

nur eine anscheinend einfache Folge von 1,2-Verschiebungen das 3-Methyladamantyl-1-kation in das stabilere 2-Methyladamantyl-2-kation [(5), $R^1 = \text{CH}_3$, $R = \text{H}$] überführen sollte, wurde keine Umlagerung beobachtet; beide Kationen sind in SbF_5 stabil^[5]. Sogar das 2,2-Dimethyladamantyl-1-kation [(4), $R = R^1 = \text{CH}_3$] lagert sich nicht in sein stabileres Isomeres, das 1,2-Dimethyladamantyl-2-kation [(5), $R = R^1 = \text{CH}_3$], 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 isomeren Kohlenstoffgerüst, z. B. über das Protoadamantan^[5], sind die wahrscheinlichsten Alternativen.

[Basler Chemische Gesellschaft, am 8. Mai 1969]

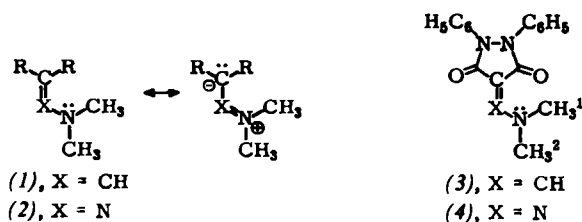
[VB 205]

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

Intramolekulare Bewegungen von Enaminen und Hydrazone. Trennung von Rotationsisomeren

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

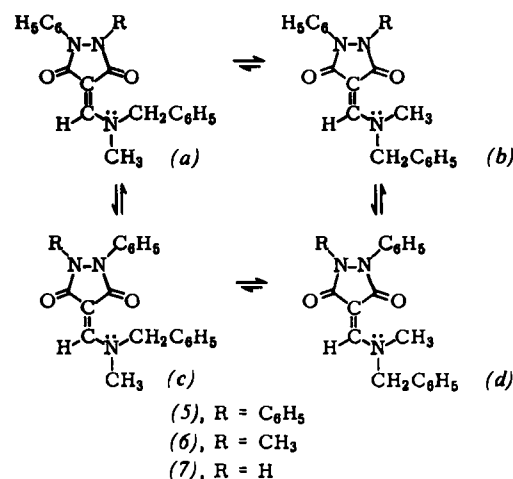
Die Rotation um die $=\text{C}-\text{N}$ -Bindung in Enaminen (1) ist viel langsamer als der entsprechende Vorgang bei gesättigten Aminen, während die *cis-trans*-Isomerisierung an der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung von (1) schneller verläuft als bei Alkenen ohne



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

Diese Befunde sind in Einklang mit dem aus $^1\text{H}/^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten an Fulvenen^[3] erschlossenen Befund, daß polare Grenzstrukturen am Grundzustand von Enaminen stärker als am Grundzustand von Hydrazone^[2] beteiligt sind. Die hohe Schwelle für die $=\text{C}-\text{N}$ -Rotation in (3) legte die Trennung isomerer Enamine nahe. Beispielsweise wurde (5b), $\text{Fp} = 185-186$ °C, durch Kristallisation rein erhalten, während das chromatographisch gewonnene (5a), $\text{Fp} = 185-186$ °C, noch 7% (5b) enthält. Nach dem Auflösen von (5a) oder (5b) in CDCl_3 bei 28.5 °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 $=\text{C}-\text{N}$ -Bindung rotationsisomer 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_3I entstandenen Reaktionsprodukts wurde eine 1:1-Mischung von (6b) und (6d) mit $\text{Fp} = 130$ °C gewonnen. Die Lösung in CDCl_3 enthielt nach Einstellung des Gleichgewichts bei 13 °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 $=\text{C}-\text{N}$ -Isomerisierung (6b) \rightarrow (6a), während man für (6b) \rightarrow (6d), den entsprechenden Vorgang an der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung, aus Koaleszenz-Messungen bei 70 °C in $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CHCl}_2$ $\Delta G^\ddagger = 19.2$ kcal/mol erhielt. In derartigen Enaminen liegt demnach der Übergangszustand für die Rotation um die $\text{C}=\text{C}$ -Bindung energetisch niedriger als der für die Isomerisierung an der $=\text{C}-\text{N}$ -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).