

SYNTHESE DES 2,6-DIOXA-ADAMANTANS

Hermann Stetter und Hans-Jürgen Meissner

Institut für Organische Chemie der

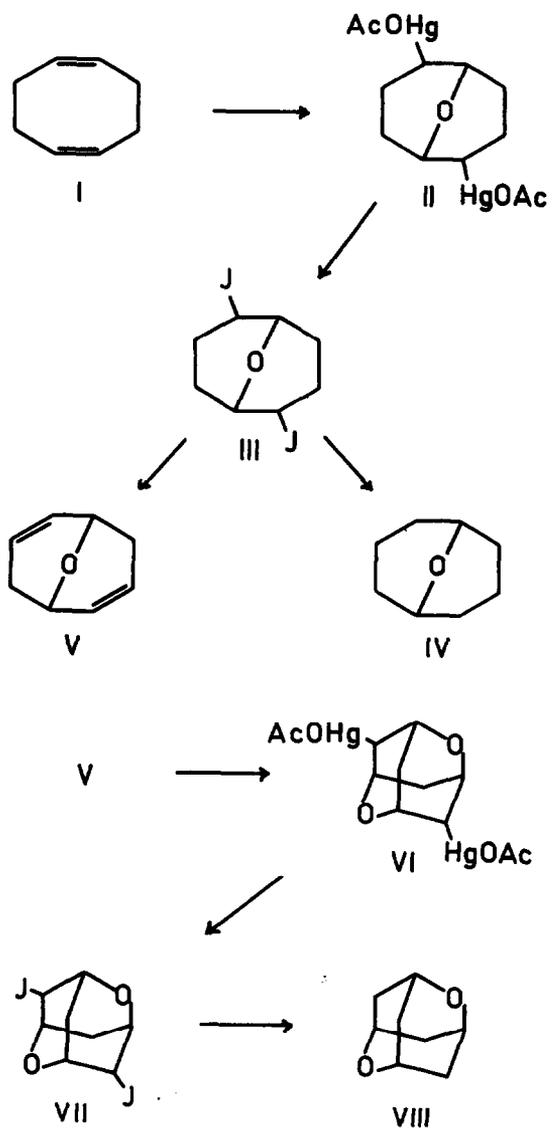
Technischen Hochschule Aachen

(Received 19 July 1966)

Die Umsetzung von Cyclooctadien-1,5 (I) mit einer wässrigen Quecksilberacetat-Lösung bei 20°C ergibt die kristalline Quecksilberverbindung II (Schmp. 210-211°). Behandelt man II mit Jod, so erhält man unter Abspaltung der Quecksilberacetatreste die kristalline Dijodverbindung III (Schmp.159-160°), die leicht katalytisch zum 9-Oxa-bicyclo[3.3.] -nonan (IV) (Schmp.52-52,5°) hydriert wird. IV wurde bereits auf anderem Wege dargestellt.(1)

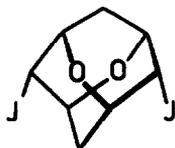
Die Dehydrojodierung von III mit Kaliumhydroxid oder Ammoniak führt zu dem Dien V (Sdp.57°/10 Torr;Schmp.35-36°). Das UV-Spektrum von V zeigt bei 184 m_μ ein Absorptionsmaximum.

Bei der Umsetzung von V mit einer wässrigen Quecksilberacetat-Lösung bei 20° erhält man die kristalline Quecksilberverbindung VI (Zersetzung etwa bei 200°), aus der durch Behandlung mit Jod 4,8-Dijod-2,6-dioxa-adamantan (VII) (Schmp.153-154°) entsteht. Durch katalytische Hydrierung von VII erhält man das leichtflüchtige 2,6-Dioxa-adamantan (VIII) (Schmp.171-172° im zugeschmolz. Röhrchen).



Der Strukturbeweis von VII ergibt sich durch das NMR-Spektrum, das 4 Banden zeigt und zwar bei 2,45 ppm, 2,9 ppm, 4,28 ppm und 4,65 ppm im Verhältnis 1:1:2:1. Die Bande bei 4,65 ppm ist den Protonen an den CH₂-Gruppen zuzuordnen, die Bande bei 4,28 ppm entspricht den Protonen der CH-O-CH-Gruppen. Die auftretenden Banden bei 2,45 ppm und 2,9 ppm sind den in VII vorhandenen zwei CH₂-Gruppen, die eine unterschiedliche Beeinflussung durch Nachbargruppen erfahren, zuzuordnen. Eine solche Beeinflussung der CH₂-Gruppen läßt sich durch Struktur A erklären, in der eine der CH₂-Gruppen in enger Nachbarschaft der beiden Jodatome liegt.

Das NMR-Spektrum von VIII zeigt eine Bande bei 2 ppm und eine weitere Bande bei 4,23 ppm. Das Integral ergibt ein Verhältnis von 2:1. Daraus folgt, daß die Bande bei 2 ppm den vier CH₂-Gruppen und die Bande bei 4,23 ppm den vier CH-Gruppen zuzuordnen ist.



A

Literatur

- (1) A.C. Cope, A.Fournier, jr., J.Am.Chem.Soc. 79, 3896 (1957);
F.G. Bordwell, M.L. Douglass, J.Am.Chem. Soc. 88, 993
(1966), berichteten nach Abschluß dieser Arbeit über die
Bildung von 9-Oxa-bicyclo[3.3.1]-nonan bei der Umsetzung
von Cyclo-octadien-1,5 mit Quecksilbernitrat und anschlie-
Bender Reduktion der Quecksilberverbindung mit Natrium-
borhydrid.