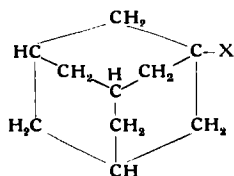


tan (X) fast quantitativ 1-Chlor-adamantan (XI). X konnte durch alkalische Verseifung von 1-Acetamino-adamantan (IX)



- | | |
|--|---|
| I: X = -Br | VIII: X = -O-SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃ |
| II: X = -OH | IX: X = -NH-CO-CH ₃ |
| III: X = -COOH | X: X = -NH ₂ |
| IV: X = -COCl | XI: X = -Cl |
| V: X = -COOC ₂ H ₅ | XII: X = -NH-COOC ₂ H ₅ |
| VI: X = -CH ₂ OH | XIII: X = -NH-SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃ |
| VII: X = -CH ₃ | |

bei hoher Temperatur erhalten werden. Ebenso bildet sich X durch Verseifung von XII, das durch Hofmann-Abbau von Adamantan-carbonsäureamid-(1) in Methanol erhalten wurde. X ist gegenüber kochender Salzsäure stabil. Dagegen wurde beim Erhitzen von XII und N-p-Toluolsulfonyl-1-amino-adamantan (XIII) mit konz. Salzsäure fast quantitativ XI erhalten.

Der glatte Austausch der Acylamino- und Sulfonamid-Gruppe gegen Chlor sowie der eindeutige Verlauf der Kochschen Synthese und der Ritter-Reaktion lassen auf eine starke Bevorzugung des Adamantyl-(1)-Carbonium-Ions schließen, die mit den bisherigen Beobachtungen bei Carboniumionen-Reaktionen am Brücken-C-Atom nicht vereinbar sind.

Eingegangen am 25. Mai 1959 [Z 787]

¹⁾ St. Landa, S. Kriebel u. E. Knobloch, Chem. Listy 48, 61 [1954]. — ²⁾ St. Landa u. S. Hala, ebenda 51, 2325 [1957]. — ³⁾ V. Prelog u. R. Seiwerth, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1769 [1941]. — ⁴⁾ H. Koch u. W. Haaf, Liebigs Ann. Chem. 678, 251 [1958]; diese Zschr. 70, 311 [1958].

Neue Synthese des Adamantan- und 2-Oxa-adamantan-Ringsystems

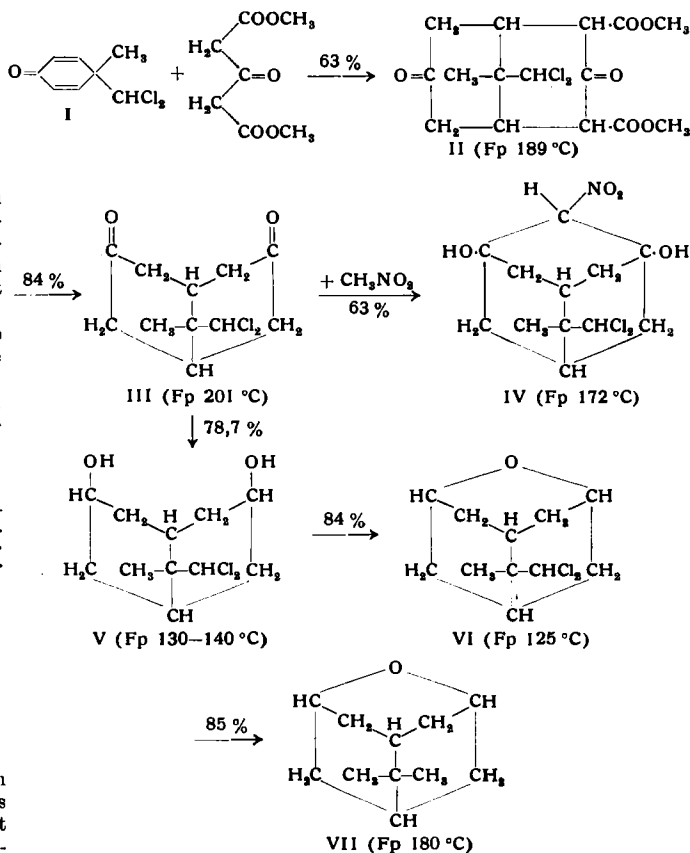
Von Prof. Dr. H. STETTER und cand. chem. JOHANN MAYER

Institut für Organische Chemie der Universität München

Michael-Addition von Acetondicarbonsäure-dimethylester an 4-Methyl-4-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (I), das durch Einwirkung von Chloroform und Alkali auf p-Kresol leicht zugänglich ist¹⁾, ergab 9-Methyl-9-dichlormethyl-bicyclo[1.3.3]nonandion-(3.7)-dicarbonsäure-(2.4)-dimethylester (II). Ketospaltung lieferte 9-Methyl-9-dichlormethyl-bicyclo[1.3.3]nonandion-(3.7) (III). Läßt man auf III Nitromethan in Gegenwart von

Alkoholat einwirken, so erhält man einen glatten Ringschluß zu 1.3-Dihydroxy-2-nitro-6-methyl-6-dichlormethyl-adamantan (IV).

Ausgehend von III konnte auch das bisher unbekannte Ringsystem des 2-Oxa-adamantans erhalten werden. Lithiumalanat-Reduktion von III lieferte das Diol V als Isomergemisch. Löst man V in konz. Schwefelsäure so tritt cyclische Äther-Bildung zu 6-Methyl-6-dichlormethyl-2-oxa-adamantan (VI) ein, das durch katalytische Hydrierung zum 6.6-Dimethyl-2-oxa-adamantan (VII) (leicht flüchtige, campher-ähnlich riechende Kristalle) dehalogeniert werden kann.



Eingegangen am 8. Juni 1959 [Z 786]

¹⁾ K. v. Auwers u. G. Keil, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 4212 [1902].

Versamlungsberichte

Deutsche Mineralogische Gesellschaft, Sektion für Kristallkunde

Berlin, 17. und 18. April 1959

Aus den Vorträgen:

R. BRILL, Berlin: Zur Kenntnis des Eises.

Nach kurzer Demonstration der Brauchbarkeit von Neutronenbeugungsuntersuchungen zur Phasenbestimmung bei Strukturuntersuchungen wurde darauf hingewiesen, daß die Summe aller Beobachtungen an Eis zu folgender charakteristischer Struktur führt:

1. Jedes Sauerstoffatom ist tetraedisch von vier anderen im Abstand 2,76 Å umgeben. 2. Auf jeder Verbindungslinie zweier Sauerstoffatome liegt ein Wasserstoffatom und auf sie wirkt eine Wasserstoffbindung. 3. Jedem Sauerstoffatom sind zwei Wasserstoffatome im Abstand von etwa 1 Å benachbart (H₂O-Moleküle). 4. Im übrigen ist die Anordnung der Wasserstoffatome statistisch. Die durch 4. bedingte Unordnung ist in Übereinstimmung mit der Nullpunktsentropie des Eises (Pauling). Sie wird hervorgerufen durch die große Beweglichkeit von H⁺ (Eigen). Hexagonales Eis mit polarer c-Achse wäre grundsätzlich vorstellbar, könnte jedoch nur bei sehr tiefen Temperaturen beständig sein.

Anhand einiger Kurven wurde das viscoelastische Verhalten des Eises demonstriert, das auf „Korngrenzen-Elastizität“ zurückführbar ist.

Versuche, Mischkristalle mit Eis zu bilden, zeigten, daß NH₄F die einzige Substanz zu sein scheint, die dazu in nennenswertem Maße befähigt ist. HF wird nur in sehr geringen Mengen aufgenommen. Dielektrische Messungen an NH₄F-Eis-Mischkristallen mit geringen Konzentrationen von NH₄F (< 0,7 Gewichtsprozent) zeigen, daß die Aktivierungswärme für die Dipolrotation von 13,5 kcal/mol in reinem Eis auf 4 kcal/mol in Mischkristallen herabgesetzt wird. Sie deuten auf das Vorhandensein von Ionen (NH₄⁺ und F⁻ oder NH₃⁻ und H₂F⁺) hin.

N. V. BELOW, Moskau: Das zweite Kapitel der Kristallchemie der Silicate.

Silicate mit Al, Mg, Fe und anderen kleineren Kationen sind oft gekennzeichnet durch dichte Sauerstoffpackungen, in deren Lücken die Kationen gesetzmäßig eingelagert sind. Größere Kationen, wie Na, Ca usw. passen nicht mehr in diese Lücken. Deshalb sind die Bauprinzipien ihrer Silicate oft komplizierter und ihre Strukturen erst in neuerer Zeit aufgeklärt worden. Häufig findet man statt des einzelnen SiO₄-Tetraeders das Si₂O₇-Prisma (auch verzerrt), das sich in gesetzmäßiger Weise etwa mit einer Ca-Oktaeder-Kette verbinden kann wie in den strukturell verwandten Silicaten Cuspidin Ca₄[Si₂O₇] (F, OH)₂, Tilleyit Ca₄[Si₂O₇]CO₃·CaCO₃ und Tricalciumsilicat-Hydrat Ca₄[Si₂O₇] (OH)₂·2Ca(OH)₂.