

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<sup>[5]</sup>. 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<sup>[3]</sup>, 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<sup>[5]</sup>, sind die wahrscheinlichsten Alternativen.

[Basler Chemische Gesellschaft, am 8. Mai 1969]

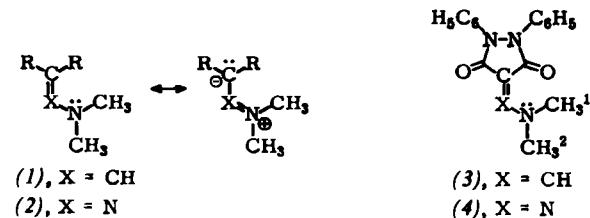
[VB 205]

[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<sup>[\*]</sup>

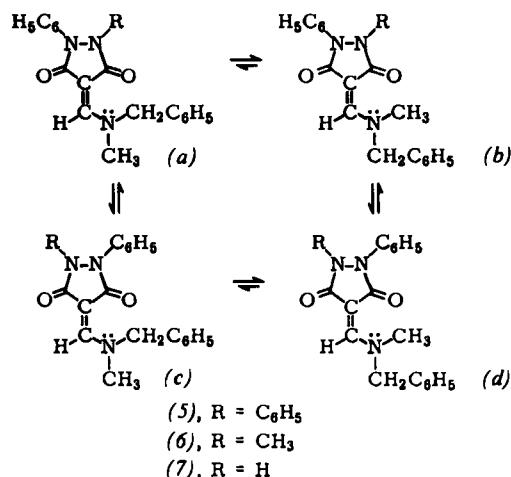
Die Rotation um die  $=C-N$ -Bindung in Enaminen (1) ist viel langsamer als der entsprechende Vorgang bei gesättigten Aminen, während die *cis-trans*-Isomerisierung an der  $C=C$ -Bindung von (1) schneller verläuft als bei Alkenen ohne



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

Heteroatom<sup>[1,2]</sup>. Hinweise auf analoge Erscheinungen bei Hydrazonen (2) liegen vor<sup>[1]</sup>. Die freien Enthalpien  $\Delta G^\ddagger$  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<sup>[3]</sup> 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).