

Sterisch gehinderte Olefine, V¹⁾

Synthese und Röntgenstrukturanalyse von *trans*-1-Ethyl-2-(1-ethyl-2-adamantyliden)adamantan, einem hochgespannten Ethylen. Vergleich mit Kraftfeld-Rechnungen

Dieter Lenoir^{a*}, Robert Maria Frank^a, Frank Cordt^a, Alfred Gieren^{b*} und Viktor Lamm^b

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München^a,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching, und

Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung für Strukturforschung I^b,
Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried

Eingegegangen am 18. Mai 1979

Es wird die Synthese von *trans*-1-Ethyl-2-(1-ethyl-2-adamantyliden)adamantan (**2**) aus 1-Ethyl-2-adamantanon (**1**) beschrieben. Die Struktur von **2** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt ($2(C_2)$ -Symmetrie). Die starke sterische Spannung in **2** äußert sich in einer Torsion um die C=C-Doppelbindung bei einer gleichzeitigen pyramidalen Verzerrung der Konfiguration ihrer C-Atome, sowie in charakteristischen Bindungsaufweitungen und Winkeldeformationen. Die C=C-Doppelbindung verlängert z. B. auf 1.358 Å; die vinylständigen C–C-Einfachbindungen mit einem quartären Kohlenstoff verlängern auf 1.563 Å. Die stärkste Winkeldeformation erfolgt an den substituierten, allylständigen sp^3 -hybridisierten C-Atomen (Vergrößerung eines Winkels auf 122.1°). Die Geometrie von **2** wird mit dem weniger gespannten, unsubstituierten Adamantylidenadamantan (**3**) verglichen. Kraftfeld-Rechnungen nach Allinger für **2** und **3** ergeben eine hinreichend gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Strukturparametern und eine um 28.1 kcal/mol höhere Spannungsenergie für **2**. Die Kraftfeld-Rechnungen wurden auf analoge Adamantylidenadamantan-Derivate (**4**–**7**) ausgedehnt.

Sterically Hindered Olefins, V¹⁾

Synthesis and X-Ray Structure Analysis of *trans*-1-Ethyl-2-(1-ethyl-2-adamantylidene)-adamantane, a Highly Hindered Ethylene. Comparison with Force-Field Calculations

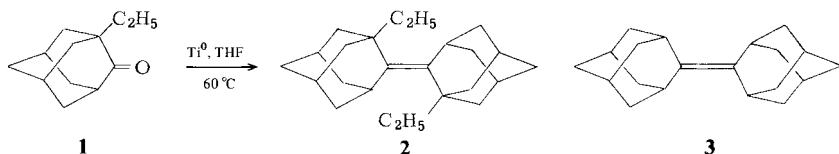
Synthesis of *trans*-1-ethyl-2-(1-ethyl-2-adamantylidene)adamantane (**2**) starting from 1-ethyl-2-adamantanone (**1**) is described. The structure of **2** was determined by X-ray structure analysis ($2(C_2)$ symmetry). Steric hindrance results in a torsion and an out-of-plane deformation of the CC double bond, and also is evident by characteristic elongations of bond lengths and by bond angle deformations. The CC double bond, *e. g.*, is elongated to 1.358 Å, the vinylic bonds with a quaternary carbon atom are elongated to 1.563 Å. The strongest bond angle deformation occurs at the substituted sp^3 -hybridized C-atoms in the allylic positions increasing one angle to 122.1°. The geometry of **2** is compared with the parent compound adamantylideneadamantane (**3**). Cal-

culations using *Allinger's* force-field show for **2** and **3** a sufficient agreement with the experimentally determined structure parameters and an increased strain energy by 28.1 kcal mol⁻¹. The force-field calculations have been extended to the analogous adamantylideneadamantanes **4**–**7**.

Einleitung

Kürzlich konnten wir durch reduktive Kupplung von Ketonen mit niederwertigen Titansalzen eine Reihe sterisch gehinderter Olefine darstellen²⁾. Analog reagiert u. a. 1-Ethyl-2-adamantanon (**1**) mit Ti⁰ zu *trans*-1-Ethyl-2-(1-ethyl-2-adamantyliden)adamantan (**2**). Die Ausgangsverbindung **1** konnte nach dem „Protoadamantanverfahren“³⁾ synthetisiert werden.

Die Konstitution und Konfiguration von **2** folgt aus der Elementaranalyse und den spektroskopischen Daten. Zur Bestimmung der dreidimensionalen Molekülstruktur haben wir eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt, um die hierdurch experimentell gewonnenen Geometrie-Parameter mit den Ergebnissen von Kraftfeld-Rechnungen vergleichen zu können. Dieser Vergleich sollte dazu dienen, die Genauigkeit der mit dem Kraftfeld von *Allinger*⁴⁾ berechneten Parameter zu testen. In diesem Zusammenhang haben wir für eine Reihe von hochgespannten Adamantylidenadamantanen mit dem angegebenen Kraftfeld die Geometrie und die zugehörigen thermodynamischen Parameter berechnet. Die Struktur von hochgespannten Derivaten des Ethylens ist in letzter Zeit mehrmals diskutiert worden⁵⁾.



Röntgenstrukturanalyse

Die Verbindung **2** kristallisiert aus n-Hexan in der monoklinen, basiszentrierten Raumgruppe *B2/b* mit 4 Molekülen pro Elementarzelle (1/2 Molekül pro asymm. Einheit) und den folgenden Gitterkonstanten: $a = 19.216(8)$, $b = 15.544(3)$, $c = 6.584(5)$ Å, $\gamma = 108.87(2)^\circ$ ($D_X = 1.158$ g · cm⁻³; $D_m = 1.16$ g · cm⁻³). Die zweizählige Symmetrieachse des Moleküls fällt mit der kristallographischen zusammen. Auf einem lochstreifengesteuerten automatischen Einkristalldiffraktometer wurden mit Cu-K_α-Strahlung (Ni-Filter) 1744 unabhängige Reflexe in der $\Theta - 2\Theta$ -Abtastung (5-Wert-Messung, $\Theta_{\max} = 70^\circ$) vermessen. 94 dieser Reflexe wurden als unbeobachtet ($I \leq 2\sigma_I$) eingestuft. Gelöst wurde die Struktur mit direkten Methoden unter Verwendung des Programms PHASDT⁶⁾. Eine E-Fourier-Synthese mit den 120 größten phasierten E-Werten lieferte die Positionen der Kohlenstoffatome.

Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (Einheitsgewichte) ergab, nachdem in einer eingeschobenen Differenz-Fourier-Synthese auch alle H-Atomlagen aufgefunden waren, einen *R*-Wert ($R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$) von 0.074. In den letzten Schritten der Verfeinerung wurden 20 Strukturfaktoren, deren $|\Delta F|$ -Wert ($||F_o| - |F_c||$) größer 5 war, nicht mehr zur Berechnung der Parameterverschiebungen herangezogen. Die Computerrechnungen wurden zum Großteil an einer Amdahl-470-Anlage unter Verwendung einer modifizierten Version⁶⁾ des XRAY 67-Programmsystems⁷⁾ durchgeführt. Von der Möglichkeit der gesonderten Behandlung der nicht beobachteten Reflexe im ORFLS-Programm des XRAY 67-Systems⁷⁾ wurde Gebrauch

gemacht. Ein nicht beobachteter Reflex wird nur dann zur Berechnung der Parameterverschiebungen herangezogen, wenn $\Delta F = |F_o| - |F_c| < 0$ ist, wobei $|F_o| = 4\sigma_F$ gesetzt wurde. Die Atomformfaktoren für C wurden den International Tables for X-Ray Crystallography⁸⁾ entnommen. Die Atomformfaktoren für H stammen von Stewart, Davidson und Simpson⁹⁾. Tab. 1 enthält die Atomkoordinaten und Temperaturparameter. Eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturfaktorbeiträge kann auf Anforderung bei den Autoren (A. Gieren und V. Lamm) erhalten werden.

Tab. 1. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von *trans*-1-Ethyl-2-(1-ethyl-2-adamantyliden)adamantan (**2**). In Klammern hinter den Zahlenwerten die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle. Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert nach $T = \exp[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$ und die isotropen nach $T = \exp(-B \cdot \sin^2\theta/\lambda^2)$

ATOM	X	Y	Z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
C (1)	0.4012 (2)	0.2757 (2)	0.4411 (5)	1.6 (1)	2.1 (1)	3.1 (2)	0.5 (1)	0.0 (1)	-0.1 (1)
C (2)	0.4629 (2)	0.2304 (2)	0.4466 (5)	1.6 (1)	1.9 (1)	2.4 (2)	0.5 (1)	0.0 (1)	0.0 (1)
C (3)	0.4259 (2)	0.1281 (2)	0.4630 (7)	1.7 (1)	1.6 (1)	2.8 (2)	0.3 (1)	0.2 (1)	0.3 (1)
C (4)	0.3677 (2)	0.0810 (3)	0.3242 (8)	2.5 (2)	2.2 (2)	4.5 (2)	0.0 (1)	-0.1 (2)	-0.6 (2)
C (5)	0.3075 (2)	0.1225 (3)	0.3271 (7)	1.9 (2)	3.0 (2)	4.1 (2)	0.0 (1)	-0.4 (1)	-0.5 (2)
C (6)	0.2704 (2)	0.1127 (3)	0.5375 (9)	1.7 (2)	3.5 (2)	5.6 (3)	0.2 (1)	0.6 (2)	0.1 (2)
C (7)	0.3278 (2)	0.1576 (3)	0.6952 (8)	2.7 (2)	3.7 (2)	5.6 (2)	0.4 (1)	1.0 (2)	0.2 (2)
C (8)	0.3670 (2)	0.1593 (3)	0.6493 (7)	2.3 (2)	3.3 (2)	3.6 (2)	1.0 (1)	0.6 (2)	-0.4 (2)
C (9)	0.3436 (2)	0.2246 (3)	0.2736 (7)	2.0 (2)	3.1 (2)	3.7 (2)	0.8 (1)	-0.6 (1)	-0.1 (2)
C (10)	0.3888 (2)	0.1157 (3)	0.6933 (8)	2.8 (2)	3.1 (2)	3.7 (2)	0.4 (1)	-0.3 (2)	1.0 (2)
C (11)	0.4176 (2)	0.1777 (3)	0.1905 (8)	2.2 (2)	2.2 (2)	4.9 (2)	1.1 (1)	-0.0 (2)	0.2 (2)
C (12)	0.4518 (3)	0.4099 (4)	0.1862 (9)	3.2 (2)	3.4 (2)	5.2 (3)	1.1 (2)	-0.3 (2)	1.2 (2)

WASSERSTOFFATOME									
ATOM	X	Y	Z	B	ATOM	X	Y	Z	B
H (1)	0.460 (2)	0.097 (3)	0.483 (6)	2.4 (8)	H (10)	0.307 (3)	0.231 (3)	0.139 (8)	3.8 (11)
H (2)	0.349 (2)	0.017 (4)	0.364 (8)	4.6 (12)	H (11)	0.339 (2)	0.253 (3)	0.269 (6)	2.4 (9)
H (3)	0.514 (2)	0.086 (4)	0.167 (8)	3.9 (11)	H (12)	0.426 (3)	0.142 (3)	0.792 (7)	3.5 (10)
H (4)	0.270 (2)	0.099 (3)	0.225 (7)	3.3 (10)	H (13)	0.369 (3)	0.045 (4)	0.731 (8)	4.5 (12)
H (5)	0.233 (2)	0.144 (3)	0.534 (7)	3.5 (10)	H (14)	0.444 (3)	0.420 (4)	0.502 (8)	4.4 (12)
H (6)	0.249 (2)	0.050 (4)	0.562 (9)	5.6 (14)	H (15)	0.368 (3)	0.386 (3)	0.389 (7)	3.4 (10)
H (7)	0.305 (3)	0.151 (4)	0.831 (8)	4.5 (12)	H (16)	0.418 (4)	0.403 (4)	0.097 (11)	6.8 (18)
H (8)	0.397 (3)	0.290 (3)	0.755 (8)	4.0 (11)	H (17)	0.485 (3)	0.383 (3)	0.152 (8)	4.3 (12)
H (9)	0.325 (2)	0.288 (3)	0.639 (6)	2.3 (8)	H (18)	0.481 (3)	0.475 (3)	0.204 (11)	7.5 (17)

08173-76 (60)

Beschreibung der Molekül- und Kristallstruktur

Abb. 1–3 zeigen die Molekülstruktur von **2**. Die Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die *trans*-Konfiguration der Ethyl-Substituenten in 1- und 1'-Stellung. Durch die Ethyl-Substitution wird die *mmm*(D_{2h})-Symmetrie des unsubstituierten Adamantylidenadamantans **3**¹⁰⁾ in charakteristischer Weise auf eine kristallographisch vorgegebene zweizählige Drehachse erniedrigt.

Geht man von der für **2** maximal möglichen $2/m(C_{2h})$ -Symmetrie aus, dann gibt es prinzipiell drei Möglichkeiten für eine Symmetrierniedrigung, nämlich 2 , $\bar{1}$ und m (C_2 , C_i , C_s). Die verwirklichte $2(C_2)$ -Symmetrie erlaubt bezüglich der gespannten C=C-Doppelbindung die größere Zahl von Freiheitsgraden für eine Spannungserniedrigung, nämlich eine Torsion um die C=C-Doppelbindung und auch eine pyramidale Verzerrung an ihren C-Atomen. Der Torsionswinkel¹¹⁾ an der C=C-Doppelbindung ist 12.3°. Die pyramidale Verzerrung der C-Atome kann durch einen „out-of-plane“-Winkel¹²⁾ von 8.9° beschrieben werden. C2 liegt 0.06 Å außerhalb der Ebene seiner drei Bindungsnachbarn. Die pyramidale Verzerrung an den C-Atomen schafft unter Berücksichtigung der zweizähligen Symmetrieachse bezüglich der besten Ebene durch die C=C-Doppelbindung und ihre unmittelbaren Substituenten (Doppelbindungsebene) eine „konkave“ und „konvexe“ Seite (siehe hierzu Abb. 2 und 3), wodurch der Hohl-

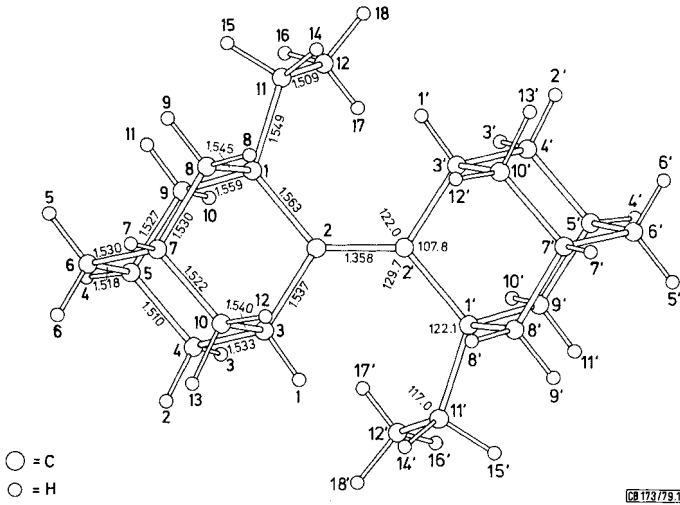


Abb. 1. Molekülstruktur von *trans*-1-Ethyl-2-(1-ethyl-2-adamantyliden)adamantan (**2**). Projektion entlang der zweizähligen Molekülachse

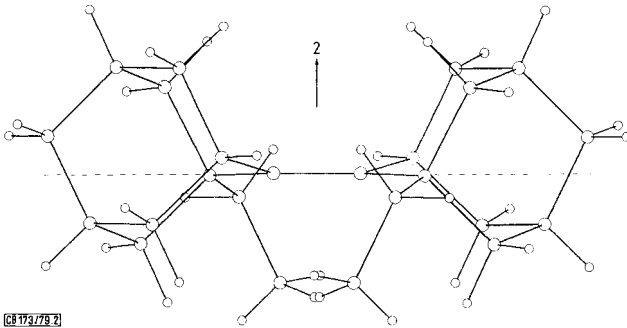


Abb. 2. Ansicht der Molekülstruktur von **2**, projiziert auf eine durch die zweizählige Symmetrieachse und die Ethenbindung aufgespannte Ebene. Die gestrichelte Linie stellt eine Spiegelebene im nicht deformierten, unsubstituierten Adamantylidenadamantan dar

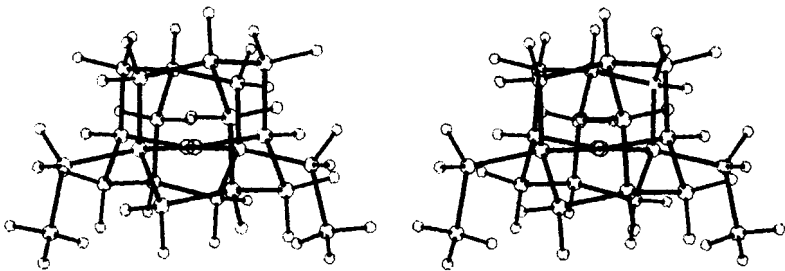


Abb. 3. Stereoskopisches Bildpaar von **2**. Die Blickrichtung ist in Richtung der C=C-Doppelbindung

raum zwischen den Adamantan-Gerüsten auf der einen Seite der Doppelbindungsebene vergrößert und auf der anderen verkleinert wird. In den vergrößerten Hohlraum auf der konvexen Seite schieben sich die beiden Ethyl-Substituenten ein, die, zunächst überraschend, eine *cis*-Konformation bezüglich der Doppelbindungsebene einnehmen. Die Ethylgruppen sind konformativ so angeordnet, daß die Methylgruppe und die C1 – C8-Bindung des Adamantan-Gerüstes bezüglich der C1 – C11-Bindung *trans* zueinander stehen.

Tab. 2. Bindungsabstände und -winkel in **2**, verglichen mit **3**¹⁰. In Klammern sind die Standardabweichungen in Einheiten der jeweils letzten Stelle angegeben. Innerhalb der Spalten sind bei **2** außer den Größen für die C₂H₅-Gruppe jeweils solche Größen zusammengefaßt, die über eine Pseudospiegelebene in der „Doppelbindungsebene“ ineinander übergehen. In den Zeilen sind für **2** Werte gegenübergestellt, die sich über eine Pseudospiegelebene durch C2 – C2' senkrecht zur „Doppelbindungsebene“ entsprechen. Die Werte für **3** wurden gemäß einer *mmm*-Symmetrie gemittelt

Bindungsabstände (Å)			Bindungswinkel (°)					
Verbindung 2		Verbindung 3 ¹⁰	Verbindung 2		Verbindung 3 ¹⁰			
C2 – C2'	1,358 (4)	1,336 (4)	C1 – C2 – C2'	129,7 (3)	C3 – C2 – C2'	122,0 (3)	124,9 (2)	
C1 – C2	1,563 (6)	1,517	C1 – C2 – C3	107,8 (3)	C2 – C3 – C4	114,2 (3)	110,4 (2)	
C1 – C8	1,545 (6)	1,533	C2 – C1 – C8	107,7 (3)	C2 – C3 – C10	108,3 (3)	109,4	
C1 – C9	1,559 (6)		C2 – C1 – C9	107,7 (3)	C2 – C3 – C4	114,2 (3)		
C1 – C11	1,549 (6)		C8 – C1 – C9	107,3 (3)	C10 – C3 – C4	108,4 (3)	108,4	
C7 – C8	1,530 (7)	1,524	C2 – C1 – C11	122,1 (3)				
C5 – C9	1,527 (6)		C8 – C1 – C11	106,7 (3)				
C6 – C7	1,530 (7)	1,524	C9 – C1 – C11	104,5 (3)				
C6 – C5	1,518 (7)		C1 – C11 – C12	117,0 (4)				
C11 – C12	1,509 (8)		C1 – C8 – C7	111,7 (4)	C3 – C10 – C7	109,9 (4)	109,9	
C8 – H9	0,97 (5)		C1 – C9 – C5	113,0 (4)	C3 – C4 – C5	109,0 (4)		
C9 – H10	0,91 (5)		C8 – C7 – C10	108,2 (3)			109,1	
C8 – H8	0,99 (5)		C9 – C5 – C4	106,9 (3)				
C9 – H10	1,02 (5)		C8 – C7 – C6	109,9 (4)	C10 – C7 – C6	109,7 (4)	109,7	
C7 – H7	0,99 (5)		C9 – C5 – C6	110,1 (4)	C4 – C5 – C6	111,1 (4)		
C5 – H4	0,97 (5)		C7 – C6 – C5	109,2 (3)			109,1	
C6 – H5	1,00 (5)	C6 – H6	0,94 (6)	C1 – C8 – H9	105 (2)	C3 – C10 – H13	110 (3)	
C3 – H1	0,94 (5)		C1 – C9 – H11	108 (2)	C3 – C4 – H2	106 (3)		
C11 – H14	1,01 (5)	C12 – H16	0,85 (7)	C1 – C8 – H8	109 (3)	C3 – C10 – H12	108 (3)	
C11 – H15	1,00 (5)	C12 – H17	0,90 (6)	C1 – C9 – H10	111 (2)	C3 – C4 – H3	110 (3)	
		C12 – H18	1,00 (6)	C7 – C8 – H9	111 (2)	C7 – C10 – H13	113 (3)	
				C5 – C9 – H11	111 (2)	C5 – C4 – H2	111 (3)	
				C7 – C8 – H8	111 (3)	C7 – C10 – H12	112 (3)	
				C5 – C9 – H10	109 (3)	C5 – C4 – H3	112 (3)	
				H9 – C8 – H8	109 (4)	H13 – C10 – H12	105 (4)	
				H11 – C9 – H10	105 (4)	H2 – C4 – H3	109 (4)	
				C10 – C3 – H1	106 (3)			
				C4 – C3 – H1	108 (2)			
				C2 – C3 – H1	112 (2)			
				C1 – C11 – H14	114 (3)	C11 – C12 – H16	110 (5)	
				C1 – C11 – H15	104 (2)	C11 – C12 – H17	111 (3)	
				C12 – C11 – H14	111 (3)	C11 – C12 – H18	106 (4)	
				C12 – C11 – H15	106 (3)	H16 – C12 – H17	113 (6)	
				H14 – C11 – H15	103 (4)	H17 – C12 – H18	105 (5)	
						H18 – C12 – H16	112 (6)	

Die sterische Spannung in **2** tritt primär in den beiden symmetrisch vorliegenden Wechselwirkungssystemen C4(H₂) – C3(H₁) – C2 – C2' – C1' – C11'(H₂) – C12'(H₃) auf. Sie führt u. a. zu einer merkbareren Verlängerung der C = C-Doppelbindung auf 1,358 Å gegenüber Adamantylidenadamantan **3**¹⁰ mit 1,336 Å (Tab. 2). Zur Verminderung der Spannung trägt auch die Ungleichheit der exocyclischen Bindungswinkel an C2 bei. Der C1 – C2 – C2'-Winkel ist mit 129,7° deutlich größer als der C3 – C2 – C2'-Winkel mit 122,0°. Gleichfalls wird die Spannung erniedrigt durch die Verkleinerung des endocyclischen Bindungswinkels an C2 auf 107,8°. Augenfällig sind auch die enormen Aufweitungen der Bindungswinkel C2 – C1 – C11 und C1 – C11 – C12 an vierfach koordinierten

nieren, sp^3 -hybridisierten C-Atomen auf 122.1° und 117.0° . Sterische Faktoren tragen auch zur Vergrößerung des Winkels C2–C3–H1 auf 112° bei, der größer ist als die Winkel C10–C3–H1 (106°) und C4–C3–H1 (108°). In diesem Zusammenhang ist auch die Konformation an der C–C-Bindung der Ethylgruppe erwähnenswert. Die Methylgruppe dreht um die C12–C11-Bindung in Richtung auf eine ekliptische Anordnung ihrer Wasserstoffatome.

Der Vergleich der Bindungsabstände und Bindungswinkel in den Adamantan-Gerüsten von **2** und **3** in Tab. 2 zeigt eine Deformation der Adamantan-Gerüste durch die sterische Spannung. Bei Betrachtung der Bindungsabstände fällt auf, daß in **2** die vom substituierten C1 ausgehenden Bindungslängen im Adamantan-Käfig deutlich verlängert sind; am stärksten die Bindung C1–C2 vom Typ sp^3-sp^2 auf 1.563 \AA . Auch die von C1 ausgehende C–C-Bindung zur Ethylgruppe ist mit 1.549 \AA aufgeweitet. Neben den von C1 ausgehenden Bindungen verlängert noch die Bindung C2–C3 auf 1.537 \AA , während die übrigen Bindungslängen im Adamantan-Gerüst innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang wie diejenigen in Verbindung **3** sind. Ein Vergleich der Winkelwerte zwischen **2** und **3** zeigt ebenfalls die Auswirkungen der Ethyl-Substitution in **2** auf das Adamantan-Gerüst. Von der Verkleinerung des endocyclischen Winkels an C2 war bereits die Rede. Die Vergrößerung des einen Außenwinkels an C1 auf 122.1° führt zunächst zu einer Verkleinerung der beiden anderen Außenwinkel auf 106.7° bzw. 104.5° . Die Winkeldeformation an C1 pflanzt sich im Adamantan-Gerüst verstärkt durch die Wechselwirkung der Wasserstoffpaare in *peri*-Stellung $H15 \cdots H9$ und $H15 \cdots H11$ (Tab. 3) folgendermaßen fort: Alle drei Innenwinkel an C1 verkleinern (107.7° , 107.7° , 107.3°), die Innenwinkel an C8 und C9 vergrößern (111.7° und 113.0°) und das Winkelpaar C8–C7–C10 und C9–C5–C4 verkleinert auf 108.2° bzw. 106.9° . Eine weitere augenfällige Winkeldeformation im Adamantan-Gerüst tritt an C3 in Form der Vergrößerung des Winkels C2–C3–C4 auf (114.2° gegenüber dem Vergleichswert von 109.4° in **3**). Durch diese Winkeldeformation wird der Kontaktabstand $H3 \cdots H17'$ vergrößert. Die Winkeldeformationen scheinen in einem engen Zusammenhang mit den Verlängerungen der Bindungsabstände zu stehen. Es verlängern grundsätzlich die Bindungen, bei denen die Winkel an beiden Bindungspartnern deformiert wurden.

Tab. 3. Wichtige innermolekulare Kontaktabstände (\AA)

H1 \cdots H14'	1.93(7)	H10 \cdots H16	2.54(8)
H15 \cdots H11	2.15(6)	H1 \cdots H18'	2.61(9)
H15 \cdots H9	2.21(6)	H10 \cdots H17	2.69(6)
H3 \cdots H17'	2.27(7)	C3 \cdots C11'	3.096(6)
H1 \cdots H17'	2.42(7)		

Eine Analyse der zwischenmolekularen Kontaktabstände hat ergeben, daß keiner von diesen kürzer ist als die Summe der van-der-Waals-Radien. Hieraus kann man folgern, daß wesentliche Einflüsse der Kristallpackung auf die Molekülkonformation nicht vorliegen. Daher können die besprochenen Geometrieverhältnisse primär als molekülspezifisch angesehen werden. Die zwischenmolekularen Wechselwirkungen erfolgen ausschließlich über H-H-Kontakte.

Kraftfeld-Rechnungen an den röntgenographisch bestimmten Adamantylidenadamantan-Derivaten **2** und **3**¹⁰⁾

Um die Güte des von Allinger⁴⁾ angegebenen Kraftfeldes zu testen, haben wir für das von uns röntgenographisch untersuchte Olefin **2** und das von Swen-Walstra und Visser¹⁰⁾ bearbeitete **3** die geometrischen und thermodynamischen Parameter berech-

net. In Tab. 4 sind die röntgenographisch ermittelten und die über Kraftfeld-Rechnungen gewonnenen Geometrie-Parameter einander gegenübergestellt. Für Verbindung 2 wurde von drei Konformationen mit unterschiedlicher Symmetrie ausgegangen. Der Kraftfeld-Rechnung 2a lag ein Modell mit einer $2/m(C_{2h})$ -Symmetrie (Ethylgruppen in der Doppelbindungsebene), der Kraftfeld-Rechnung 2b ein Modell mit $\bar{1}(C_i)$ -Symmetrie (Ethylgruppen in *trans*-Stellung zur Doppelbindungsebene) zugrunde. Die Kraftfeld-Rechnung 2c enthielt im Ausgangsmodell die röntgenographisch aufgefundene $2(C_2)$ -Symmetrie mit einer *cis*-Anordnung der Ethylgruppen relativ zur Doppelbindungsebene. Das Ausgangsmodell 3 hatte $mmm(D_{2h})$ -Symmetrie. Während die Rechnungen 2b, 2c und 3 keine signifikanten Abweichungen von der Ausgangssymmetrie aufwiesen, wurde bei Rechnung 2a die Ausgangssymmetrie $2/m(C_{2h})$ auf $2(C_2)$ erniedrigt.

Tab. 4. Mit Kraftfeldmethoden (K) berechnete Geometrie-Parameter von 2 und 3, verglichen mit röntgenographisch ermittelten Werten (R). Die Zusammenstellung der Werte entspricht dem in der Legende zu Tab. 2 erläuterten Schema. Die Zahlen in Spalte 1 beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf die Numerierung der Kohlenstoffatome

Abstände (Å)	$\underline{2a}$ (K)		$\underline{2b}$ (K)		$\underline{2c}$ (K)		$\underline{2c}$ (R)		$\underline{3}$ (K)	$\underline{3}$ (R) ¹⁰⁾
2-2'	1,361		1,365		1,364		1,358 (4)		1,350	1,336 (4)
1-2 3-2	1,571	1,530	1,578	1,531	1,568	1,531	1,563 (6)	1,537 (5)	1,527	1,517
1-8 3-10	1,552	1,523	1,554	1,531	1,543	1,535	1,545 (6)	1,540 (6)	1,534	1,533
1-9 3-4	1,536	1,540	1,547	1,531	1,553	1,528	1,559 (6)	1,533 (6)		
7-8 7-10	1,529	1,526	1,530	1,525	1,533	1,530	1,530 (7)	1,522 (8)	1,533	1,524
5-9 4-5	1,532	1,528	1,529	1,527	1,528	1,525	1,527 (6)	1,510 (7)		
6-7	1,535		1,534		1,534		1,530 (7)		1,536	1,524
6-5	1,534		1,533		1,533		1,518 (7)			
1-11	1,555		1,559		1,556		1,549 (6)			
11-12	1,543		1,540		1,537		1,509 (8)			
Winkel (°)										
1-2-2' 3-2-2'	131,9	121,1	133,0	121,7	132,7	121,2	129,7 (3)	122,0 (3)	126,1	124,9 (2)
1-2-3	106,7		105,3		105,8		107,8 (3)		107,8	110,4 (2)
8-1-9 10-3-4	107,5	111,3	107,2	111,0	107,7	110,8	107,3 (3)	108,4 (3)	110,6	108,4
2-1-8 2-3-10	105,7	114,7	106,2	112,8	106,1	108,4	107,7 (3)	108,3 (3)	110,1	109,4
2-1-9 2-3-4	109,1	109,6	108,4	113,5	108,9	117,2	107,7 (3)	114,2 (3)	109,8	
1-8-7 3-10-7	114,3	106,0	113,3	106,9	111,7	107,5	111,7 (4)	109,9 (4)	108,9	109,9
1-9-5 3-4-5	111,3	108,5	113,2	107,0	113,8	106,7	113,0 (4)	109,0 (4)		
8-7-6 10-7-6	109,0	111,5	110,4	110,3	110,2	109,5	109,9 (4)	109,7 (4)	109,9	109,7
9-5-6 4-5-6	111,5	108,8	110,3	110,5	110,2	111,1	110,1 (4)	111,1 (4)		
8-7-10	107,4		107,1		108,6		108,2 (3)		108,5	109,1
9-5-4	107,9		107,1		106,2		106,9 (3)		108,6	
7-6-5	109,0		109,0		109,1		109,2 (3)		109,5	109,1
2-1-11	120,3		125,0		123,4		122,1 (3)			
8-1-11	103,7		104,4		107,5		106,7 (3)			
9-1-11	109,7		104,5		102,4		104,5 (3)			
1-11-12	122,6		118,3		115,7		117,0 (4)			
2-3-H1	112,6		111,4		112,2		112 (2)			
10-3-H1	108,3		104,4		104,1		106 (3)			
4-3-H1	99,3		102,9		103,4		108 (2)			
"out of plane" und	5,8		1,0		10,6		8,9		0,4	0,5
Torsionswinkel	18,1		0,3		7,9		12,3		0,0	0,0

KG 1775 (Tab. 4)

Wie aus Tab. 4 ersichtlich, stimmen die aus den Kraftfeld-Rechnungen gewonnenen Geometrie-Parameter für die relativ ungespannte Verbindung 3 mit dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse gut überein. Die Bindungsabstände zeigen Differenzen von maximal 0.014 Å, wobei nur die Differenz in der Länge der Doppelbindung unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen der Röntgenstrukturanalyse¹⁰⁾ signifikant sein dürfte. Bei den Bindungswinkeln treten nur bei zwei Werten nennenswerte Abweichungen

auf. Der Innenwinkel an C2 wird um 2.6° zu klein berechnet; demgegenüber wird der Winkel C8–C1–C9 bzw. C10–C3–C4 um 2.2° zu groß berechnet. In diesem Zusammenhang sollte noch erwähnt werden, daß die Kraftfeld-Rechnung in geringem Maße, jedoch nicht signifikant, die hohe *mmm*-Symmetrie erniedrigt, indem die C-Atome der Doppelbindung mit dem kleinen „out-of-plane“-Winkel von 0.4° etwas pyramidal werden. Das wird auch in der Röntgenstrukturanalyse¹⁰⁾ gefunden, liegt jedoch hier innerhalb der Fehlergrenzen.

Auch die optimierte Konformation **2c** des wesentlich stärker gespannten substituierten Adamantylidenadamantans **2** stimmt in guter Näherung mit den röntgenographisch ermittelten Geometrie-Parametern überein. Die Konformation **2c** des *trans*-1-Ethyl-2-(1-ethyl-2-adamantyliden)adamantans (**2**) ist bezüglich der berechneten Spannungsenergie (Tab. 5) um 28.1 kcal/mol energiereicher als **3**. Obwohl nur die *cis*-Konformation der Ethylgruppen vorausgesetzt war, nähern sich sowohl Bindungsabstände und -winkel als auch der Torsions- und der „out-of-plane“-Winkel an den C-Atomen der Doppelbindung den röntgenographischen Werten. Die berechneten und gefundenen Bindungslängen zeigen keine signifikanten Unterschiede. Die Differenz bei der Bindung C11–C12 ist mit Sicherheit auf eine Bindungsverkürzung in der Röntgenstrukturanalyse infolge der Temperaturschwingung zurückzuführen. Obwohl die Rechnung bei den Bindungswinkeln im Prinzip den Trend bzw. die Größenordnung der Winkeldeformation richtig wiedergibt, treten hier zahlreiche signifikante Unterschiede auf, jedoch sind diese Differenzen in keinem Fall größer als 3° . Daraus kann man schließen, daß selbst für stark gespannte Doppelbindungen Kraftfeld-Rechnungen mit dem angegebenen Kraftfeld zu durchaus brauchbaren Werten führen. Etwas größer ist die Differenz beim Torsionswinkel um die C=C-Doppelbindung. Hier ergibt die Röntgenstrukturanalyse einen Torsionswinkel von 12.3° , die Rechnung 7.9° . Demgegenüber wird die pyramidale Anordnung um die C-Atome der Doppelbindung durch die Rechnung mit einem „out-of-plane“-Winkel von 10.6° gut wiedergegeben; das Experiment ergibt 8.9° . Die Rechnung zeigt auch die erwähnte Rotation der CH₃-Gruppe um die Bindung C11–C12 aus der *gauche*-Konformation in Richtung auf eine ekliptische Anordnung von ca. 32° ; gefunden wird ca. 31° .

Tab. 5. Mit dem Kraftfeld³⁾ berechnete Standard-Bildungsenthalpie und Spannungsenergie für die Verbindungen **2–7**

Verb.	Standard-Bildungsenthalpie (kcal/mol)	Spannungsenergie (kcal/mol)	Verb.	Standard-Bildungsenthalpie (kcal/mol)	Spannungsenergie (kcal/mol)
2a	–28.62	44.19	4	–26.49	35.15
2b	–29.12	43.69	5	–19.53	42.12
2c	–31.24	41.58	6	–24.35	37.29
3	–30.38	13.52	7	–5.98	73.40

Die Kraftfeld-Rechnungen ergeben für die Konformationen **2a** und **2b** eine um 2.6 bzw. 2.1 kcal/mol höhere Spannungsenergie als **2c**. Hieraus kann man schließen, daß in der Kristallstruktur die energieärmste Konformation vorliegt. Wie Tab. 4 ausweist,

hängen die Bindungsabstände, -winkel und Torsionswinkel signifikant von der jeweiligen Konformation ab. Interesse verdient auch die Tatsache, daß die Ausgangssymmetrie von **2a** ($2/m; C_{2h}$) in Richtung auf die röntgenographisch gefundene $2(C_2)$ -Symmetrie erniedrigt wird und die Ethyl-Substituenten sich in Richtung auf eine *cis*-Konformation relativ zur Doppelbindungsebene bewegen. Aber auf Grund der großen Rotationsbarriere, bedingt durch die H-H-Abstoßung zwischen der Methylgruppe und den allylständigen Wasserstoffatomen, wird das Energieminimum der Konformation **2c** nicht erreicht.

Anwendung der Kraftfeld-Rechnungen auf gespannte Adamantylidenadamantan-Derivate mit unbekannter Geometrie

Da der Vergleich der röntgenographisch bestimmten und der mit Kraftfeld-Methoden berechneten Geometrie eine gute Übereinstimmung zeigte, schien es sinnvoll, die Rechnungen auch auf chemisch verwandte Moleküle mit unbekannter Geometrie auszudehnen. Die Abb. 4 enthält die berechneten Geometrie-Parameter von **4–7**, die Tab. 5 die thermodynamischen Parameter der Adamantylidenadamantan-Derivate

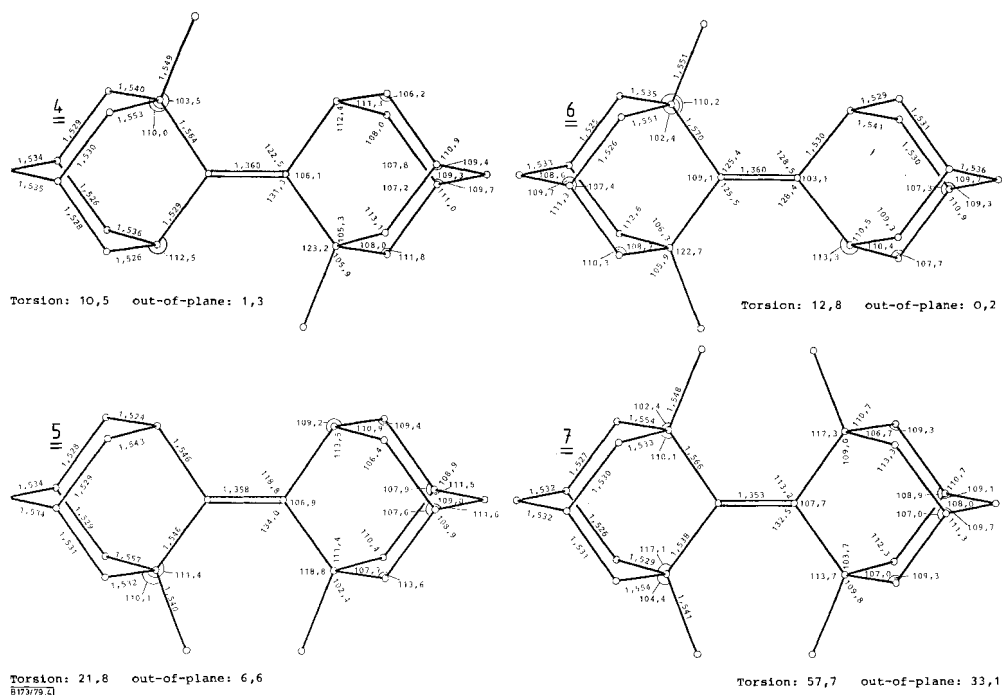


Abb. 4. Mit dem Allinger-Kraftfeld berechnete Geometrieparameter für die Verbindungen **4–7**. Bei der Angabe der Abstände und Winkel in den schematisch dargestellten Molekülen wurde die jeweilige $2(C_{2h})$ -Symmetrie der Moleküle berücksichtigt. **4** besitzt eine zweizählige Drehachse senkrecht zur Doppelbindungsebene durch den Mittelpunkt der Doppelbindung. Bei **5** und **7** verläuft die zweizählige Drehachse senkrecht zur Doppelbindung in der Doppelbindungsebene, bei **6** in Richtung der Doppelbindung

2–7. Die thermodynamischen Parameter für 4–7 weisen darauf hin, daß außer Verbindung 7 alle übrigen relativ leicht darstellbar sein sollten, und tatsächlich konnte 4²³ bereits erhalten werden. Die Rechnung sagt voraus, daß die am stärksten gespannte Verbindung 7 deutlich (ca. 58°) um die Doppelbindung tordiert und gleichzeitig stark an den C-Atomen der Doppelbindung pyramidal verzerrt sein sollte.

Die Anwendung von Kraftfeld-Rechnungen auf so stark tordierte Olefine wie 7 dürfte sich nur für eine Trendanalyse eignen. Quantenmechanische Rechnungen, wie sie in letzter Zeit für die Torsion und pyramidale Verzerrung von Ethylen durchgeführt wurden¹³, sind bei den Systemen dieser Größe gegenwärtig nicht realisierbar.

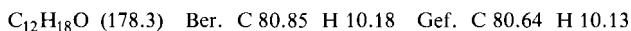
Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer Mod. 177 (als Film bzw. in KBr); ¹H-NMR-Spektren: Varian A 60 (in CDCl₃, TMS interner Standard); Massenspektren: MS 9 der Fa. AEI, 200°C in der Ionenquelle, 70 eV, in Klammern Angabe der relativen Intensität; Schmelzpunkt: Gerät der Fa. Büchi Mod. 510, Messung in zugeschmolzener Kapillare, Wert nicht korrigiert.

1-Ethyl-2-adamantanon (1): Aus 4-Protoadamantanon³) wird mittels Grignard-Reaktion ein Rohprodukt erhalten, bestehend aus den isomeren 4-Ethylprotoadamantan-4-olen und Protoadamantan-4-ol; 3.2 g dieses Rohprodukts werden in 35 ml Aceton mit 9 ml Jones-Reagenz versetzt und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Reduktion des überschüssigen Oxidationsmittels mit 35 ml Methanol wird mit 150 ml Wasser verdünnt und fünfmal mit je 30 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit wäßriger KHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Man erhält 3.3 g gelbes öliges Rohprodukt, das an 150 g Kieselgel Merck 60 mit n-Hexan und wachsenden Anteilen Essigester (bis 15%) chromatographiert wird. Das gewonnene blaßgelbe Öl (1.0 g) ergibt nach Destillation (Sdp. 86°C/0.3 Torr) 1 als farblose Flüssigkeit.

IR (als Film): 2910, 2850, 1705, 1060 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 0.65–1.6 (komplexe Signale von C₂H₅), 1.6–2.3 (12 Adamantyl-H), 2.5 (3-H). – MS: *m/e* = 178 (M⁺, 100%).



trans-1-Ethyl-2-(1-ethyl-2-adamantyliden)adamantan (2): Unter Stickstoff gibt man zu 2.4 g (15.5 mmol) TiCl₃ in 55 ml absol. THF 1.95 g (49 mmol) Kalium und erhitzt unter Rühren 1 h lang unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen setzt man 0.55 g (3 mmol) 1, gelöst in 50 ml absol. THF, zu und erhitzt weitere 18 h unter Rückfluß. Nach vorsichtiger Zersetzung des überschüssigen Ti⁰ und des noch vorhandenen Kaliums wird 50 ml wäßrige Kaliumcarbonat-Lösung zugesetzt und mehrmals mit Ether extrahiert. Die Etherphasen werden vereinigt, über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Nach Reinigung an einer Kieselgelsäule (Laufmittel n-Pentan) erhält man 0.2 g eines farblosen Feststoffes, Schmp. 107°C.

IR (in KBr): 3110, 2970, 2900, 1458, 1440, 1380 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 0.6–2.2 (Ethyl-H und 24 Adamantyl-H), 3.25 (H an C-3 und C-3'). – MS: *m/e* = 324 (M⁺, 100%).



Kraftfeld-Rechnungen: Zur Berechnung der Struktur wurde das Programm MMI von Allinger⁴) (QCPE-Programm Nr. 318) verwendet. Die Minimisierung wurde solange fortgesetzt, bis sich die Gesamtenergie um weniger als 0.0001 kcal/mol änderte.

Literatur

- 1) IV. Mitteil.: *F. Cordt, R. M. Frank* und *D. Lenoir*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 505.
- 2) *D. Lenoir* und *R. Frank*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 53.
- 3) *D. Lenoir*, *Synth. Commun.* **1979**, 103.
- 4) *N. L. Allinger* und *J. T. Sprague*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3893 (1973); *N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller* und *D. H. Wertz*, ebenda **93**, 1637 (1971); *D. H. Wertz* und *N. L. Allinger*, *Tetrahedron* **30**, 1579 (1974).
- 5) Siehe Übersicht: *J. F. Liebman* und *A. Greenberg*, *Chem. Rev.* **76**, 311 (1976); *T. T. Tidwell*, *Tetrahedron* **34**, 1855 (1978).
- 6) *W. Hoppe, J. Gaßmann* und *K. Zechmeister*, in *Crystallographic Computing (F. R. Ahmed)*, S. 26, Munksgaard, Copenhagen 1970.
- 7) *J. M. Stewart*, The XRAY 67 System. Tech. Rep. TR-67-58. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland 1967.
- 8) *International Tables for X-Ray Crystallography*, Bd. III, Table 3.3.1A., Kynoch Press, Birmingham 1962.
- 9) *R. F. Stewart, E. R. Davidson* und *W. T. Simpson*, *J. Chem. Phys.* **42**, 3175 (1965).
- 10) *S. C. Swen-Walstra* und *G. J. Visser*, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 82.
- 11) *O. Ermer*, *Struct. Bonding (Berlin)* **27**, 161 (1976).
- 12) *O. Ermer*, *Z. Naturforsch., Teil B* **32**, 837 (1977).
- 13) *B. R. Brooks* und *H. F. Schaefer, III*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 307 (1979); *W. V. Volland, E. R. Davidson* und *W. T. Borden*, ebenda **101**, 533 (1979).

[173/79]