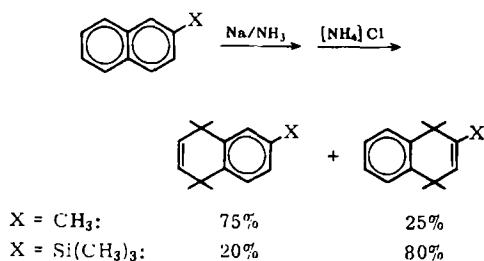


Wiederum erhält man für die 1-substituierten Naphthaline analoge Ergebnisse. Die 2-substituierten Naphthaline, bei denen nach den HMO-Koeffizienten ($c_{61}^2 = 0.181$, $c_{62}^2 = 0.069$) ein wesentlich geringerer dirigierender Einfluß der Substituenten zu erwarten ist, ergeben Isomerengemische.



Den unterschiedlichen Isomerenverhältnissen sind jedoch wiederum die gegensätzlichen elektronischen Effekte von Alkyl- und Silyl-Substituenten zu entnehmen.

Insgesamt bestätigen die aus den ESR-Spinpopulationen voraussagbaren Strukturen der Reaktionsprodukte, daß die anionischen Zwischenstufen der Birch-Reduktion jeweils an den Zentren größter Elektronendichte protoniert werden. Die verschiedenartigen Dihydro-Derivate alkyl- und silyl-substituierter Aromaten bestätigen präparativ die bereits durch physikalische Messungen [2, 3] nachgewiesene (Si- $\leftarrow C_{\pi}\right)$ -Acceptorfunktion von Trimethylsilyl-Gruppen.

Eingegangen am 8. Mai 1969 [Z 10b]

[*] Dr. H. Alt, Dipl.-Chem. E. R. Franke und
Priv.-Doz. Dr. H. Bock
Institut für anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] 18. Mitteilung über d-Orbitaleffekte in siliciumsubstituierten π -Elektronensystemen. – 17. Mitteilung: E. Heilbronner, V. Horning, H. Bock u. H. Alt, Angew. Chem. 81, 537 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Heft 7 (1969).

[2] Vgl. H. Bock u. H. Alt, Angew. Chem. 79, 932 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 941 (1967); H. Bock, H. Alt u. H. Seidl, Angew. Chem. 80, 906 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 885 (1968); J. Amer. chem. Soc. 91, 355 (1969).

[3] H. Alt, H. Bock, F. Gerson u. J. Heinzer, Angew. Chem. 79, 933 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 941 (1967); F. Gerson, J. Heinzer, H. Bock, H. Alt u. H. Seidl, Helv. chim. Acta 51, 707 (1968); A. Carrington, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 17, 67 (1963).

[4] W. Hückel, Fortschr. chem. Forsch. 6, 197 (1966).

[5] H. M. McConnell, J. chem. Physics 24, 632 (1956).

[6] W. Hückel u. H. Bretschneider, Liebigs Ann. Chem. 540, 157 (1939).

[7] Berechnet mit $Q = 22.5$ Gauß; p_1^π und p_4^π wurden näherungsweise aus der Differenz zu 1 bestimmt.

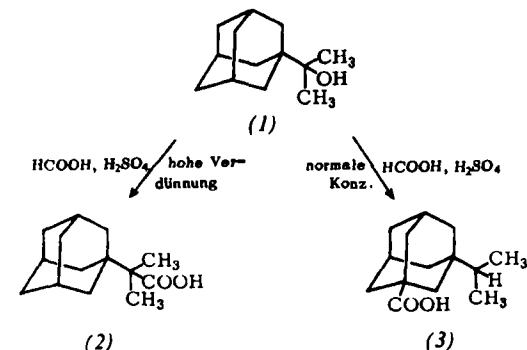
[8] F. Gerson, B. Weidmann u. E. Heilbronner, Helv. chim. Acta 47, 1951 (1964).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Neue Entwicklungen in der Chemie der Adamantane und der diamantoiden Moleküle

Von P. v. R. Schleyer [*]

Bei Adamantanen kommen intermolekulare Hydridverschiebungen sehr häufig vor. Unter normalen Koch-Haaf-Bedingungen wird (1) in (3) überführt [1]; liegt (1) in hoher Verdünnung vor, so wird bei gleicher Reaktionsführung die



nicht umgelagerte Verbindung (2) gebildet. Die Verdünnung sollte keinen Einfluß haben, wenn die Umlagerung von (1) in den Carboniumion-Vorläufer von (3) unimolekular ist; dagegen sollte die Verdünnung eine bimolekulare, intermolekulare Hydridverschiebung hemmen.

Dieses Verhalten gilt allgemein. Unter normalen Bedingungen bildet sich bei der Koch-Haaf-Reaktion aus 2-Adamantanol nur Adamantan-1-carbonsäure, während bei hoher Verdünnung die nicht umgelagerte Adamantan-2-carbonsäure entsteht [2]. Dies zeigt, daß 1,2-Hydridverschiebungen unter diesen Bedingungen nicht intramolekular ablaufen.

Obwohl es viele Fälle scheinbarer 1,2-Verschiebungen in der Adamantanchemie gibt, z.B. die gegenseitige Umwandlung von 1- und 2-Adamantanol (in Schwefelsäure) [3], nehmen wir an, daß diese Verschiebungen nicht durch eine einfache intramolekulare Umlagerung (4) \rightleftharpoons (5) zu beschreiben sind. Die Beziehung zwischen den unbesetzten Orbitalen und den wandernden Gruppen ist in (4) und (5) sehr ungünstig, und der Übergangszustand der 1,2-Verschiebung ist stark verzerrt.

Direkte Beispiele für die Unmöglichkeit einfacher intramolekularer 1,2-Verschiebungen, die bei Adamantanen vorkommen sollen, werden durch NMR-Untersuchungen mit stabilen Adamantylketionen in SbF₅-Lösung geliefert [4]. Obwohl

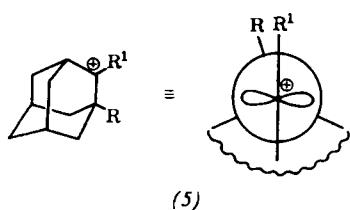
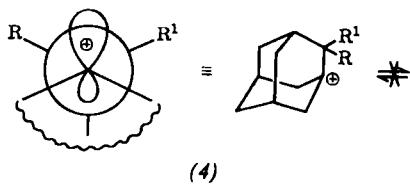
[2] L. Lam, unveröffentlicht; J. Burkhard, J. Vais u. S. Landa, Z. Chem. 9, 29 (1969).

[3] H. W. Geluk u. J. L. M. A. Schlatmann, Tetrahedron 24, 5361, 5369 (1968); Recueil Trav. chim. Pays-Bas 88, 13 (1969); M. A. McKervey, J. R. Alford, J. F. McGarrity u. E. J. F. Rea, Tetrahedron Letters 1968, 5165.

[4] L. Lam, J. L. Fry u. V. Buß, unveröffentlichte Versuche in Zusammenarbeit mit G. Olah u. G. Mateescu.

[*] Prof. Dr. P. v. R. Schleyer
Department of Chemistry, Princeton University
Princeton, N.J. (USA)
z.Zt. Organisch-Chemisches Institut der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[1] E. Wiskott u. D. Raber, unveröffentlicht; H. Stetter, unveröffentlicht.



nur eine anscheinend einfache Folge von 1,2-Verschiebungen das 3-Methyladamantyl-1-kation in das stabilere 2-Methyladamantyl-2-kation [(5), $R^1 = CH_3$, $R = H$] überführen sollte, wurde keine Umlagerung beobachtet; beide Kationen sind in SbF_5 stabil^[5]. Sogar das 2,2-Dimethyladamantyl-1-kation [(4), $R = R^1 = CH_3$] lagert sich nicht in sein stabileres Isomeres, das 1,2-Dimethyladamantyl-2-kation [(5), $R = R^1 = CH_3$], um.

Hydridverschiebungen können intermolekular ablaufen, Methylgruppenverschiebungen nicht. Trotzdem gibt es viele scheinbare 1,2-Methylverschiebungen bei Adamantanen^[3], z.B. die gegenseitige Umwandlung von 1- und 2-Methyladamantan sowie die Umlagerung von 2,2-Dimethyladamantan unter AlX_3 -Katalyse in 1,2-Dimethyladamantan und anschließend in das 1,3-Dimethylisomere. Obwohl die Arbeiten noch nicht abgeschlossen sind, nehmen wir an, daß diese Umlagerungen wahrscheinlich keine einfachen 1,2-Verschiebungen, sondern erheblich komplexer sind. Ringerweiterung, -verengung oder Umlagerung über Verbindungen mit isomerem Kohlenstoffgerüst, z.B. über das Protoadamantan^[5], sind die wahrscheinlichsten Alternativen.

[Basler Chemische Gesellschaft, am 8. Mai 1969]

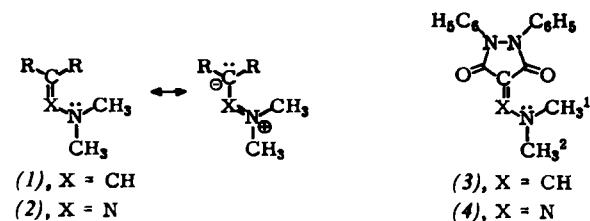
[VB 205]

[5] H. W. Whitlock jr. u. M. W. Siefken, J. Amer. chem. Soc. 90, 4929 (1968).

Intramolekulare Bewegungen von Enaminen und Hydrazonen. Trennung von Rotationsisomeren

Von A. Mannschreck (Vortr.) und U. Kölle^[*]

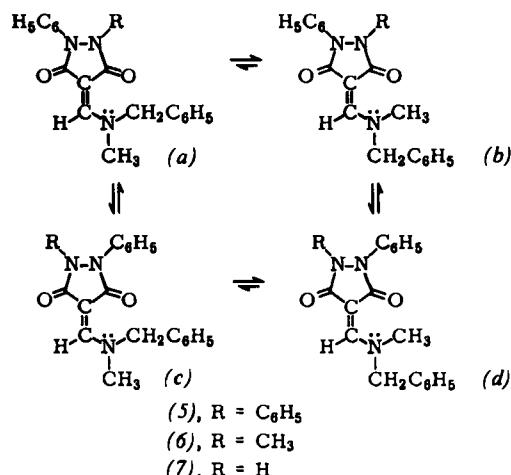
Die Rotation um die $=C-N$ -Bindung in Enaminen (1) ist viel langsamer als der entsprechende Vorgang bei gesättigten Aminen, während die *cis-trans*-Isomerisierung an der $C=C$ -Bindung von (1) schneller verläuft als bei Alkenen ohne



[*] Priv.-Doz. Dr. A. Mannschreck und Dr. U. Kölle
 Institut für Organische Chemie der Universität
 69 Heidelberg, Tiergartenstraße

Heteroatom^[1,2]. Hinweise auf analoge Erscheinungen bei Hydrazonen (2) liegen vor^[1]. Die freien Enthalpien ΔG^\ddagger der Aktivierung für die $=N-N$ -Rotation in (2) sind jedoch um rund 4 kcal/mol niedriger als die Werte für den entsprechenden Vorgang an der $=C-N$ -Bindung von (1), was sich beispielsweise aus der Koaleszenz der 1H -NMR-Methyldsignale von (3), $\Delta G_c^\ddagger = 21.5$ kcal/mol bei $160^\circ C$, und von (4), $\Delta G_c^\ddagger = 17.6$ kcal/mol bei $73^\circ C$, in Diphenyläther ergibt.

Diese Befunde sind in Einklang mit dem aus $^1H/^1H$ -Kopp lungskonstanten an Fulvenen^[3] erschlossenen Befund, daß polare Grenzstrukturen am Grundzustand von Enaminen stärker als am Grundzustand von Hydrazonen beteiligt sind. Die hohe Schwelle für die $=C-N$ -Rotation in (3) legte die Trennung isomerer Enamine nahe. Beispielsweise wurde (5b), $F_p = 185-186^\circ C$, durch Kristallisation rein erhalten, während das chromatographisch gewonnene (5a), $F_p = 185-186^\circ C$, noch 7% (5b) enthielt. Nach dem Auflösen von (5a) oder (5b) in $CDCl_3$ bei $28.5^\circ C$ stellt sich ein Gleichgewicht ein, in dem 40% (5a) vorliegen. Die chemischen Verschiebungen der Alkylprotonen zeigen für die beiden Isomeren ausgeprägte Unterschiede. Damit wurden erstmals Enamine nachgewiesen und getrennt, die bezüglich der $=C-N$ -Bindung rotationsisomeren sind.



Während (5a) und (5c) sowie (5b) und (5d) identisch sind, können bei dem am Pyrazolidin-Ring unsymmetrisch substituierten Enamin (6) vier Isomere auftreten. Durch Kristallisation des aus (7) und CH_3J entstandenen Reaktionsprodukts wurde eine 1:1-Mischung von (6b) und (6d) mit $F_p = 130^\circ C$ gewonnen. Die Lösung in $CDCl_3$ enthielt nach Einstellung des Gleichgewichts bei $13^\circ C$ je 20% (6a) und (6c) sowie je 30% (6b) und (6d). Die zeitliche Verfolgung dieser Äquilibrierung ergab $\Delta G^\ddagger = 21.3$ kcal/mol für die $=C-N$ -Isomerisierung (6b) \rightarrow (6a), während man für (6b) \rightarrow (6d), den entsprechenden Vorgang an der $C=C$ -Bindung, aus Koaleszenz-Messungen bei $70^\circ C$ in $Cl_2CH-CHCl_2$ $\Delta G^\ddagger = 19.2$ kcal/mol erhielt. In derartigen Enaminen liegt demnach der Übergangszustand für die Rotation um die $C=C$ -Bindung energetisch niedriger als der für die Isomerisierung an der $=C-N$ -Bindung.

[Organisch-Chemisches Kolloquium, Universität München, am 12. Mai 1969]

[VB 204]

[1] A. Mannschreck u. U. Kölle, Tetrahedron Letters 1967, 863.

[2] Y. Shvo, E. C. Taylor u. J. Bartulin, Tetrahedron Letters 1967, 3259.

[3] A. Mannschreck u. U. Kölle, Chem. Ber. 102, 243 (1969).