

SYNTHESE DES 2.4.6-TRIOXA-ADAMANTAN-RINGSYSTEMS

Hermann Stetter und Siegfried Vestner

Institut für Organische Chemie der

Technischen Hochschule Aachen

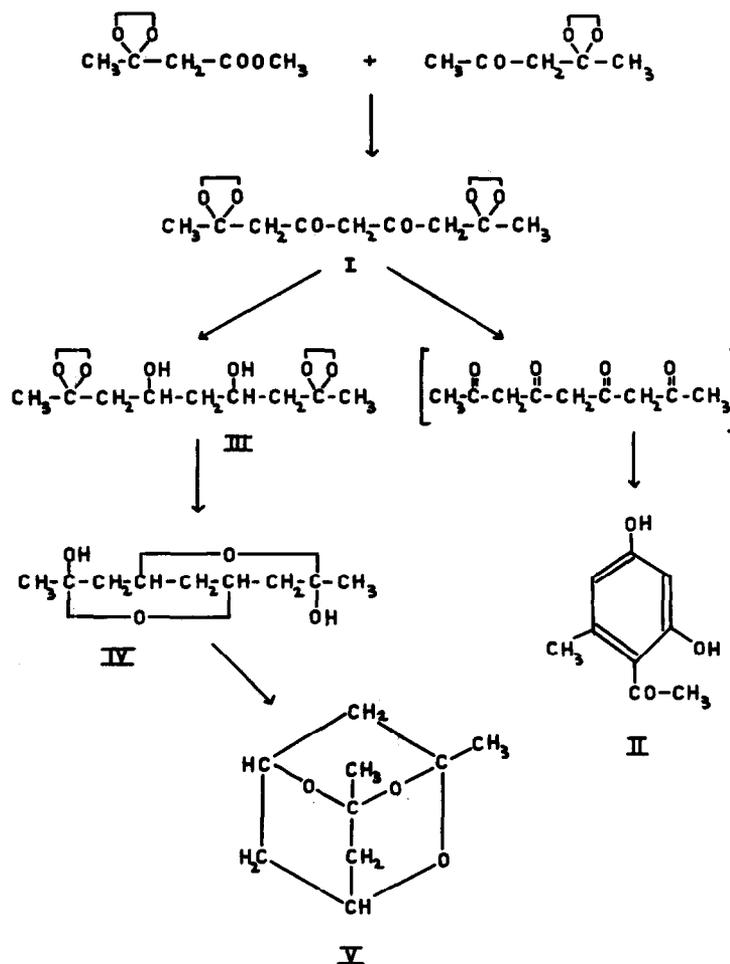
(Received 6 August 1963)

Von den 3 möglichen Trioxa-adamantan-Ringsystemen waren früher von uns das 2.4.9-Trioxa-adamantan-¹⁾ und das 2.4.10-Trioxa-adamantan-Ringsystem²⁾ durch Synthese erhalten worden. Das bisher noch unbekannte 2.4.6-Trioxa-adamantan-Ringsystem wurde nunmehr auf folgendem Wege dargestellt.

Aus dem Äthylenketal des Acetessigsäuremethylesters und dem Monoäthylenketal des Acetylacetons wurde durch Claisen-Kondensation das Diketal des Nonantetraons-(2.4.6.8)(I) in 36proz. Ausbeute erhalten. Bei dem Versuch der Ketalsspaltung konnten wir an Stelle des freien Tetraketons 3.5-Dihydroxy-2-methylacetophenon (II)(77% d.Theorie) isolieren, das sich aus dem primär entstandenen Tetraketon durch intramolekulare Aldolkondensation und Wasserabspaltung gebildet hat. Durch katalytische Hydrierung mit Raney-Nickel als Katalysator wurde I zum Diketal des 4.6-Dihydroxy-nonandions-(2.8)(III) reduziert (Ausbeute: 87% d.Theorie). Mit verdünnten Mineralsäuren erhielten wir aus III wie erwartet an Stelle des freien 4.6-Dihydroxy-nonandions-(2.8) durch intramolekulare Wasserabspaltung aus der Dicyclohalbketalform IV 3.5-Dimethyl-2.4.6-

1) H. Stetter u. M. Dohr, Chem. Ber. 86, 589(1953); H. Stetter u. H. Stark, Chem. Ber. 92, 732(1959).

2) H. Stetter u. K. H. Steinacker, Chem. Ber. 86, 790(1953); 87, 205(1954).



trioxa-adamantan(V) in Form von flüchtigen, campherähnlich riechenden Kristallen vom Schmelzpunkt 67° (Ausbeute: 72% d. Theorie).