

## Die Chemie der organischen Ringsysteme mit Urotropin-Struktur

Von Doz. Dr. H. STETTER, Bonn

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Verbindungen mit Urotropin-Struktur zeigen wegen ihrer hochsymmetrischen, kugelförmigen Struktur und der Starrheit dieser Ringsysteme besondere physikalische und chemische Eigenschaften. Ihre Synthese kann auf vier verschiedenen Wegen erfolgen. Es wird ein vollständiger Überblick über die bisher bekannten Verbindungen dieser Struktur, die teilweise im Erdöl vorkommen, gegeben. Die Untersuchungen auf diesem Gebiet der organischen Chemie stehen noch im Anfangsstadium.

Betrachtet man das Molekelgitter des Diamanten und versucht man, aus diesem Gitter die kleinste Einheit herauszulösen, bei welcher die Kohlenstoff-Atome in den für das Diamantgitter charakteristischen Lagen fixiert sind, so gelangt man zu einem Kohlenstoff-Skelett, das in dem Bild 1 durch den kräftigen Umriß hervorgehoben ist. Dieses Kohlenstoff-Skelett ist von H. Decker<sup>1)</sup> als die „eigentliche Zelle des Diamantgitters“ bezeichnet worden. Denkt man sich die Valenzen an diesem Kohlenstoff-Gerüst durch Wasserstoff abgesättigt, so erhält man einen Kohlenwasserstoff der Summenformel  $C_{10}H_{16}$ , dessen Name Adamantan<sup>2)</sup> schon die nahe Beziehung zum Diamanten ausdrückt. In diesem Kohlenwasserstoff liegt ein Ringsystem von vier Sechsringen vor, in dem alle Ringe völlig gleichwertig in der Sesselform starr fixiert sind.

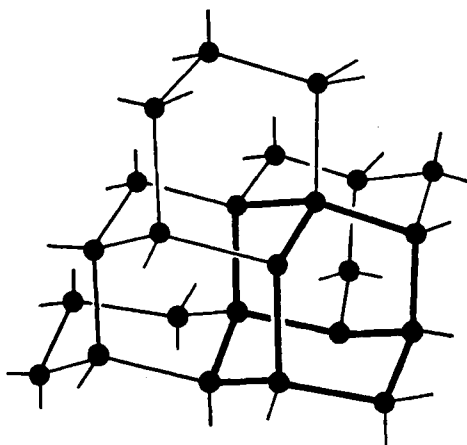


Bild 1

Durch Ersatz einzelner oder mehrerer Kohlenstoffatome des Adamantans durch Heteroatome ist der Aufbau einer großen Anzahl von heterocyclischen Verbindungen dieser Struktur möglich, von denen eine beträchtliche Anzahl bekannt geworden ist. Am längsten bekannt ist das Urotropin, dem bereits 1895 von P. Duden und M. Scharff<sup>3)</sup> intuitiv diese Struktur zugeordnet wurde.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 37, 795 [1924].

<sup>2)</sup> Von *ἀδαμας* der Unbesiegbare, woraus das Wort Diamant entstanden ist.

<sup>3)</sup> Liebigs Ann. Chem. 288, 218 [1895].

Derartige Ringsysteme zeigen mehr oder weniger kugelförmigen Bau. Dies wird sehr deutlich, wenn man das Stuart-Modell des Adamantans (Bild 2) betrachtet. Das

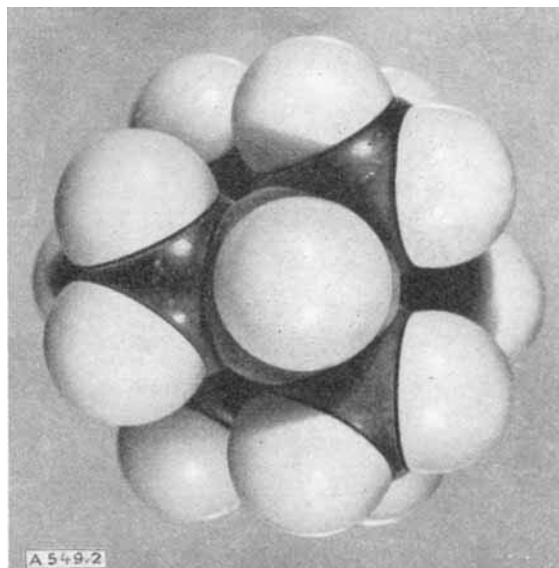
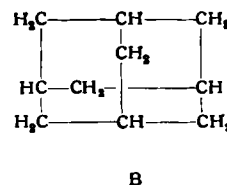
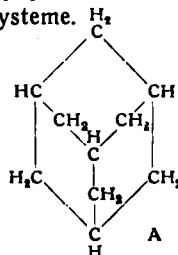


Bild 2. Stuart-Modell des Adamantans

Gerüst der Ringatome ist völlig starr und gestattet keine Bewegung der Atome zueinander. Dieser hochsymmetrische Bau, verbunden mit der Starrheit des Ringsystems, ist im wesentlichen verantwortlich für die besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Ringsysteme.



Für die Formulierung der Verbindungen mit Urotropin-Struktur ergeben sich zwei Möglichkeiten. Formel A und B zeigen die beiden möglichen Projektionsformeln für Adamantan.

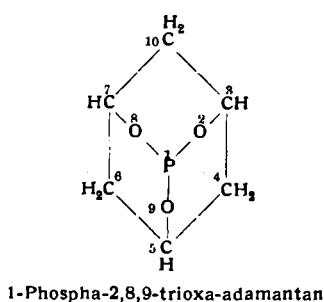
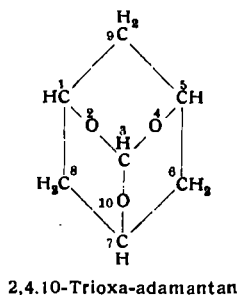
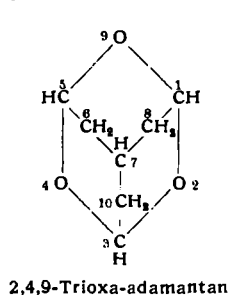
Es gelingt nicht, die völlige Gleichwertigkeit der vier Sechsringe durch eine Projektionsformel in der Papierebene zu verdeutlichen. Beide Formeln geben die räumlichen Verhältnisse nur sehr unvollkommen wieder. Für die Beurteilung von sterischen Fragen ist deshalb die Betrachtung am räumlichen Modell unerlässlich.

### Nomenklatur

Die Nomenklatur der Verbindungen mit Urotropin-Struktur macht erhebliche Schwierigkeiten, wenn man Ringsysteme mit mehreren Heteroatomen vorliegen hat.

Die übliche Bezeichnungsweise führt dann zu Wortgebilden, aus denen auch der geübte Chemiker nur schwer die Struktur dieser Verbindungen erkennen kann. Es wurde deshalb von H. Stetter und K. H. Steinacker<sup>4)</sup> vorgeschlagen, die Nomenklatur vom einfachsten Kohlenwasserstoff dieser Struktur, dem Adamantan, nach dem Aza-Prinzip abzuleiten, wobei die bisher übliche Bezifferung beibehalten wird.

Zu beachten ist, daß die Heteroatome in der Reihenfolge O, S, N, P möglichst kleine Ziffern erhalten, wenn verschiedenartige Heteroatome vorhanden sind. Erst danach werden Kohlenstoffatome an Verzweigungen bezeichnet. Anfangspunkt der Bezifferung ist in jedem Falle eines der 4 Ringatome, die in der Formel C mit 1, 3, 5 und 7 beziffert sind. Stellt eines dieser 4 Ringatome ein Heteroatom dar, so ist es Anfangspunkt der Bezifferung. Beispiele:



### Allgemeine Darstellungsmöglichkeiten

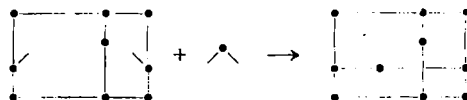
Für die Synthese von Ringsystemen mit Urotropin-Struktur ergeben sich vier Prinzipien, nach denen alle bisher bekannt gewordenen Ringsysteme erhalten werden konnten.

#### 1.) Darstellungsprinzip

Es beruht darauf, daß man von einer geeigneten bicyclischen Verbindung ausgeht und durch Kondensationsreaktion das fehlende Brückenatom einfügt. Es sind also zwei

<sup>4)</sup> Chem. Ber. 85, 451 [1952].

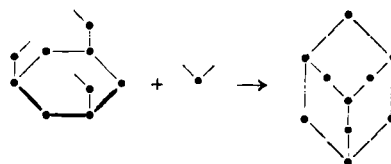
Sechsringe des Ringsystems bereits vorgebildet. Die Einführung des Brückenatoms läßt die fehlenden beiden Sechsringe entstehen.



Diese Methode bietet wohl die sicherste Möglichkeit zum Aufbau solcher Ringsysteme. Die Schwierigkeit, dieses Prinzip in größerem Umfang anzuwenden, liegt darin, daß geeignete bicyclische Verbindungen nur schwer zugänglich sind.

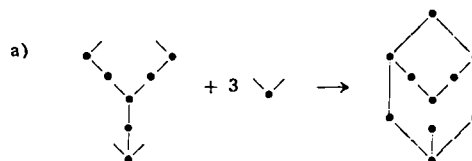
#### 2.) Darstellungsprinzip

Die 2. Möglichkeit geht von einem vorgebildeten Sechsring aus, der in 1,3,5-Stellung geeignete Substituenten trägt. Das fehlende Atom kann dann durch Kondensationsreaktion eingefügt werden, wobei die drei restlichen Sechsringe gebildet werden. Wichtig ist, daß sich alle 3 Substituenten in cis-Stellung befinden, da nur die cis-Form so zu reagieren vermag.

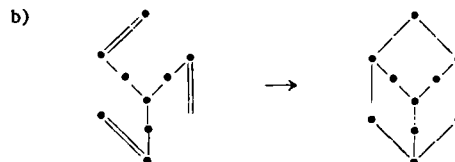


#### 3.) Darstellungsprinzip

Man geht von einer dreiverzweigten, offenkettigen Verbindung aus, aus der durch dreifache Ringschlußreaktion das Ringsystem hergestellt wird. Es ist also kein Ring vorgebildet. Für die Ringschlußreaktion bestehen zwei Möglichkeiten. Es können einmal in der dreiverzweigten Verbindung 7 Atome des zu bildenden Ringsystems vorgebildet sein. Die fehlenden 3 Ringatome werden dann durch Kondensationsreaktion eingefügt.



Die dreiverzweigte, offenkettige Verbindung kann ferner bereits alle 10 Atome des Ringsystems enthalten. Die Ringe werden dann durch eine „intramolekulare Trimerisation“ geschlossen.

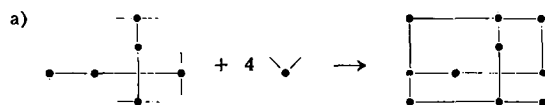


#### 4.) Darstellungsprinzip

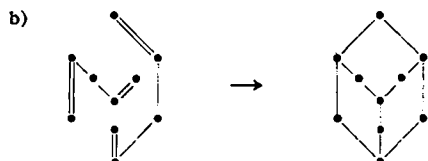
Dieses Prinzip stellt wohl die interessanteste Möglichkeit dar. Obwohl der größte Teil der bisher bekannten Urotropin-Ringsysteme dieser Struktur nach diesem Prinzip entsteht, ist es bisher niemals bewußt angewandt worden. Alle so entstandenen Ringsysteme verdanken ihre Entstehung dem Zufall. Eine anschauliche Formulierung wurde bis heute noch nicht versucht.

Man läßt danach zwei lineare, offenkettige Verbindungen unter vierfachem Ringschluß reagieren. Dies kann einmal durch Kondensation von zwei Molekülen einer Verbindung, die drei Atome des zu bildenden Ringsystems enthält,

mit vier Molekeln einer bifunktionellen Verbindung geschehen. Dies wird anschaulich, wenn man sich die beiden Molekeln kreuzweise im Raum übereinander vorstellt.



Aber auch „intermolekulare Tetramerisierung“ nach dem folgenden Schema ist möglich. Die beiden ringschließenden Molekeln enthalten dann bereits sämtliche Atome des zu bildenden Ringsystems.



Eine genaue Betrachtung der hier aufgeführten Darstellungsprinzipien zeigt allerdings, daß auch die Darstellungsprinzipien 2, 3 und 4 in ihrem letzten Schritt immer auf das Darstellungsprinzip 1 hinauslaufen, da auch bei diesen Darstellungsweisen der letzte Ringschluß nach dem Darstellungsprinzip 1 aus einer im Reaktionsgeschehen als letzte Zwischenstufe auftretenden bicyclischen Verbindung erfolgen muß. Es erweist sich aber aus praktischen Gründen dennoch als sinnvoll, auch die übrigen drei Darstellungsprinzipien als selbständig zu formulieren, da diese als letzte Zwischenprodukte auftretenden bicyclischen Verbindungen bisher in keinem Falle isoliert werden konnten.

### Allgemeine Eigenschaften

Physikalisch zeichnen sich die Verbindungen mit Urotropin-Struktur durch ungewöhnlich hohe Schmelzpunkte verbunden mit extrem hoher Flüchtigkeit aus. Die Ursachen sind in der hochsymmetrischen, kugelförmigen Struktur und in der völligen Starrheit der Ringsysteme zu suchen. Die kugelförmige Struktur bedingt eine extrem kleine Oberfläche dieser Molekeln. Die Gitterkräfte im Kristall sind deshalb verhältnismäßig schwach, so daß die Molekeln leicht in den gasförmigen Zustand übergehen können. Hierdurch erklärt sich das leichte Sublimieren.

Andererseits bewirkt die Starrheit des Ringsystems, daß für den Übergang des Kristalls in den flüssigen Zustand ein verhältnismäßig hoher Betrag an thermischer Energie aufgewandt werden muß. Dies erklärt zwanglos die ungewöhnlich hohen Schmelzpunkte, da der durch den Schmelzpunkt gekennzeichnete Zusammenbruch des Kristallgitters normalerweise bereits durch thermisch bedingte intramolekulare Bewegung von Atomen und Atomgruppen eintreten kann.

Diese Annahmen werden dadurch gestützt, daß die Einführung von Seitenketten, die normale Beweglichkeit zeigen, und durch welche die Oberfläche vergrößert wird, immer ein starkes Absinken der Schmelzpunkte und der Flüchtigkeit zur Folge hat.

Der kugelförmige Bau läßt bei den Grundkörpern eine hohe kryoskopische Konstante erwarten. Messungen hierüber liegen aber bisher nur im Falle des 2,4,10-Trioxaadamantans (XXI) vor, die einen Wert von 30 ergaben<sup>6)</sup>.

Chemisch zeigen diese Verbindungen einige bemerkenswerte Besonderheiten, die fast immer durch eine starke Herabsetzung der chemischen Reaktionsfähigkeit gekennzeichnet sind. Daraus folgt eine vielfach ungewöhnliche Stabilität derartiger Verbindungen gegenüber chemischen Einflüssen.

<sup>6)</sup> H. Stetter u. K. H. Steinacker, unveröffentlicht.

Adamantan selbst ist gegenüber sehr energischen Oxydationsmitteln völlig stabil. Die Orthoester-Bindung im 2,4,10-Trioxaadamantan (XXI) wird von metallorganischen Verbindungen nicht angegriffen. Der im 2,4,9-Trioxaadamantan und im Trimorpholin vorhandene Paraldehyd-Ring läßt sich mit wäßrigen Mineralsäuren nicht mehr spalten. Desgleichen ist die Aldehyd-Amin-Bindung im Ringsystem des 1,3,5-Triazaadamantans gegenüber konz. Säuren völlig stabil.

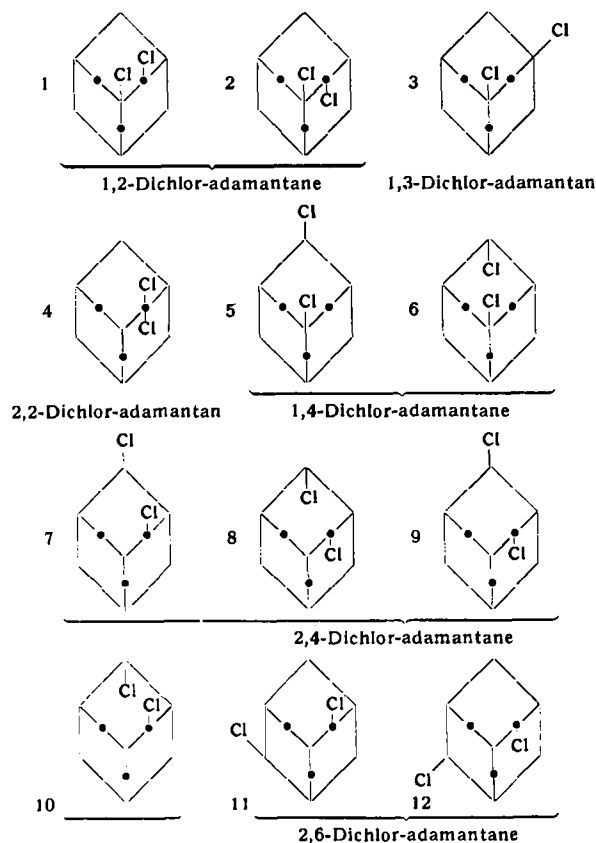
Da bisher nur im Falle des Adamantans und des 2,4,9-Trioxaadamantans Verbindungen mit funktionellen Gruppen am Ringsystem bekannt geworden sind, läßt sich über die Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen an solchen Ringsystemen noch kein genaues Bild gewinnen. Die bisher vorliegenden Beobachtungen zeigen aber, daß auch hier in manchen Fällen eine stark herabgesetzte Reaktionsfähigkeit beobachtet werden kann. Einer der Gründe hierfür ist, daß bei Verbindungen dieser Struktur die *Bredtsche* Regel streng für jedes Ringatom gilt. Die Ausbildung von Doppelbindungen ist sterisch unmöglich.  $\beta$ -Ketosäuren des Adamantans sind daher thermisch völlig stabil und Halogenverbindungen mit Halogen am Ringsystem werden selbst bei energischer Einwirkung von Alkali nicht angegriffen.

### Stereochemie

Die Stereochemie der Ringsysteme mit Urotropin-Struktur bietet eine Fülle interessanter Probleme. Wenn auch bisher keine experimentellen Arbeiten vorliegen, so sei doch auf einige einfachen Folgerungen aus der Modellbetrachtung hingewiesen.

Beim Adamantan lassen sich zwei Monosubstitutionsprodukte erwarten je nachdem, ob sich der Substituent in 1- oder 2-Stellung befindet.

Haben wir zwei gleiche Substituenten, so steigt die Zahl der Isomeren bereits auf zwölf. Diese Verhältnisse seien am Beispiel der Dichloradamantane gezeigt. Zwölf Isomere sind hier denkbar:



Die Isomerenpaare 1, 2 sowie 9, 10 und 11, 12 sind optische Antipoden auf Grund von Molekelsymmetrie.

Bei ungleichartigen Substituenten und bei größerer Zahl von Substituenten erhöht sich die Zahl der Isomeren beträchtlich. Ähnliche Verhältnisse lassen sich auch bei den heterocyclischen Ringsystemen dieser Struktur voraussehen.

Eine weitere Isomeriemöglichkeit ergibt sich bei diesen heterocyclischen Ringsystemen dadurch, daß die Ringatome bei gleicher Summenformel verschieden verteilt sein können, wie es das Beispiel des 2,4,9-Trioxa-adamantans und des 2,4,10-Trioxa-adamantans zeigt. Gerade der Vergleich der Eigenschaften solcher Isomeren verspricht nähere Aufschlüsse über die Bindungsverhältnisse in solchen Ringsystemen zu bringen.

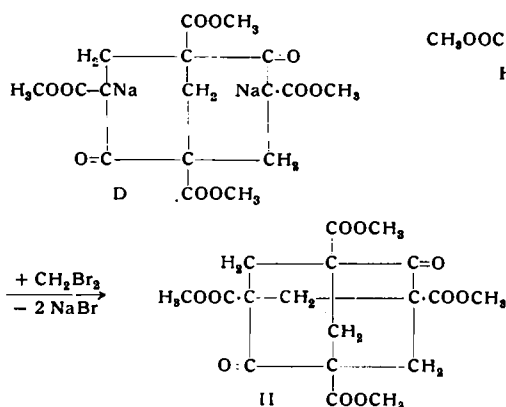
## Übersicht über die bisher bekannten Ringsysteme

### a) Adamantan

Das Ringsystem des Adamantans ist das Ziel zahlreicher Syntheseveruche gewesen. In der Literatur finden sich eine Reihe von Arbeiten<sup>6)</sup>, in denen vergeblich versucht wurde, das Ringsystem durch Synthese zu bilden.

Das Adamantan (I) selbst wurde 1933 von S. Landa und V. Machacek<sup>7)</sup> aus dem Naphtha von Hodonin isoliert. Aus Fraktionen dieses Erdöls konnten bei  $-80^{\circ}\text{C}$  Kristalle erhalten werden, deren analytische Daten und physikalischen Eigenschaften das Vorliegen eines Kohlenwasserstoffes mit Urotropin-Struktur wahrscheinlich machten. Die Autoren nannten die Verbindung Adamantan.

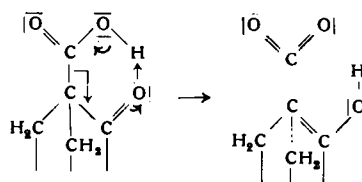
Die Synthese des Adamantan-Ringsystems gelang erstmals O. Böttger<sup>8)</sup> 1937. Sie folgt dem I. Darstellungsprinzip. Als Ausgangsmaterial diente der nach H. Meerwein und W. Schürmann<sup>9)</sup> aus Malonsäure-dimethylester und Formaldehyd erhältliche Bicyclo-[3,3,1]-nonan-dion-(2,6)-tetracarbonsäure-(1,3,5,7)-tetramethylester (D) (sog. Meerwein-Ester). Die Dinatrium-Verbindung dieses Esters wird in absol. Methanol bei  $120^{\circ}\text{C}$  mit Methylendibromid kondensiert. Zum Gelingen der Kondensation ist ein großer Überschuß Methylendibromid erforderlich. Adamantandion-(2,6)-tetracarbonsäure-(1,3,5,7)-tetramethylester (II), Fp  $284^{\circ}\text{C}$ , wird auf diese Weise in 31 Proz. Ausbeute erhalten.



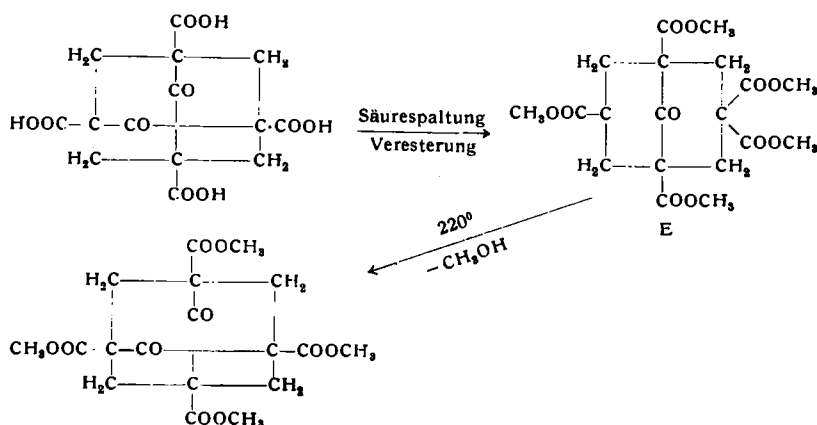
<sup>6)</sup> H. Meerwein, J. prakt. Chem. (2) 104, 171 [1922]; H. Kleinfeller u. W. Frercks, J. prakt. Chem. (2) 138, 184 [1933]; V. Prelog u. K. Balenović, Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 875 [1940].  
<sup>7)</sup> Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 5, 1 [1933].  
<sup>8)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 314 [1937].  
<sup>9)</sup> Liebigs Ann. Chem. 398, 223 [1913]; J. prakt. Chem. (2) 104, 181 [1922].

Durch saure Verseifung kann der Ester in die freie Tetracarbonsäure (III) überführt werden. Obwohl diese Säure den Charakter einer  $\beta$ -Ketosäure besitzt, ist sie thermisch völlig stabil. Sie kann nicht decarboxyliert werden.

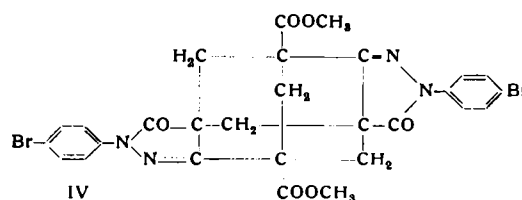
Diese Stabilität kann mit dem von R. T. Arnold<sup>10)</sup> angegebenen Mechanismus der Decarboxylierung von  $\beta$ -Ketosäuren erklärt werden. Durch Chelatisierung von  $\beta$ -Ketosäuren entsteht ein Sechsring mit Wasserstoff-Brückenbindung, in dem sich ein Elektronenausgleich vollzieht, wobei primär die Enol-Form des Ketons und Kohlendioxyd gebildet wird. Die Decarboxylierung setzt also die Bildung der Enol-Form des entstehenden Ketons voraus. Diese Enol-Form kann sich aber bei  $\beta$ -Ketosäuren, deren Carboxyl-Gruppe an ein Brücken-C-Atom gebunden ist, nicht ausbilden. Dies würde der Bredtschen Regel widersprechen. Die gleichen Verhältnisse findet man z. B. auch bei der Camphenonsäure.



Verseift man den Tetramethylester (II) mit alkoholisch-wässrigem Alkali, so tritt neben der Verseifung auch eine Säurespaltung unter Aufspaltung des Ringsystems und Bildung der Pentacarbonsäure ein. Diese läßt sich durch Veresterung mit Diazomethan in den Pentamethylester E überführen, der durch einfaches Erhitzen auf  $200-220^{\circ}\text{C}$  unter Methanol-Abspaltung den Ausgangsester (II) zurückbildet. Wir haben hier also den bemerkenswerten Fall einer cyclisierenden Esterkondensation vor uns, die durch einfaches Erhitzen bewirkt werden kann. Es bleibt allerdings noch zu klären, ob diese Reaktion durch Spuren von Alkali des Glases katalysiert wird.



Durch Kondensation von einem Mol Adamantandion-(2,6)-tetracarbonsäure-(1,3,5,7)-tetramethylester (II) mit zwei Molen p-Brom-phenylhydrazin erhält man einen Di-(p-bromphenyl)-dipyrazolondiester (IV).



<sup>10)</sup> Durch F. S. Fawcett, Chem. Reviews 47, 247 [1950].

Die Versuche, durch *Clemmensen*-Reduktion der Keto-säure (III) zu Adamantan-tetracarbonsäure-(1,3,5,7) zu gelangen, glückten nicht. *Böttger* erhielt auch unter energischen Bedingungen nur ein Gemisch aus 2-Oxy-adamantanon-(6)-tetracarbonsäure-(1,3,5,7) (V) und 2,6-Dioxy-adamantan-tetracarbonsäure-(1,3,5,7) (VI). Letztere Säure läßt sich quantitativ erhalten, wenn man die Säure (III) katalytisch mit Platin als Katalysator hydriert.

Die *Wolff-Kishner* Reduktion der Ketosäure (III) wurde von *V. Prelog* und *R. Seiwert*<sup>11)</sup> vergeblich versucht, gelang aber später *H. Stetter* und *L. Gross*<sup>12)</sup> unter Bildung von Adamantan-tetracarbonsäure-(1,3,5,7) (VII).

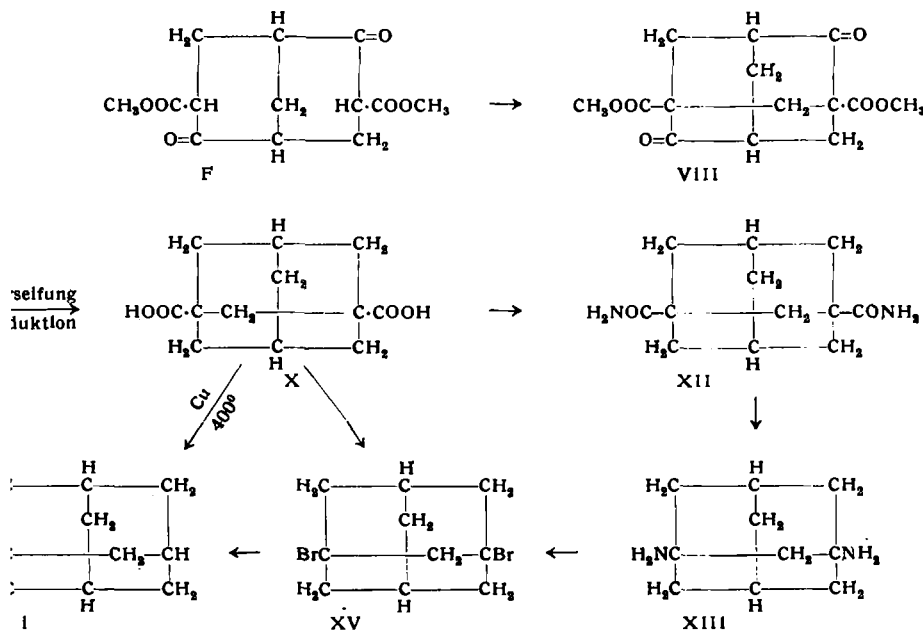
Die Synthese des Adamantans (I) selbst gelang *V. Prelog* und *R. Seiwert*<sup>11, 13)</sup> auf drei Wegen. Im Gegensatz zu *O. Böttger*<sup>8)</sup> wurde als Ausgangsmaterial Bicyclo-[1,3,3]-nonandion-(2,6)-dicarbonsäure-(3,7)-dimethylester (F) benutzt, der aus *Meerwein*-Ester durch partielle Decarboxylierung zugänglich ist. Durch Kondensation mit Methylbromid erhält man Adamantandion-(2,6)-dicarbonsäure-(1,5)-dimethylester (VIII) in 25proz. Ausbeute. Die Verseifung dieses Esters mit Eisessig-Salzsäure führt zur Adamantandion-(2,6)-dicarbonsäure-(1,5) (IX), die durch *Wolff-Kishner* Reduktion zu Adamantan-dicarbonsäure-(1,3) (X) reduziert werden kann. Diese Säure stellt den Ausgangspunkt der drei Wege zum Adamantan dar.

katalytische Hydrierung mit Raney-Nickel in Methylhaltigem Methanol wird Brom gegen Wasserstoff ausgetauscht. Dies gelingt mit 64,5proz. Ausbeute.

|  | Fp °C       | Literatur              |
|--|-------------|------------------------|
| Adamantan (I) .....  | 267,5–269   | 7, 11, 13, 14, 16, 16) |
| 1,3-Dibrom-adamantan (XV) .....  | 108         | 11)                    |
| 1,3-Diamino-adamantan (XIII) (Pikrat) ...  | 290–295     | 11)                    |
| 1,3-Dibenzoylamino-adamantan (XIV) .....   | 248         | 11)                    |
| Adamantan-dicarbonsäure-(1,3) (X) .....  | 279         | 7)                     |
| Dimethylester (XVI) .....  | 57          | 11)                    |
| Dichlorid (XI) .....   | 90          | 11)                    |
| Diamid (XII) .....   | 255         | 11)                    |
| Adamantandion-(2,6)-dicarbonsäure-(1,5) (IX)                                       | 286         | 7)                     |
| Dimethylester (VIII) .....   | 236         | 7)                     |
| Adamantan-tetracarbonsäure-(1,3,5,7) (VII)   | 229         | 12)                    |
| 2,6-Dioxy-adamantan-tetracarbonsäure-(1,3,5,7) (VI) .....                          | 310 (Zers.) | 9)                     |
| Tetramethylester (XVII) .....  | 237,5–239   | 9)                     |
| 2-Oxy-adamantanon-(6)-tetracarbonsäure-(1,3,5,7) (V) als Tetramethylester isoliert | 177,5–178,5 | 9)                     |
| Adamantandion-(2,6)-tetracarbonsäure-(1,3,5,7) (III) .....                         | 345–346     | 9)                     |
| Tetramethylester (II) .....  | 283,5–284,5 | 9)                     |
| daraus Di-(p-bromphenyl)-dipyrazolon-diester (IV) .....                            | 331–332     | 9)                     |

Tabelle I

Die bisher bekannten Verbindungen der Adamantan-Reihe



Beim ersten Weg zum Adamantan wird die Dicarbonsäure (X) direkt mit Kupferbronze bei 400 °C decarboxyliert. Man erhält aber den Kohlenwasserstoff nur in der bescheidenen Ausbeute von 2,4% d. Theorie.

Der zweite und dritte Darstellungsweg unterscheiden sich dadurch von dem ersten, daß der Austausch der Carboxyl-Gruppen der Dicarbonsäure (X) gegen Wasserstoff indirekt erreicht wird.

Zu diesem Zweck wird im zweiten Syntheseweg die Dicarbonsäure (X) über das Dichlorid (XI) in das Diamid (XII) überführt. Dieses Diamid wird dem *Hofmann*schen Abbau unterworfen. Das entstandene 1,3-Diamino-adamantan (XIII) wird durch Benzoylierung in das 1,3-Dibenzoylamino-adamantan (XIV) überführt, das durch Behandlung mit Phosphor-pentabromid (Abbau nach *J. v. Braun*) 1,3-Dibrom-adamantan (XV) ergibt. Durch

Beim dritten Weg, auf dem der Austausch der Carboxyl-Gruppen der Dicarbonsäure (X) gegen Wasserstoff erreicht werden kann, baut man das Silbersalz der Adamantan-dicarbonsäure-(1,3) (X) mit Brom ab. Man erhält 1,3-Dibrom-adamantan (XV) in 23,3proz. Ausbeute. Das Brom wird dann in der gleichen Weise wie auf dem zweiten Wege gegen Wasserstoff ausgetauscht.

Das synthetische Adamantan erwies sich mit dem aus Erdöl isolierten Kohlenwasserstoff in allen Eigenschaften als identisch. Es zeigt einen Schmelzpunkt von 267,5–269 °C im zugeschmolzenen Röhrchen. Bei Zimmertemperatur ist es bereits flüchtig. Wegen seiner hohen Flüchtigkeit ist die vollständige Isolierung aus Lösungen sehr erschwert. Adamantan riecht stark nach Campher und Terpentinal, Dichte 1,07;  $n_D^{20} = 1,568 \pm 0,003$  (im Na-Licht). Von Kaliumpermanganat, Chromsäure und konz. Salpetersäure wird es auch unter energischen Bedingungen nicht angegriffen.

Von *W. Nowacki*<sup>14)</sup> wurde die Kristallstruktur kristallographisch-röntgenographisch ermittelt. Adamantan kristallisiert in den kubisch-flächenzentrierten Raumgruppen  $T_d-F$  43 m mit  $a = 9,426 \pm 0,008$  Å und  $Z = 4$  Molekeln pro Elementarzelle. Die röntgenographisch bestimmte Dichte ist  $1,073$  g·cm<sup>-3</sup>. Die C-Atome befinden sich in den Punktlagen  $(16e) = x_1x_1x_1, \dots$  und  $(24f) = x_200, \dots$  mit  $x_1 = 0,094_4 \pm 0,001$  und  $x_2 = 2x_1$ . Der C–C-Abstand wird mit  $1,54_1 \pm 0,01_2$  Å gleich groß wie beim Diamanten gefunden. *G. Giacomello* und *G. Illuminati*<sup>15)</sup> erhielten mit Fourier-Analysen gleiche Resultate. Untersuchungen des Adamantans in der Gasphase mit Elektronenbeugung<sup>16)</sup> führten zu Werten, die mit den am Kristall gemessenen übereinstimmen.

#### b) 2,4,9-Trioxa-adamantan

Zur Darstellung wurde von *H. Stetter* und *M. Dohr*<sup>17)</sup> das 3. Darstellungsprinzip gewählt. Als geeignetes, leicht zugängliches Ausgangsmaterial diente Triallylcarbinol, das

<sup>11)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1644 [1941].

<sup>12)</sup> L. Gross, Dissertat. Bonn 1953.

<sup>13)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1769 [1941].

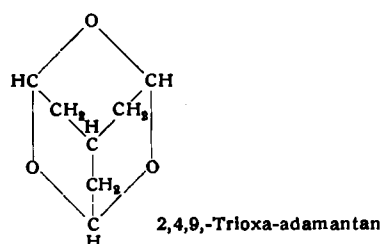
<sup>14)</sup> Helv. Chim. Acta 28, 1233 [1945].

<sup>15)</sup> Ricerca Sci. 15, 559 [1945].

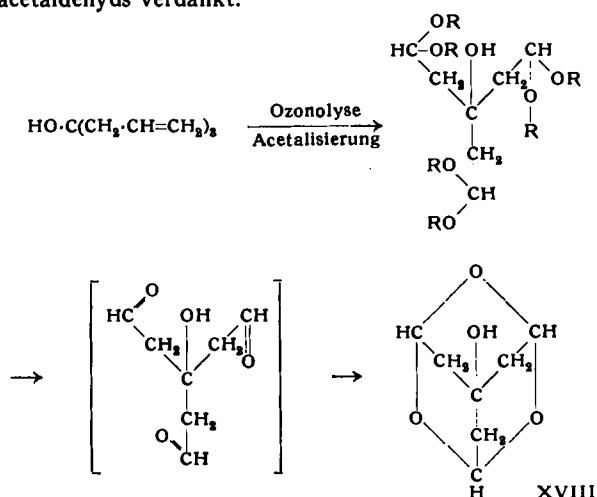
<sup>16)</sup> W. Nowacki u. K. W. Hedberg, J. Amer. Chem. Soc. 70, 1497 [1948].

<sup>17)</sup> Chem. Ber. 86, 589 [1953].

durch Umsetzung von Allyl-magnesiumchlorid mit Chlorameisensäureester erhalten wurde. Durch Ozon-Behandlung in alkoholischer Lösung wurde Triallylcarbinol in das



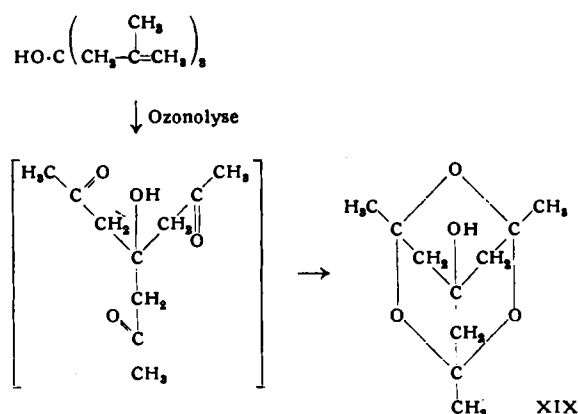
Triozonid überführt. Die hydrierende Spaltung des Triozonids ergab Oxymethan-triacetaldehyd, der als Hexaacetals isoliert werden konnte. Die Verseifung des Hexaacetals mit verd. Essigsäure bei Zimmertemperatur lieferte an Stelle des erwarteten Trialdehyds eine kristalline Verbindung, die keinerlei Aldehyd-Reaktion zeigte, deren Analysenergebnisse aber die für Oxymethan-triacetaldehyd berechneten Werte zeigen. Die Verbindung schmilzt bei 212 °C und ist bereits bei 100 °C stark flüchtig. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Verbindung zeigen, daß es sich um 7-Oxy-2,4,9-trioxa-adamantan (XVIII) handeln muß, das seine Entstehung einer „intramolekularen Paraldehyd-Bildung“ des Oxymethan-triacetaldehyds verdankt.



In gleicher Weise konnte durch Ozonolyse von Trimethylallylcarbinol, das durch Einwirkung von Methallylmagnesiumchlorid auf Chlorameisensäureester erhalten wurde, 7-Oxy-1,3,5-trimethyl-2,4,9-trioxa-adamantan (XIX) (Fp 164 °C in zugeschmolzenem Röhrchen) gewonnen werden. Diese Verbindung kann nach der hydrierenden Spaltung des Triozonids direkt in 60proz. Ausbeute isoliert werden. Dafür, daß auch in diesem Falle das primär entstandene Triketon intramolekular cyclisiert wurde, spricht der negative Ausfall aller für die Carbonyl-Gruppe charakteristischen Reaktionen. Selbst nach längerer Einwirkung von überschüssigem Methyl-magnesiumjodid wurde die Verbindung unverändert zurückerhalten.

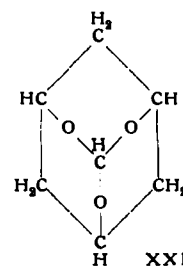
Mit Phosphorpentachlorid in Äther läßt sich die Oxy-Gruppe gegen Chlor austauschen. Aus dem so erhaltenem 7-Chlor-1,3,5-trimethyl-2,4,9-trioxa-adamantan (XX) (Fp 69 °C in zugeschmolzenem Röhrchen) konnte auch bei energischer Behandlung mit Alkali kein Chlorwasserstoff abgespalten werden. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit der *Bredtschen* Regel, nach der eine Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Verbindungen mit Halogen an einem Brückenkopfatom sterisch unmöglich ist. Be-

merkenswert erscheint bei der Bildung des 7-Oxy-1,3,5-trimethyl-2,4,9-trioxa-adamantans (XIX) aus dem bei der Ozonolyse primär entstehenden Triketon, daß hier drei

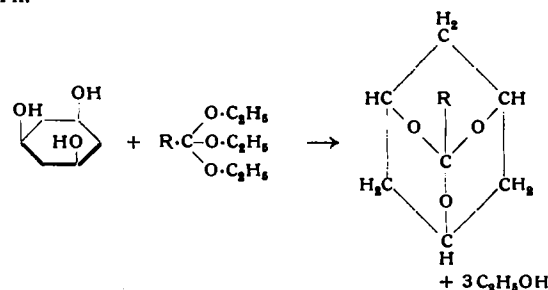


Keto-Gruppen nach Art der Paraldehyd-Bildung trimerisieren. Es dürfte dies der erste Fall sein, bei welchem eine derartige Trimerisierung von Keto-Gruppen beobachtet ist.

#### c) 2,4,10-Trioxa-adamantan



Dieses Ringsystem wurde von *H. Stetter* und *K. H. Steinacker*<sup>18)</sup> nach dem 2. Darstellungsprinzip erhalten. Sie gehen von *cis*-Phloroglucit aus und erhalten diesen durch Umesterung mit Orthocarbonsäureestern nach einer Methode, die von *K. Freudenberg* und *W. Jacob*<sup>19)</sup> bei der Umesterung von Mono- und Diacetonglucose mit Orthoameisensäureester angewandt worden ist, die gewünschte Verbindung. Zur Umesterung gibt man zu einer Aufschlammung von *cis*-Phloroglucit in absol. Methanol Methyl- oder Äthylester von Orthocarbonsäuren und fügt eine geringe Menge Chlorwasserstoff hinzu. Nach kurzer Zeit geht *cis*-Phloroglucit, der in Methanol nur wenig löslich ist, in Lösung. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man die erwarteten cyclischen Orthocarbonsäureester als schön kristallisierte Verbindungen in Ausbeuten von 65–98% d. Th.



2,4-10-Trioxa-adamantan (XXI) ist äußerst flüchtig und sublimiert bereits bei Zimmertemperatur merklich (Fp 202 °C im zugeschmolzenen Röhrchen). Mit größer werdendem Rest R nehmen sowohl der Schmelzpunkt als auch die Flüchtigkeit stark ab. Von den ringoffenen Orthoestern unterscheiden sich diese cyclischen Orthoester des *cis*-

<sup>18)</sup> Chem. Ber. 86, 790 [1953].

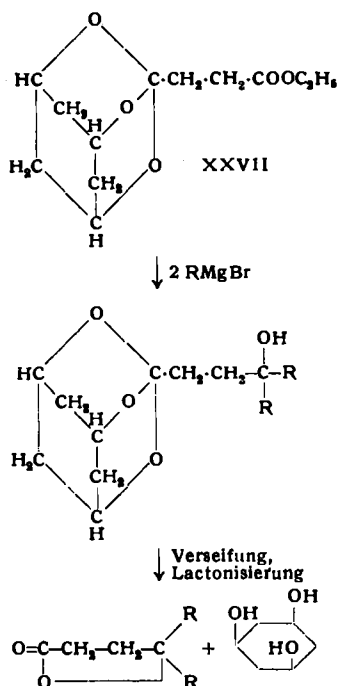
<sup>19)</sup> Chem. Ber. 80, 325 [1947].

Phloroglucits durch eine größere Stabilität der Orthoester-Bindung. Dies zeigt sich einmal darin, daß die cyclischen Orthoester von wäßrigen Mineralsäuren wesentlich langsamer verseift werden als die ringoffenen Orthocarbonsäureester, zum andern aber in ihrer auffallenden Beständigkeit gegenüber metallorganischen Verbindungen. Während normale Orthocarbonsäureester sich mit Magnesium-organischen und Lithium-organischen Verbindungen sehr glatt zu Acetalen und Äthern umsetzen, sind die Orthoester des cis-Phloroglucits gegenüber diesen metallorganischen Verbindungen vollkommen stabil. Beim Zusammengeben der cyclischen Orthoester und der metallorganischen Verbindungen in ätherischer Lösung fällt zwar sofort ein Niederschlag aus, der aber bei der Zersetzung mit Ammonchlorid-Lösung den unveränderten cyclischen Orthoester zurück ergibt. Bei diesem Niederschlag handelt es sich zweifellos um eine in Äther unlösliche Additionsverbindung der metallorganischen Verbindung an den cyclischen Orthoester.

Die Stabilität der Orthoester-Bindung in diesen Verbindungen ermöglicht es, Carboxyl-Gruppen durch Orthoester-Bildung mit cis-Phloroglucit vorübergehend so zu schützen, daß sie von metallorganischen Verbindungen nicht angegriffen werden. Der präparative Wert einer derartigen Maskierung von Carboxylgruppen konnte von H. Stetter und K. H. Steinacker<sup>10)</sup> an einigen Beispielen gezeigt werden.

Durch Umesterung von Orthobernsteinsäure-tetraäthylester mit cis-Phloroglucit läßt sich leicht 2-[2,4,10-Trioxa-adamantyl-(3)]-propionsäureäthylester (XXVII) erhalten. Bei dieser Umesterung ergab Chlorwasserstoff als Katalysator allerdings nur mäßige Ausbeuten. Mit Bortrifluorid als Katalysator konnte dagegen eine Ausbeute von 71% der Theorie an cyclischem Orthoester erhalten werden.

Die Umsetzung von 2-[2,4,10-Trioxa-adamantyl-(3)]-propionsäure-äthylester (XXVII) mit verschiedenen Grignard-Verbindungen ergab, wie erwartet, nur eine Reaktion



mit der Äthylester-Gruppe zu den entsprechenden Carbinolen, während die Orthoester-Bindung unangegriffen blieb. Bemerkenswert erscheint es, daß bei der Umsetzung mit

<sup>10)</sup> Chem. Ber. 87, 205 [1954].

$\alpha$ -Naphthyl-magnesiumbromid nur eine Reaktion mit einem Mol Grignard-Verbindung eintritt unter Bildung einer Keto-Gruppe. Der Grund für das Stehenbleiben der Reaktion auf der Keto-Stufe dürfte in einer sterischen Behinderung zu suchen sein.

Die Verseifung der so erhaltenen Reaktionsprodukte mit verd. Mineralsäuren ergab  $\gamma$ -Oxy- $\gamma$ , $\gamma$ -diaryl-buttersäuren und 3- $\alpha$ -Naphthyl-propanon-(3)-carbonsäure-(1). Der bei der Verseifung freiwerdende cis-Phloroglucit läßt sich praktisch vollständig wieder zurückgewinnen. Damit ist aber die präparative Möglichkeit, Carboxyl-Gruppen auf diesem Wege gegen den Einfluß metallorganischer Verbindungen zu schützen nachgewiesen.

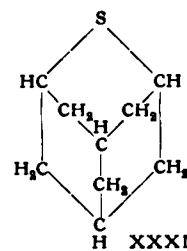
Tabelle 2 gibt einen Überblick über die bisher dargestellten Verbindungen mit dem Ringsystem des 2,4,10-Trioxa-adamantans.

| Verbindung   | Fp °C   | Ausbeute in % | Literatur      |
|--|---------|---------------|----------------|
| 2,4,10-Trioxa-adamantan (XXI) .....  | 219–220 | 75            | <sup>10)</sup> |
| 3-Methyl-2,4,10-trioxa-adamantan (XXII) .....                              | 126     | 70            | <sup>10)</sup> |
| 3-Chlormethyl-2,4,10-trioxa-adamantan (XXIII) .....                        | 107     | 98            | <sup>10)</sup> |
| 3-Brommethyl-2,4,10-trioxa-adamantan (XXIV) .....                          | 95      | 65            | <sup>10)</sup> |
| 3-Äthyl-2,4,10-trioxa-adamantan (XXV) .....                                | 38      | 89            | <sup>10)</sup> |
| 3-Phenyl-2,4,10-trioxa-adamantan (XXVI) .....                              | 176–177 | 84            | <sup>10)</sup> |
| 2-[2,4,10-Trioxa-adamantyl-(3)]-propionsäure-äthylester (XXVII) .....      | 50      | 71            | <sup>10)</sup> |
| 1-Oxy-1,1-diphenyl-3-[2,4,10-trioxa-adamantyl-(3)]-propan (XXVIII) .....   | 164     | 82            | <sup>10)</sup> |
| 1-Oxy-1,1-di-m-tolyl-3-[2,4,10-trioxa-adamantyl-(3)]-propan (XXIX) .....   | 131     | 80            | <sup>10)</sup> |
| 1- $\alpha$ -Naphthyl-3-[2,4,10-trioxa-adamantyl-(3)]-propanon (XXX) ..... | 185     | 94            | <sup>10)</sup> |

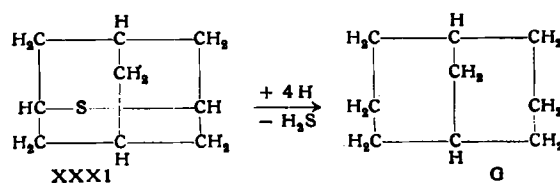
Tabelle 2

Die bisher bekannten Verbindungen mit dem Ringsystem des 2,4,10-Trioxa-adamantans

## d) 2-Thia-adamantan



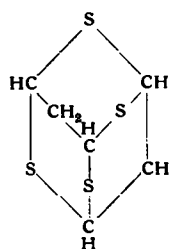
Dieses Ringsystem wurde von S. F. Birch, T. V. Cullum, R. A. Dean und R. L. Denyer<sup>11)</sup> im Erdöl von Agha Jari (Südiran) entdeckt. Bei der Destillation der Schwefelhaltigen Fraktionen des Erdöls scheidet sich im Kühler eine kristalline Verbindung von hoher Flüchtigkeit der Zusammensetzung  $C_9H_{14}S$  und dem Fp 320 °C ab. Die Verbindung gibt ein nicht näher beschriebenes Sulfon und eine Additionsverbindung mit Quecksilber(II)-chlorid. Mit Raney-Nickel kann der Schwefel hydrierend entfernt werden, wobei Bicyclo-[1,3,3]-nonan (G) entsteht.



Auf Grund der Analysenwerte sowie des chemischen und physikalischen Verhaltens dieser Verbindung nehmen die Autoren die Struktur eines 2-Thia-adamantans (XXXI) an.

<sup>11)</sup> Nature [London] 170, 629 [1952].

# e) 2,4,6,8-Tetrathia-adamantan

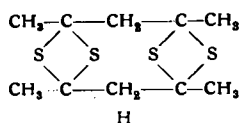


1901 berichtete *F. Lelaur*<sup>22)</sup> über eine kristallisierte Verbindung, die er erhielt, als er Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von Acetylaceton in 20proz. Salzsäure einwirken ließ. Die Analyse ergab die Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}S_4$ . Es handelt sich also um ein dimeres Dithioacetylaceton.

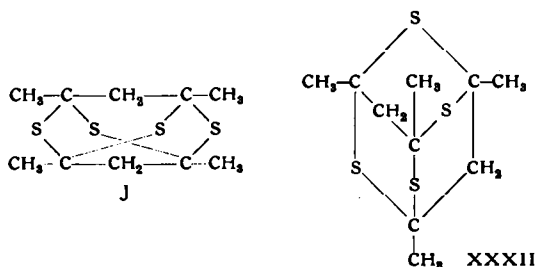
Einige Jahre später haben *E. Fromm* und *P. Ziersch*<sup>23)</sup> die gleiche Verbindung beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Acetylaceton, der geringe Mengen Salzsäure zugesetzt wurden, erhalten. Die Verbindung erwies sich gegen konz. Säuren und konz. Alkali als vollständig stabil. Brom greift die Verbindung energisch an unter weitgehender Zersetzung. Die Oxydation mit Permanganat führt zu wenig einheitlichen Oxydationsprodukten.

Der Versuch, aus 3-Methyl-acetylaceton durch Umsetzung mit Schwefelwasserstoff eine Verbindung analoger Zusammensetzung zu erhalten, mißlang. Dagegen konnte aus 3,3-Dimethyl-acetylaceton eine analog gebaute Verbindung der Zusammensetzung  $C_{14}H_{24}S_4$  erhalten werden. Die Permanganat-Oxydation dieser Verbindung ergibt ein einheitliches Disulfon der Zusammensetzung  $C_{14}H_{24}S_4O_4$ .

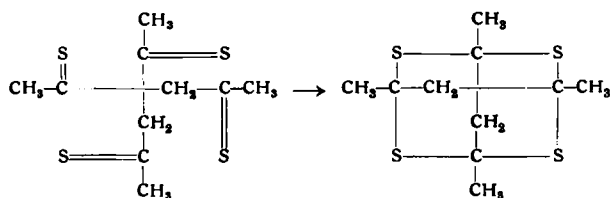
Auf Grund der Analysenwerte und des chemischen Verhaltens dieser Verbindungen wurde von *E. Fromm* und *P. Ziersch* für das Kondensationsprodukt aus Acetylaceton die Formel H vorgeschlagen.



1948 haben *A. Fredga* und *A. Brändström*<sup>24)</sup> diese Verbindungen erneut eingehend untersucht. Sie weisen darauf hin, daß die von *E. Fromm* und *P. Ziersch* aufgestellte Formel sterisch sehr unwahrscheinlich ist. Zu einer befriedigenden Formulierung gelangt man, wenn man zwei der Valenzstriche zwischen Kohlenstoff und Schwefel in anderer Weise verbindet, wie es Formel J zeigt. Formel J



ist aber gleich Formel XXXII. Damit käme dieser Verbindung Urotropin-Struktur zu und die Bezeichnung des Reaktionsproduktes aus Acetylaceton wäre dann 1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8-tetrathia-adamantan.



<sup>22)</sup> Compt. rend. 133, 48 [1901].

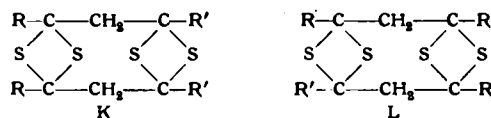
<sup>23)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 3599 [1906].

<sup>24)</sup> Arkiv Kemi, Mineral. Geol. 26 B, N:04, 1 [1948].

Die Bildung des Tetrathia-adamantan-Ringes würde demnach dem Darstellungsprinzip 4b entsprechen. Der Primärakt ist die Bildung der  $\beta$ -Dithioketone, die darauf in der Weise dimerisieren, daß sich vier  $C=S$ -Gruppen intramolekular addieren.

*A. Fredga* und *A. Brändström*<sup>24)</sup> konnten die Darstellung dieser Verbindungen sehr wesentlich dadurch verbessern, daß sie die  $\beta$ -Diketone in konz. alkoholischer Salzsäure lösten und in einem Kältegemisch von Aceton-Kohlendioxyd mit überschüssigem Schwefelwasserstoff behandelten. Eine ganze Reihe von  $\beta$ -Diketonen konnten so in die alkylierten Tetrathia-adamantane überführt werden. Derart gelingt auch die Umsetzung von 3-Methyl-acetylaceton, die von *E. Fromm* und *P. Ziersch*<sup>23)</sup> vergebens versucht worden war. Die Ausbeuten betragen zwischen 70 und 95% d.Th. Geringere Ausbeuten ergibt die Umsetzung von  $\beta$ -Ketoaldehyden. Aromatische Diketone mit Carbonylgruppen in Konjugation zum Benzolkern, wie Benzoyl-aceton und Dibenzoyl-methan, konnten nicht in die entsprechenden Tetrathia-adamantane überführt werden.

In allen Fällen, in denen unsymmetrische  $\beta$ -Diketone der Umsetzung mit Schwefelwasserstoff unterworfen wurden, wurde nur ein einheitliches Reaktionsprodukt erhalten. *A. Fredga* und *A. Brändström*<sup>25)</sup> sehen hierin eine starke Stütze für die Annahme einer Urotropin-Struktur dieser Verbindungen, da die alte Formulierung in diesem Falle zwei Strukturisomere (Formel K und L) erwarten läßt.



Bei einer Urotropin-Struktur ist dagegen in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen nur eine einzige Verbindung zu erwarten.

*A. Brändström*<sup>26)</sup> konnte durch Permanganat-Oxydation des aus 3-Methyl-acetylaceton erhaltenen 1,3,5,7,9,10-Hexamethyl-2,4,6,8-tetrathia-adamantans (XXXIII) ein Trisulfon erhalten. Er nimmt an, daß eine vollständige Oxydation zu einem Tetrasulfon deshalb unmöglich ist, weil mit der Oxydation eines Thioäthers zu einem Sulfon zugleich auch eine Verengung des Valenzwinkels zwischen  $C-S-C$  verbunden ist<sup>27)</sup>. Hierdurch tritt aber eine Verzerrung des gesamten Ringsystems bei der Oxydation ein, die eine Stabilitätsverminderung zur Folge hat. Die Oxydation des 4. Schwefels ist also aus sterischen Gründen nicht möglich, ohne daß es zu einer Zerstörung des Ringsystems kommt. So erklärt sich auch der Mißerfolg von *E. Fromm* und *P. Ziersch*<sup>23)</sup>, die aus 1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8-tetrathia-adamantan (XXXII) kein definiertes Oxydationsprodukt erhielten. Infolge der durch die Oxydation der Ringschwefelatome entstehenden Verzerrung des Ringsystems ist die im Ring befindliche  $CH_2$ -Gruppe gegen oxydative Einflüsse nicht mehr stabil. Der Ring wird an dieser Stelle der Molekel oxydativ gesprengt. Die Substitution der Wasserstoffe an dieser  $CH_2$ -Gruppe durch eine oder zwei Methyl-Gruppen setzt die Angreifbarkeit herab; dadurch läßt sich erklären, daß von 1,3,5,7,9,10-Hexamethyl-2,4,6,8-tetrathia-adamantans (XXXIII) und von 1,3,5,7,9,10,10-Octamethyl-2,4,6,8-tetrathia-adamantans (XXXVI) stabile Sulfone erhältlich sind.

Wegen eines weiteren Beweises für die Urotropin-Struktur dieses Ringsystems s. Dioxo-dithia-adamantane.

<sup>25)</sup> Arkiv för Kemi 7, 197 [1949].

<sup>26)</sup> Arkiv för Kemi 3, 41 [1951].

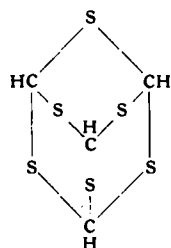
<sup>27)</sup> A. Lüttringhaus u. K. Buchholz, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 2057 [1939].



| $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindung      | Kondensationsprodukt  | Fp °C           | Ausbeute in % | Literatur <sup>28)</sup> |
|-------------------------------------|---|-----------------|---------------|--------------------------|
| Acetylaceton .....                  | 1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8-tetrathia-adamantan (XXXII)   | 161             | 85            | 22, 23, 24)              |
| 3-Methyl-acetylaceton .....         | 1,3,5,7,9,10-Hexamethyl-2,4,6,8-tetrathia-adamantan (XXXIII)  | 128             | 70            | 24)                      |
|                                     | daraus Oxydationsprodukt: 1,3,5,7,9,10-Hexamethyl-2,4,6,8-tetrathia-adamantan-2,4,6-trisdisoxyd (XXXIV)   | ca. 260 (Zers.) | —             | 26)                      |
| 3,3-Dimethyl-acetylaceton .....     | 1,3,5,7,9,9,10,10-Octamethyl-2,4,6,8-tetrathia-adamantan (XXXV)   | 227             | —             | 23)                      |
|                                     | daraus Oxydationsprodukt: 1,3,5,7,9,9,10,10-Octamethyl-2,4,6,8-tetrathia-adamantan-2,6-bisdisoxyd (XXXVI) | 350 (Zers.)     | —             | 23)                      |
| Heptandion-(3,5) .....              | 1,3,5,7-Tetraäthyl-2,4,6,8-tetrathia-adamantan (XXXVII)   | 164,5–165       | 85            | 24)                      |
| Nonandion-(4,6) .....               | 1,3,5,7-Tetraäthyl-2,4,6,8-tetrathia-adamantan (XXXVIII)  | 136,5           | 90            | 25)                      |
| Pentadecandion-(7,9) .....          | 1,3,5,7-Tetrahexyl-2,4,6,8-tetrathia-adamantan (XXXIX)  | 92–93           | 75            | 25)                      |
| Hexandion-(2,4) .....               | 1,3-Dimethyl-5,7-diäthyl-2,4,6,8-tetrathia-adamantan (XL)   | 136–136,5       | 85            | 24)                      |
| Heptandion-(2,4) .....              | 1,3-Dimethyl-5,7-dipropyl-2,4,6,8-tetrathia-adamantan (XLI)   | 113             | 85            | 25)                      |
| Decandion-(2,4) .....               | 1,3-Dimethyl-5,7-dihexyl-2,4,6,8-tetrathia-adamantan (XLII)   | 71              | 95            | 25)                      |
| 5,5-Dimethyl-pentanon-(3)-al-(1) .. | 1,3-Di-tert. butyl-2,4,6,8-tetrathia-adamantan (XLIII)  | 176             | ca. 50        | 25)                      |
| 2,2-Dimethyl-hexandion-(3,5) .....  | 1,3-Dimethyl-5,7-di-tert. butyl-2,4,6,8-tetrathia-adamantan (XLIV)  | 164             | 85            | 25)                      |
| 1-Phenyl-hexandion-(3,5) .....      | 1,3-Dimethyl-5,7-di-( $\beta$ -phenyläthyl)-2,4,6,8-tetrathia-adamantan (XLV)                             | 110–110,5       | 75            | 25)                      |

Tabelle 3  
Übersicht über bekannte 2,4,6,8-Tetrathia-adamantane

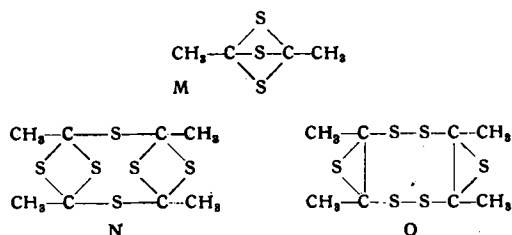
#### f) 2,4,6,8,9,10-Hexathia-adamantan



1886 beobachtete *J. Bongartz*<sup>28)</sup> bei der Einwirkung von Zinkchlorid auf Thioessigsäure unter Salzsäure- und Schwefelwasserstoff-Entwicklung die Abscheidung einer kristallinen Verbindung vom Fp 224–225 °C und der Zusammensetzung  $C_4H_6S_6$ . Gegen konz. Kalilauge erwies sich diese Verbindung auch

oberhalb 200 °C stabil. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat ergab Oxydationsprodukte, die aber nicht rein isoliert werden konnten. *J. Bongartz* stellte für diese Verbindung die Strukturformel M auf.

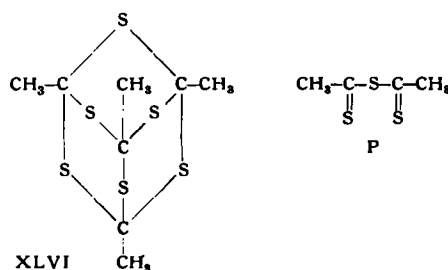
Die gleiche Verbindung wurde auch von *P. Candiani*<sup>29)</sup> bei der Einwirkung von Brom auf Thioessigsäure erhalten. Dabei ergab sich, daß nicht Brom selbst, sondern der bei der Einwirkung von Brom auf Thioessigsäure gebildete Bromwasserstoff als Kondensationsmittel wirkt. Die Molekulargewichtsbestimmung von *P. Candiani* zeigte, daß die von *J. Bongartz* gefundene Summenformel zu verdoppeln ist. *P. Candiani* stellte auf Grund seiner Ergebnisse zwei Strukturformeln (N und O) zur Diskussion.



*E. Fromm* und *G. Mangler*<sup>30)</sup> haben das Verhalten der Verbindung gegen verschiedene chemische Einflüsse näher untersucht. Dabei erwies sich die Verbindung stabil gegen die verschiedensten Reduktionsmittel. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat konnte ein Disulfon erhalten werden. Dagegen gelang es nicht, ein Oxydationsprodukt mit höherem Sauerstoff-Gehalt zu isolieren. Energische Oxydation führt zur Zerstörung der Substanz.

Das Verhalten gegen Reduktionsmittel schließt das Vorhandensein von Schwefel-Schwefel-Bindungen und damit die Formel O aus. In dem Ergebnis der Oxydation sehen *E. Fromm* und *G. Mangler* eine Bestätigung für die Formel N, da die Bildung eines Disulfons dafür spricht, daß zwei der sechs Schwefel-Atome unterschiedlich gebunden sind. Die nähere Untersuchung der Brom-Einwirkung führte zwar zu einer Reihe Brom-haltiger Abbauprodukte, aus denen sich aber kein Schluß auf die Konstitution der Verbindung ziehen läßt.

Später erhielten *R. W. Borgeson* und *J. A. Wilkinson*<sup>31)</sup> die gleiche Verbindung, als sie Acetylchlorid oder Acetylbromid auf flüssigen Schwefelwasserstoff einwirken ließen. In offensichtlicher Unkenntnis der früheren Arbeiten über diese Verbindung stellten sie die Formel P auf. Zur Erklärung des auch von ihnen gefundenen doppelten Molekulargewichtes nahmen sie an, daß die Verbindung in Lösung assoziiert sei.



Von *B. Holmberg* und *E. Schjanberg*<sup>32)</sup> wurde festgestellt, daß sich diese Verbindung gelegentlich auch spontan beim Aufbewahren von Thioessigsäure bilden kann. Da bei der Reaktion Schwefelwasserstoff frei wird, kann dies zu Unfällen führen, wenn Thioessigsäure in Ampullen aufbewahrt wird.

*A. Fredga*<sup>33)</sup> konnte dann zeigen, daß sich die Struktur dieser Verbindung ähnlich wie im Falle des 1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8-tetrathia-adamantans sehr viel befriedigender deuten läßt, wenn man auch hier eine Urotropin-Struktur der Verbindung annimmt. Die Verbindung wäre dann als 1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8,9,10-hexathia-adamantan (XLVI) zu bezeichnen.

Die Bildung eines wohldefinierten Disulfons als höchste isolierbare Oxydationsstufe, die als stärkstes Argument für die Formel N gelten kann, deutet *A. Fredga* genau wie die Sulfon-Bildung bei den 2,4,6,8-Tetrathia-adamantanen als sterischen Effekt. Er nimmt an, daß auch bei diesem Ringsystem die vollständige Oxydation der sechs Ring-Schwefelatome deshalb nicht möglich ist, weil bereits beim Disulfon infolge der Verengung des Valenzwinkels zwischen C–S–C eine so weitgehende Verzerrung und dadurch bedingte Instabilität des Ringsystems erreicht ist, daß ein Trisulfon bereits nicht mehr stabil ist.

Der Vergleich des UV-Spektrums dieser Verbindung mit dem UV-Spektrum des 1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8-tetrathia-adamantans (XXXII) ergab eine weitgehende Ähnlichkeit. Dies dürfte als ein weiteres Argument dafür dienen, daß beide Verbindungen ähnliche Struktur besitzen.

<sup>28)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 19, 2182 [1886].

<sup>29)</sup> Gaz. chim. ital. 25, I, 81 [1895].

<sup>30)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 204 [1901].

<sup>31)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 57, 1455 [1929].

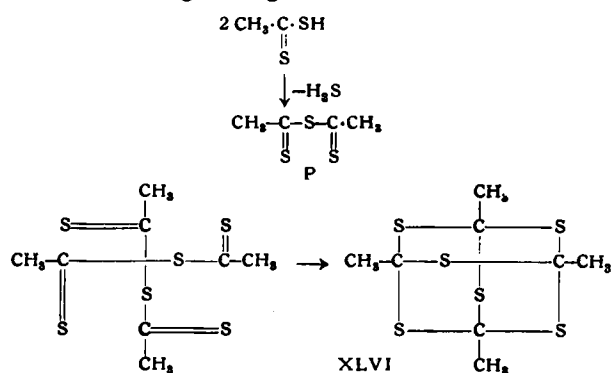
<sup>32)</sup> Tidskrift för Teknisk-Vetenskaplig Forskning 1942, 2, 84.

<sup>33)</sup> Arkiv Kemi, Mineral. Geol. 25 B, N:08, 1 [1947].

A. Fredga und H. Bauer<sup>34)</sup> haben weitere Thiocarbon-säuren in die entspr. 1,3,5,7-Tetraalkyl-2,4,6,8,9,10-hexathia-adamantane überführt. Als Darstellungsmethode wurde sowohl die Behandlung mit Zinkchlorid als auch die von R. W. Borgeson und J. A. Wilkinson angegebene Methode der Umsetzung von Carbonsäurechloriden mit flüssigem Schwefelwasserstoff angewandt. Die höheren n-Paraffin-carbonsäuren ergeben bemerkenswerter Weise wesentlich geringere Ausbeuten der cyclischen Verbindungen als die Thioessigsäure. Verzweigte Thiocarbon-säuren lassen sich überhaupt nicht in dieser Weise cyclisieren. Sehr schön läßt sich in der Reihe der 1,3,5,7-Tetraalkyl-2,4,6,8,9,10-hexathia-adamantane zeigen, wie mit länger werdenden Seitenketten der Schmelzpunkt erheblich absinkt.

Eine weitere Möglichkeit der Darstellung von Verbindungen mit diesem Ringsystem, die zugleich auch einen Einblick in den Reaktionsmechanismus der Bildung dieses Ringsystems gestattet, wurde von H. Stetter und H. J. Krause<sup>35)</sup> gefunden. Es zeigte sich nämlich, daß sich diese Verbindungen sehr viel glatter und mit besserer Ausbeute bilden, wenn man an Stelle von Thioessigsäuren Dithioessigsäuren der Behandlung mit Zinkchlorid unterwirft. Gibt man z. B. zu Dithioessigsäure eine geringe Menge Zinkchlorid, so tritt eine lebhafte Reaktion ein. Es entweichen Ströme von Schwefelwasserstoff und das Reaktionsgemisch erstarrt unter Abscheidung von 1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8,9,10-hexathia-adamantan (XLVI), das auf diese Weise in 80proz. Ausbeute erhalten wird, während aus Thioessigsäure maximal nur 33% der Theorie erhalten werden können.

Die Leichtigkeit, mit der sich das Ringsystem aus der Dithioessigsäure in hoher Ausbeute bildet, macht es wahrscheinlich, daß die primäre Reaktion eine Schwefelwasserstoff-Abspaltung aus zwei Molekeln Dithioessigsäure darstellt. Hierbei bildet sich als Primärprodukt ein Schwefel-Analoges des Acetanhydrids der Formel P. Zwei Molekel dieser Verbindung vermögen nun zu dimerisieren.



Demnach wäre auch für die Bildungsweise aus Thioessigsäure die Verbindung P als Zwischenprodukt zu fordern. Es ist wahrscheinlich, daß der unter dem Einfluß des Zinkchlorids abgespaltene Schwefelwasserstoff einen Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel in den Carbonyl-Gruppen bewirkt, wobei sich unter Freiwerden von Essigsäure auch hier P bildet.

Kristallographisch wurde das 1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8,9,10-hexathia-adamantan (XLVI) untersucht. Nach L. Deverin<sup>36)</sup> gehört die Verbindung dem orthorhombischen System an. Spätere röntgenographische Untersuchungen von G. Hägg und B. Nygårdh<sup>37)</sup> ergaben dagegen, daß die Kristalle monoklin sind. Der Gruppenabstand wurde mit  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$  bestimmt. Die Werte für die Elementarzelle sind:  $\alpha = 13,06 \text{ \AA}$ ;  $b = 12,22 \text{ \AA}$ ;  $c = 8,41 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 93,29^\circ$ . Die Elementarzelle enthält vier Molekeln.

<sup>34)</sup> Arkiv för Kemi 2, 113 [1950].

<sup>35)</sup> H. J. Krause, Dissertat. Bonn 1954.

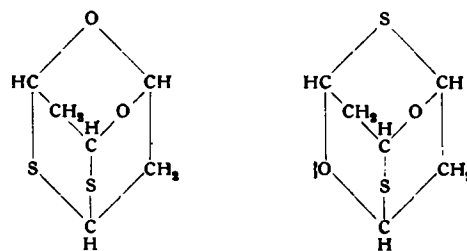
<sup>36)</sup> Schweiz. mineral. petr. Mitt. 78, 674 [1938].

<sup>37)</sup> Arkiv Kemi, Mineral. Geol. 25 B, N: 08,4 [1947].

| Verbindung  | Fp °C       | Literatur               |
|---|-------------|-------------------------|
| 1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8,9,10-hexathia-adamantan (XLVI) .....                  | 224–225     | 34, 39, 40, 41, 42, 43) |
| daraus Oxydationsprodukt:   |             |                         |
| 1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8,9,10-hexathia-adamantan-2,6-bis(dioxyd) (XLVII) ..... | 250 (Zers.) | 39)                     |
| 1,3,5,7-Tetraäthyl-2,4,6,8,9,10-hexathia-adamantan (XLIX) .....                   | 122,5–123,5 | 34)                     |
| 1,3,5,7-Tetrapropyl-2,4,6,8,9,10-hexathia-adamantan (L) .....                     | 133,5–134   | 34)                     |
| 1,3,5,7-Tetrabutyl-2,4,6,8,9,10-hexathia-adamantan (LI) .....                     | 66–67       | 34)                     |
| 1,3,5,7-Tetrapentyl-2,4,6,8,9,10-hexathia-adamantan (LII) .....                   | 45,5–46,5   | 34)                     |
| 1,3,5,7-Tetrahexyl-2,4,6,8,9,10-hexathia-adamantan (LIII) .....                   | 79,5–80,5   | 34)                     |
| 1,3,5,7-Tetraheptyl-2,4,6,8,9,10-hexathia-adamantan (LIV) .....                   | 65–65,5     | 34)                     |
| 1,3,5,7-Tetraoctyl-2,4,6,8,9,10-hexathia-adamantan (LV) .....                     | 44–45       | 34)                     |

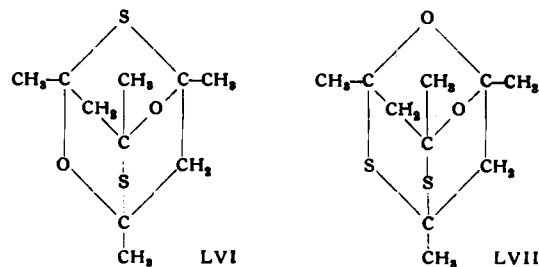
Tabelle 4  
Die bekannten Verbindungen aus der Reihe des 2,4,6,8,9,10-Hexathia-adamantans

#### g) 2,4-Dioxa-6,8-dithia-adamantan und 2,6-Dioxa-4,8-dithia-adamantan



Leitet man bei Zimmertemperatur Schwefelwasserstoff in eine 20proz. Lösung von Acetylaceton in konz. Salzsäure, so erhält man an Stelle des zu erwartenden 1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8-tetrathia-adamantans (XLVI) in 10 bis 15proz. Ausbeute Kristalle vom Fp 138–139 °C und der Zusammensetzung  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$ .

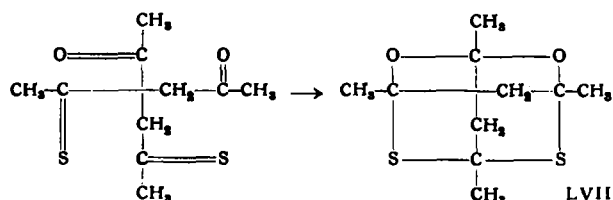
A. Brändström<sup>38)</sup> hat diese Kristalle näher untersucht. Durch Wasserdampfdestillation und fraktionierte Kristallisation konnte er zwei Isomere abtrennen. Das eine Isomere ist mit Wasserdampf destillierbar und schmilzt bei 131,2 bis 131,4 °C, während das zweite Isomere bei 138,2–138,4 °C schmilzt und mit Wasserdampf nur wenig flüchtig ist. Die UV-Spektren sind sehr ähnlich und gleichen weitgehend dem UV-Spektrum des 1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8-tetrathia-adamantans (XXXII). Dies kann als Beweis dafür gelten, daß diese Verbindungen sich vom 1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8-tetrathia-adamantan (XXXII) nur dadurch unterscheiden, daß zwei der Ringschwefelatome durch Sauerstoff ersetzt sind. Es lassen sich zwei Strukturisomere voraussehen, die durch die beiden Formeln LVI und LVII wiedergegeben werden.



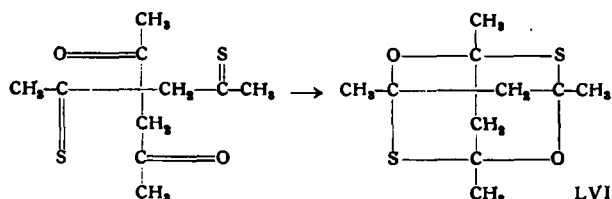
LVII ist 1,3,5,7-Tetramethyl-2,4-dioxa-6,8-dithia-adamantan, während LVI als 1,3,5,7-Tetramethyl-2,6-dioxa-4,8-dithia-adamantan zu bezeichnen ist.

Diese beiden Formeln konnte *A. Brändström* den isolierten Isomeren auf Grund der Ergebnisse der Oxydation dieser Isomeren zuordnen. Die bei 131,2–131,4 °C schmelzende Verbindung ergibt bei der Permanganat-Oxydation ein Disulfon mit einem Zersetzungspunkt von 250 °C, während das höher schmelzende Isomere durchgreifend unter Entwicklung von Kohlendioxyd oxydiert wird. Das höher schmelzende Isomere verhält sich demnach bei der Oxydation ganz ähnlich wie 1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8-tetrathia-adamantan (XLVI). Für diese Ähnlichkeit spricht auch das Verhalten beider Verbindungen gegenüber Quecksilber(II)-chlorid, das mit beiden Verbindungen nicht näher untersuchte kristalline Fällungen ergibt, während mit dem niedriger schmelzenden Isomeren keine derartige Fällungen erhalten werden können. Es kann demnach als wahrscheinlich gelten, daß die höher schmelzende Verbindung ebenfalls zwei benachbarte Ringschwefelatom im gleichen Ring enthält. Sie wäre demnach 1,3,5,7-Tetramethyl-2,4-dioxa-6,8-dithia-adamantan (LVII). Die Bildung eines stabilen Disulfons aus dem niedriger schmelzenden Isomeren spricht dafür, daß hier die beiden Ringschwefelatom verschiedenen Ringen angehören. Die durch die Bildung der Sulfo-Gruppen bedingte Verzerrung des Ringsystems ist in diesem Falle am geringsten. Demnach wäre die bei 131,2–131,4 °C schmelzende Verbindung 1,3,5,7-Tetramethyl-2,6-dioxa-4,8-dithia-adamantan (LVI).

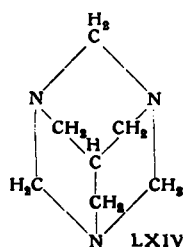
Die Bildung dieser beiden isomeren Ringsysteme kann man sich nach Darstellungsprinzip 4b vorstellen. Im Falle der Bildung des 1,3,5,7-Tetramethyl-2,4-dioxa-6,8-dithia-adamantans (LVII) läßt sich denken, daß nur ein Carbonylsauerstoff im Acetylaceton gegen Schwefel ausgetauscht wird unter Bildung von Monothio-acetylaceton, welches dann dimerisiert, wobei die Thiocarbonyl-Gruppen und die Keto-Gruppen sich nach Art einer Mischpolymerisation addieren.



Im anderen Falle bildet sich das Ringsystem durch Addition von einem Mol Acetylaceton an ein Mol Dithio-Acetylaceton nach dem gleichen Prinzip.



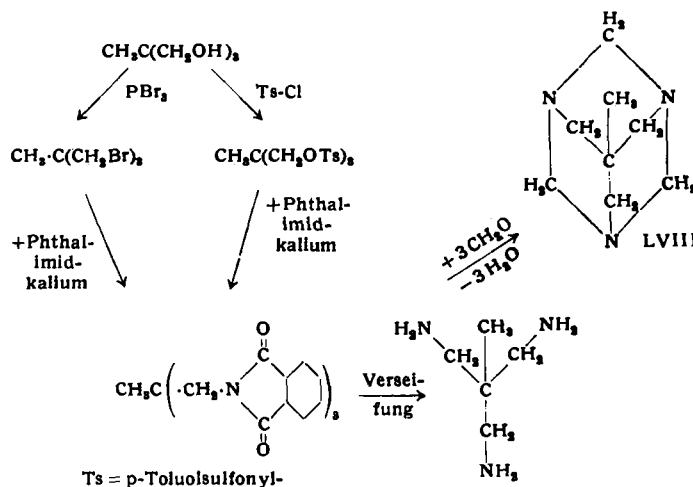
#### h) 1,3,5-Triaza-adamantan



Formal unterscheidet sich dieses Ringsystem von dem des Urotropins durch Ersatz eines Ringstickstoffatoms gegen Kohlenstoff. *H. Stetter*

und *W. Böckmann*<sup>38)</sup> haben dieses Ringsystem dem Darstellungsprinzip 3a folgend dargestellt.

Als leicht zugängliches Ausgangsmaterial für diese Synthese diente Pentaglycerin, das mit Phosphortribromid in 1,1,1-Tri-(brommethyl)-äthan überführt wurde. Durch Kondensation dieses Tribromids mit Phthalimidkalium wurde die Triphthalimido-Verbindung erhalten. Die gleiche Verbindung konnte in besserer Ausbeute auch bei der Kondensation des Pentaglycerin-tritosylesters mit Phthalimidkalium erhalten werden. Die Verseifung der Triphthalimido-Verbindung ergab 1,1,1-Tri-(aminomethyl)-äthan. Durch Kondensation dieses Triamins mit 3 Mol Formaldehyd wurde eine bei 175 °C schmelzende, kristallisierte Verbindung erhalten. Ihre Analyse ergab, daß es sich hier um 7-Methyl-1,3,5-triaza-adamantan (LVIII) handelt.



Die Löslichkeiten des 7-Methyl-1,3,5-triaza-adamantans sind ähnlich wie die des Urotropins. Es sublimiert bereits bei 100 °C, ist aber weniger flüchtig als Urotropin. Für diese geringere Flüchtigkeit dürfte die seitenständige Methyl-Gruppe verantwortlich sein.

Chemisch unterscheidet sich die Verbindung vom Urotropin durch eine wesentlich höhere Stabilität. Während Urotropin in wäßriger Lösung oberhalb 50 °C teilweise in Formaldehyd und Ammoniak zerfällt und gegen Säuren sehr empfindlich ist, läßt sich 7-Methyl-1,3,5-triazaadamantan (LVIII) ohne Zersetzung mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad eindampfen. Dieses Ringsystem zeigt damit ganz ungewöhnliche Stabilität der an sich sehr säureempfindlichen Aldehyd-Amin-Bindung. In wasserfreien Lösungsmitteln bildet die Verbindung ein sehr hygroskopisches Hydrochlorid mit 2 Mol Salzsäure auf ein Mol Base, während man aus wäßrigen Lösungen nur ein Monohydrochlorid erhält.

Später konnten *R. Lukes* und *K. Syhora*<sup>39a)</sup> nach dem gleichen Darstellungsprinzip auch 1,3,5-Triaza-adamantan (LXIV) selbst erhalten. Dafür die Kondensation mit Formaldehyd benutzte Tri-(aminomethyl)-methan erhielten sie durch *Curtius*schen Abbau von Methan-triessigsäure, deren Synthese verbessert wurde. 1,3,5-Triaza-adamantan schmilzt bei 260 °C (Zers.) und sublimiert beim Erhitzen. Röntgenographisch konnte die hochsymmetrische Struktur bewiesen werden.

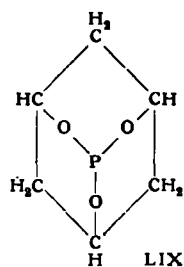
#### i) 1,3,5,7-Tetraaza-adamantan, Hexamethylentetramin, Urotropin

Auf diese am längsten bekannte Verbindung dieser Struktur soll im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden.

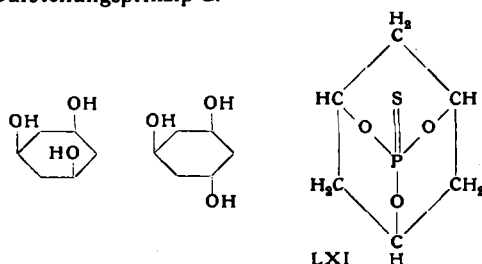
<sup>38)</sup> Chem. Ber. 84, 834 [1951].

<sup>39a)</sup> Chemické Listy 45, 731 [1952].

### j) 1-Phospha-2,8,9-trioxa-adamantan

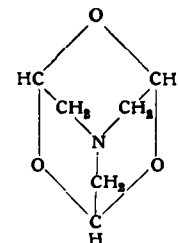


Läßt man auf  $\alpha$ -Phloroglucit in Pyridin Phosphortrichlorid einwirken, so erhält man nach dem Aufarbeiten des Reaktionsgemisches einen kristallisierten Phosphorigsäureester vom Fp 207 °C, dem auf Grund der Analysenergebnisse die Struktur eines 1-Phospha-2,8,9-trioxa-adamantans (LIX) zukommt. Auf diese Weise konnten *H. Stetter* und *K. H. Steinocker*<sup>39)</sup> den Konfigurationsbeweis dafür erbringen, daß  $\alpha$ -Phloroglucit cis-Struktur besitzt. Nur die cis-Form ist aus sterischen Gründen zur Bildung eines derartigen Esters befähigt.  $\beta$ -Phloroglucit muß dann aber trans-Konfiguration besitzen. Die Darstellung entspricht dem Darstellungsprinzip 2.



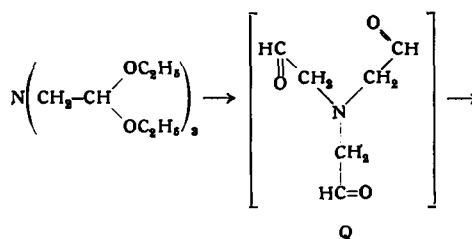
Der Phosphorigsäureester ist sehr oxydationsempfindlich und wandelt sich bereits mit dem Sauerstoff der Luft in den Phosphorsäureester, das 1-Phospha-2,8,9-trioxa-adamantan-1-oxyl (LX) vom Fp 267–268 °C um, der auf einfachere Weise auch durch direkte Kondensation von cis-Phloroglucit mit Phosphoroxychlorid in Pyridin erhalten werden kann. Durch Addition von Schwefel an den Phosphorigsäureester erhält man 1-Phospha-2,8,9-trioxa-adamantan-1-sulfid (LXI) vom Fp 250–251 °C. Auch diesen Thiophosphorsäureester erhält man einfach durch Kondensation von cis-Phloroglucit mit Phosphorsulfchlorid in Pyridin. Als echte Verbindungen mit Urotropin-Struktur zeigen diese Ester neben einem ungewöhnlich hohen Schmelzpunkt die charakteristische Flüchtigkeit unterhalb des Schmelzpunktes.

### k) 1-Aza-4,6,10-trioxa-adamantan (Trimorpholin)



Dieses Ringsystem wurde 1908 von *L. Wolff* und *R. Marburg*<sup>40)</sup> nach dem 3. Darstellungsprinzip erhalten. Als Ausgangsmaterial benutzten sie Triacetalylamin, das aus Chloracetal durch Umsetzung mit Ammoniak neben Diacetalylamin erhalten wird. Die Verseifung dieses Triacetals mit konz. Salzsäure ergibt an Stelle des zu erwartenden Trialdehyds nach der Aufarbeitung eine kristallisierte Verbindung vom Zersetzungspunkt 210–220 °C, die leicht sublimierbar ist. Sie zeigt zwar die für den zu erwartenden Trialdehyd Q berechneten Analysenwerte, gibt aber keinerlei Aldehyd-Reaktion. Gegen den Einfluß von Säure und Alkali erweist sich die Verbindung stabil. Gegen Oxyda-

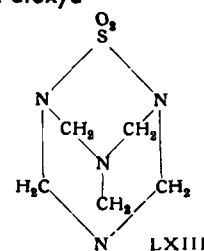
tionsmittel und Reduktionsmittel ist sie ebenfalls sehr widerstandsfähig. Dieses Verhalten der Verbindung läßt sich nur deuten, wenn man auch hier, ähnlich wie bei der Bildung des 2,4,9-Trioxa-adamantans annimmt, daß bei der Verseifung von Triacetalylamin primär der Trialdehyd Q gebildet wird, der dann eine „intramolekulare Paraldehyd-Bildung“ erleidet, wobei 1-Aza-4,6,10-trioxa-adamantan (LXII) entsteht, das von *L. Wolff* und *R. Marburg* als Trimorpholin bezeichnet wurde.



Die Base ist leicht wasserlöslich, kann aber aus der wäßrigen Lösung durch Fällung als Quecksilberchlorid-Doppelsalz abgetrennt werden. Weitere in Wasser schwer lösliche Salze, die sich ebenfalls für die Isolierung der Base aus wäßrigen Lösungen eignen, sind das Nitrat, das Oxalat, das Pikrat und das Salz der Goldchlorid-chlorwasserstoffsäure. Mit Methylchlorid und Methyljodid lassen sich gut kristallisierte quarternäre Salze erhalten. Durch Oxydation bekommt man das Aminoxyd.

Trimorpholin gehört dem monoklinen, holoedrischen Kristallsystem an;  $a : b : c = 1,0923 : 1 : 0,5879$ ;  $\beta = 64^\circ 17'$ ; Doppelbrechung:  $\gamma - \alpha = 0,0264$ .

### l) 1,3,5,7-Tetraaza-2-thia-adamantan-2-dioxyd (Penta-methylentetraminsulfon)



Fügt man zu einer Lösung von Sulfamid in konz. Ammoniak 40proz. Formaldehyd-Lösung, so erhält man in 88proz. Ausbeute eine kristallisierte Verbindung der Zusammensetzung  $C_6H_{10}N_4SO_2$  vom Fp 224–225 °C (Zers.). Sie zerfällt ähnlich wie Urotropin bereits beim Kochen in schwach saurer Lösung unter Rückbildung von Sulfamid, Formaldehyd und Ammoniak. Beim Nitrieren bildet sich der Sprengstoff Hexogen, der auch bei der Nitrierung von Urotropin entsteht. Mit Säuren werden kristallisierte Salze erhalten, von denen das Phosphat und das Pikrat schwerlöslich sind. Mit Silbernitrat bildet sich eine schwerlösliche Additionsverbindung. Unter Berücksichtigung dieser Befunde wurde dieser Verbindung von *A. M. Paquin*<sup>41)</sup> die Struktur des 1,3,5,7-Tetraaza-2-thia-adamantan-2-dioxyds (LXIII) zuerkannt.

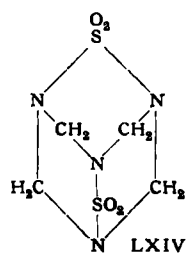
Da bei der Darstellung dieser Verbindung kein Zwischenprodukt gefaßt worden ist, läßt sich ein Reaktionsmechanismus für die Bildung dieser Verbindung nicht mit Sicherheit aufstellen. Wahrscheinlich dürfte die Bildung dem 1. oder 4. Darstellungsprinzip folgen.

<sup>39)</sup> Chem. Ber. 85, 451 [1952].

<sup>40)</sup> Liebigs Ann. Chem. 363, 184 [1908].

<sup>41)</sup> Diese Ztschr. 60, 317 [1948], Farbwerke Hoechst, DBP. 855 566 vom 30. 4. 1943.

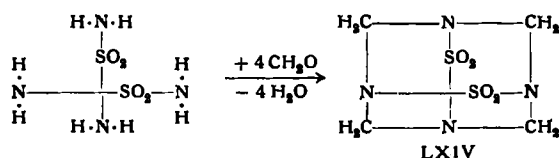
m) 1,3,5,7-Tetraaza-2,6-dithia-adamantan-2,6-bisdioxyd (Tetramethylen-disulfotetramin)



Dieses Ringsystem stellt eine der interessantesten Verbindungen mit Urotropin-Struktur dar. Bei Arbeitern in einer Polsterwarenfabrik traten schwere Vergiftungsfälle auf. Die Ursache war ein Polstermaterial, das mit einem Polykondensat aus Sulfamid und Formaldehyd imprägniert war. G. Hecht und H. Henecka<sup>42)</sup> gelang es, aus diesem

Material eine hochtoxische, kristallisierte Verbindung vom Fp 255-260 °C (Zers.) und der Zusammensetzung  $C_4H_8O_4N_4S_2$  zu isolieren. Durch Vergleich der Debye-Scherrer-Röntgenogramme dieser Verbindung mit denen des Urotropins konnte festgestellt werden, daß beide Verbindungen isoster sind. Aus diesem Grunde wurde der Verbindung von G. Hecht und H. Henecka die Struktur eines 1,3,5,7-Tetraaza-2,6-dithia-adamantan-2,6-bisdioxyds (LXIV) zugeordnet.

Die Synthese gelang sehr einfach durch Kondensation von Sulfamid mit Formaldehyd in stark mineralaurer Lösung. Diese Bildungsweise folgt dem Darstellungsprinzip 4a entsprechend dem folgenden Formelschema.



<sup>42)</sup> Diese Ztschr. 61, 365 [1949].

Die Toxizität der Verbindung ist überraschend hoch. Sie beträgt im Tierversuch an der Maus subcutan 0,1–0,2 mg/kg und oral 0,2–0,25 mg/kg. Damit ist diese Verbindung etwa fünfmal toxischer als Strychnin. Über das Bild dieser Vergiftungen berichtet J. Hagen<sup>43)</sup>. Die starke Toxizität ist umso überraschender als weder Sulfamid noch das nahe verwandte 1,3,5,7-Tetraaza-2-thia-adamantan-2-dioxyd (LXIII) toxische Wirkungen zeigen. Die Verbindung wurde durch Patent als Mittel zur Bekämpfung von Nagetieren geschützt<sup>44)</sup>.

### Zusammenfassung

Es war das Ziel dieser Arbeit, einen vollständigen Überblick über die Chemie der organischen Verbindungen mit Urotropin-Struktur zu geben, wobei Urotropin selbst nicht berücksichtigt werden konnte. Wenn auch die bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiet über einen ersten Anfang nicht hinausgegangen sind, so zeigen die bisher erhaltenen Ergebnisse doch schon jetzt, daß die Chemie dieser Verbindungen eine Sonderstellung im Rahmen der organischen Chemie einnimmt, und daß die weitere Bearbeitung eine Fülle von interessanten Ergebnissen erwarten läßt. Die wichtigste Voraussetzung hierfür ist es aber, daß neue einfache Synthesen für solche Ringsysteme geschaffen werden, die auch die Einführung funktioneller Gruppen gestatten.

Eingeg. am 4. Januar 1954 [A 549]

<sup>43)</sup> Dtsch. Med. Wschr. 75, 183 [1950].

<sup>44)</sup> Farbenfabr. Bayer, Schwz. P. 271574 v. 22. 12. 1948.

## Vorlesungsversuch zur Erläuterung der Eisentitration nach Zimmermann-Reinhardt

Von Prof. Dr. HARALD SCHÄFER, Münster

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster/Westf.

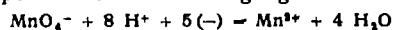
Die Wirkungsweise des Mangan(II)-Zusatzes bei der Eisen-Bestimmung nach Zimmermann-Reinhardt wird bis heute in Lehrbüchern verschieden gedeutet. Ein einfacher Vorlesungsversuch zeigt, daß die unter den Bedingungen der Maßanalyse — aber in Abwesenheit von Mn(II) — eintretende Chlor-entwicklung auf eine induzierte Reaktion zurückzuführen ist. In dieses Reaktionsgeschehen greift Mn(II) ein.

Titriert man zweiwertiges Eisen in salzsaurer Lösung mit Permanganat, so wird zuviel Permanganat verbraucht, weil außer Fe(II) auch  $Cl^-$  oxydiert wird, und weil  $Cl_2$  mit Fe(II) nur langsam reagiert. Nach der Arbeitsvorschrift von Zimmermann-Reinhardt<sup>1)</sup> vermeidet man die Oxydation des Chlorids durch Zugabe von Mangan(II)-salz. Obwohl diese Arbeitsweise außerordentlich häufig zur Bestimmung von Eisen verwendet wird, sind die Darlegungen über die Wirkungsweise des Mangan(II)-Zusatzes auch in neueren Lehrbüchern nicht einheitlich:

a) Einige Autoren beschreiben die Reaktion ganz im Sinne der ältesten Forscher<sup>2)</sup> auf diesem Gebiet rein kinetisch als induzierte Reaktion: Die Umsetzung des Mn(VII) mit Fe(II) verläuft über eine instabile Eisenverbindung mit höherer Oxydationsstufe als (III), und diese

liefert mit  $Cl^-$  freies Chlor. Die Oxydation des  $Cl^-$ -Ions wird also durch die Reaktion von Mn(VII) mit Fe(II) induziert. Das zugefügte Mn(II) greift in das Reaktionsgeschehen ein, entweder, indem es an Stelle von Fe(II) mit Mn(VII) reagiert und so die Entstehung der höher oxydierten Fe-Stufe verhindert, oder, indem es die höher oxydierte Fe-Stufe abfängt und damit deren Reaktion mit  $Cl^-$  unmöglich macht (Acceptor-Verdrängung).

b) In anderen Büchern findet man dagegen die Angabe, daß die durch den Mn(II)-Zusatz eintretende Herabsetzung des Redoxpotentials für den Vorgang



entscheidend für das Ausbleiben der Chlorid-Oxydation sei. Man behandelt die Frage hier also vom Standpunkt der Reaktionsgleichgewichte aus.

Wegen der praktischen Bedeutung des Verfahrens ist es wohl nicht überflüssig im analytischen Unterricht zu zeigen, daß die  $Cl_2$ -Entwicklung unter den bei der Maß-

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. „Handbuch f. d. Eisenhüttenlaboratorium“, herausgeg. vom Chemikerausschuß des V.D.E. Bd. I, 22. Düsseldorf 1939.

<sup>2)</sup> F. Kessler, Poggendorffs Ann. Physik Chem. 118, 17, 44 [1863]; 119, 218, 225 [1863]. C. Zimmermann, Liebigs Ann. Chem. 213, 307, 311 [1882]. W. Manchot, ebenda 325, 105, 110, 113 [1902]. A. Skrabal, Z. analyt. Chem. 42, 359, 389 [1903].