**): Wie in der allgemeinen Vorschrift beschrieben, wird eine Lösung von 0,31 Mol Phenylsulfon-methylmagnesiumbromid in 1000 cm<sup>3</sup> THF hergestellt. Nachdem in der Apparatur die Luft durch trock. N<sub>2</sub> verdrängt ist, wird eine Lösung von 12 g 3,5-Dihydroxy-phenylessigsäureäthylester<sup>9</sup> in 200 cm<sup>3</sup> absol. THF zugetropft, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird unter schwachem Rückfluß noch 19 Stdn. gerührt. Darauf destilliert man das THF unter N<sub>2</sub> im Wasserstrahlvak. ab. Die Aufarbeitung erfolgt, wie in der allgemeinen Vorschrift beschrieben wurde. Nach dem Ansäuern des alkalischen Extraktes fällt ein braunes Öl aus, das bald erstarrt. Durch Absaugen und Trocknen erhält man 16 g (86% d. Th.) Rohprodukt. Zur Reinigung kocht man in Methanol unter Zusatz von Tierkohle. Nach dem Abdestillieren des Methanols wird der Rückstand aus Essigester/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert. Schmp. 161°.

$C_{15}H_{14}O_5S$ . Ber. C 58,82, H 4,61. Gef. C 59,01, H 4,64.

*3,5-Dihydroxyphenyl-aceton* (**15**): 34 g **14** werden in 1500 cm<sup>3</sup> 90proz. THF mit 35 g Aluminiumamalgam, wie bei **3** beschrieben wurde, zur Reaktion gebracht. Der Rückstand wird nach dem Erkalten abfiltriert und im Soxhlet mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert. Die Lösungsmittel werden aus dem Extrakt und aus dem Filtrat durch Abdestillieren entfernt. Der dabei erhaltene Rückstand wird in CHCl<sub>3</sub> aufgenommen und mit wenig NaHCO<sub>3</sub> gewaschen. Die anfallenden wäßrigen Schichten werden nochmals gründlich mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert. Die vereinigten CHCl<sub>3</sub>-Lösungen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des CHCl<sub>3</sub> fraktioniert man den Rückstand im Hochvak. Ausb. 14 g (76% d. Th.), Sdp.<sub>0,05</sub> 185—187°.

$C_9H_{10}O_3$ . Ber. C 65,05, H 6,07. Gef. C 64,63, H 5,85.

<sup>14</sup> Herstellung nach N. F. Albertson, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2594 (1950).

<sup>15</sup> C. Feugas, Bull. Soc. Chim. France **1963**, 2568.

*3,5-Dihydroxyphenyl-aceton-äthylenketal* (**16**): 21 g **15** werden in 160 cm<sup>3</sup> *n*-Hexanol unter Zusatz von 10 g Äthylenglykol und einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure gelöst. Man setzt einen Destillationsaufsatz auf und schließt die Kapillare über ein einfaches Bunsenventil an eine Stickstoffleitung an. Das Reaktionsgemisch wird in einem Bad von 120° erwärmt. Mittels eines Vakuumreduzierventils wird soviel Vak. angelegt, daß ein Teil des *n*-Hexanols sehr langsam abdestilliert. Nach 2 Stdn. wird die Reaktion abgebrochen. Man läßt erkalten und setzt einige Tropfen wäßr. NH<sub>3</sub> zu. Das Gemisch wird nach Zugabe von weiteren 100 cm<sup>3</sup> *n*-Hexanol mit wenig ammoniakhaltigem Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des *n*-Hexanols wird der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 21 g (79% d. Th.), Schmp. 119°.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 62,84, H 6,71. Gef. C 63,02, H 6,73.

*3-Methyl-2,4-dioxa-adamantan* (**18**): 21 g **16**, gelöst in 100 cm<sup>3</sup> reinstem Eisessig, werden in einem Hydrierautoklaven mit 1 g Rhodiumoxid—Platinoxid-Katalysator nach *Nishimura*<sup>16</sup>, der vorher in 100 cm<sup>3</sup> Eisessig 10 Min. auf der Schüttelmaschine hydriert worden war, versetzt (Zugabe der gesamten Katalysatorsuspension in Eisessig). Man hydriert 30 Min. bei 30° und 150 atü. Der Katalysator wird dann abfiltriert und der Eisessig im Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird mit 25 cm<sup>3</sup> 5proz. Schwefelsäure versetzt und 2 Stdn. stengelassen. Nach Zugabe von 100 cm<sup>3</sup> Äther trennt man die wäßrige Schicht ab und wäscht die Ätherlösung mit verd. NaOH und mit Wasser. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat destilliert man den Äther ab und unterwirft den Rückstand einer Fraktionierung unter Normaldruck. Das 3-Methyl-2,4-dioxa-adamantan (**18**) geht als farblose Flüssigkeit bei 203—205° über. Ausb. 3,3 g (21% d. Th.). Das so gewonnene Material zeigt im IR-Spektrum noch eine schwache Carbonylbande (Verunreinigung). Da eine weitere Reinigung durch Destillation oder Chromatographie erfolglos blieb, wurde folgender Weg gewählt: 1,3 g werden in 12 cm<sup>3</sup> absol. Äthanol und 1,2 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit 0,6 g Girards Reagens P<sup>17</sup> versetzt. Das Gemisch wird eine Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch in 100 cm<sup>3</sup> Eiswasser, das 0,72 g NaOH enthält, eingegossen. Die wäßrige Lösung wird 3mal mit je 25 cm<sup>3</sup> Äther ausgeschüttelt. Die äther. Extrakte werden mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers chromatographiert man den Rückstand über Aluminiumoxid und eluiert mit *n*-Pentan. Nach dem Abdestillieren des Pentans fraktioniert man den Rückstand; Sdp. 204°. Die Verbindung zeigt einen erfrischenden, campherartigen Geruch.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 70,10, H 9,15. Gef. C 70,09, H 9,23.

<sup>16</sup> *S. Nishimura*, Bull. Chem. Soc. Japan. **34**, 1544 (1961).

<sup>17</sup> *A. Girard* und *G. Sandulesco*, Helv. chim. acta **19**, 1095 (1936).