

Sterisch gehinderte Olefine, VII¹⁾

Dehydratisierung von aliphatischen Di-*tert*-butylalkylcarbinolen. Kraftfeld-Rechnungen von sterisch gehinderten Ethylenen

Dieter Lenoir*, Harald Dauner und Robert M. Frank

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

Eingegangen am 26. November 1979

Die Dehydratisierung der tertiären Carbinole **1–3** mit SOCl_2 in Pyridin und an basischem Al_2O_3 wird untersucht. Nur beim Adamantylcarbinol **3** wird β -Eliminierung zu (Di-*tert*-butylmethyl)-adamantan (**6**) beobachtet; **1** und **2** ergeben 1,3-Eliminierung sowie die umgelagerten Olefine **8** und **11**. 1-Methyl-2-adamantancarbonsäure-methylester (**17**) setzt sich mit *tert*-Butyllithium ausschließlich zum Keton **18** um. – Von einer Reihe hochsubstituierter Ethylene werden Kraftfeld-Rechnungen mit dem Allinger-Programm (MMI) durchgeführt. Für das hypothetische Tetra-*tert*-butylethylen (**22**) wird eine Spannungsenergie von 100.0 kcal/mol und ein Verdrillungswinkel von 45.1° berechnet, außerdem wird die aus der Röntgenstruktur ermittelte Geometrie des *syn*-Fenchylidenfenchans (**27**) mit der berechneten verglichen.

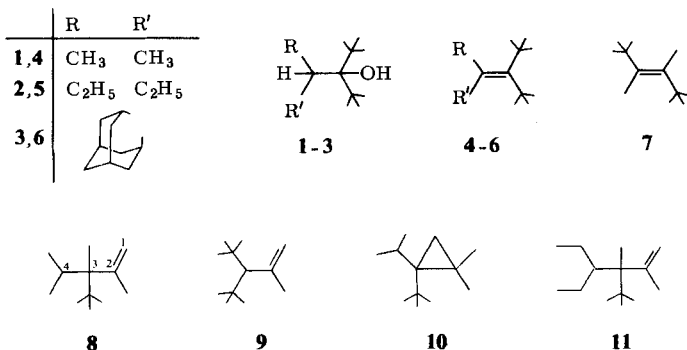
Sterically Hindered Olefins, VII¹⁾

Dehydration of Aliphatic Di-*tert*-butylalkylcarbinols. Force-Field Calculations of Highly Hindered Ethylenes

The tertiary carbinols **1–3** are prepared from the corresponding methyl esters and *tert*-butyllithium. Dehydration is achieved by treatment with SOCl_2 in pyridine and with basic Al_2O_3 . From carbinol **3** the olefine **6** is formed in low yield while **1** and **2** show 1,3-elimination yielding the rearranged olefines **8** and **11**, respectively. Methyl 1-methyl-2-adamantanecarboxylate (**17**) reacts with *tert*-butyllithium to the ketone **18** exclusively. – Force-field calculations have been performed on a number of highly substituted olefines using Allingers MMI program. For tetra-*tert*-butylethylene (**22**) a strain energy of 100.0 kcal/mol and a torsion angle of 45.1° is calculated. The geometry of *syn*-fenchylidenefenchane (**27**) is calculated and compared with the values determined by x-ray structural analysis.

Aufgrund unseres Interesses¹⁾ an hochsubstituierten Ethylenderivaten²⁾ mit sterischer Hinderung haben wir die Di-*tert*-butylcarbinole **1–3** hergestellt; durch β -Eliminierung von Wasser sollte es prinzipiell möglich sein, die tetrasubstituierten Olefine **4–6** zu erhalten.

Wir haben kürzlich das hochsubstituierte Olefin *trans*-Di-*tert*-butyldimethylethylen (**7**) hergestellt³⁾. Das zu **7** isomere Olefin **4** soll aufgrund von Kraftfeld-Rechnungen⁴⁾ eine um 13.2 kcal/mol größere Spannungsenergie aufweisen (siehe unten).



Die Carbinole 1–3 lassen sich mit ca. 90proz. Ausbeute aus den entsprechenden α, α' -disubstituierten Essigsäure-methylestern durch Umsetzung mit der doppelt molaren Menge *tert*-Butyllithium herstellen. Eine andere Synthesemöglichkeit der Verbindung 1 wird von *Bartlett*⁵⁾ beschrieben. – Wir haben die Dehydratisierung der Carbinole mit SOCl_2 in Pyridin und durch Behandlung mit basischem Al_2O_3 untersucht.

Sowohl aus dem Alkohol 1 als auch aus 2 entsteht bei der Behandlung mit SOCl_2 in Pyridin eine 10:1-Mischung zweier gaschromatographisch unterscheidbarer Produkte. Im Falle des Adamantylcarbinols 3 entsteht eine Mischung von vier Produkten, die nicht getrennt wurden.

Die aus 1 gebildeten Produkte wurden durch präparative Gaschromatographie getrennt und spektroskopisch untersucht. Es muß sich bei beiden Produkten aufgrund der IR-Spektren und der Elementaranalysen um Dehydratisierungsprodukte handeln. Die Konstitution 4 scheidet aufgrund des IR-, ¹H-NMR- und des ¹³C-Spektrums aus.

Die abgetrennte Hauptkomponente enthält aufgrund des IR-Spektrums eine $\text{C}=\text{CH}_2$ -Gruppe (Banden bei 3095, 1630 und 900 cm^{-1}). Es kommen dafür die Konstitutionen 8 oder 9 in Frage. Die Entscheidung kann aufgrund des 200-MHz-¹H- sowie des ¹³C-NMR-Spektrums getroffen werden. Das Protonenspektrum zeigt die für 8 zu erwartenden Signale bei $\delta = 0.73$ und 1.00 (Dubletts der nichtäquivalenten CH_3 -Gruppen der Isopropylgruppe), 0.93 (Singulett von *tert*-Butyl), 1.76 (Singulett von CH_3 an C-3), 2.22 (Heptett von H an C-4) und 4.78 (Dublett mit $J = 5$ Hz für 2H an C-1). Das ¹³C-Spektrum weist die für 8 zu erwartenden 10 Signale bei $\delta = 14.0, 19.8, 20.4, 31.8$ (4 CH_3 -Gruppen), 23.3 (C-4), 28.8 (CH_3 von *tert*-Butyl), 33.3 (quartäres C von *tert*-Butyl), 48.9 (C-3), 112.2 (C-1) und 151.9 (C-2) auf.

Das im Unterschluß gebildete Produkt enthält laut IR- und ¹³C-Spektrum keine Doppelbindung; wahrscheinlich handelt es sich um 10. Im IR-Spektrum erkennt man die für Cyclopropane typische Bande bei 3060 cm^{-1} . Die ¹H-NMR-Signale sind komplex, lassen sich aber im Sinne der Formel 10 zuordnen.

Behandelt man das Carbinol 1 mit basischem Al_2O_3 in CCl_4 , so entstehen die gleichen Dehydratisierungsprodukte, allerdings im Verhältnis von ca. 3:2. In Konkurrenz zur 1,3-Eliminierung wird das Olefin 8 über das aus 1 gebildete Carbokation durch Umlagerung einer Methylgruppe von *tert*-Butyl und anschließende Eliminierung eines Protons entstehen. Dieses Verhalten wurde auch bei Eliminierungen von anderen, sterisch gehinderten Verbindungen beobachtet⁶⁾.

In einer russischen Arbeit von 1959 wird über die Dehydratisierung des Alkohols **1** berichtet⁷⁾. Die Autoren diskutieren die Konstitutionen **4**, **8** und **9**. Gaschromatographische Analytik sowie ¹H-NMR und ¹³C-Spektroskopie standen damals noch nicht zur Verfügung. Außerdem berichten die Autoren über die Synthese des Olefins **4** durch Tschugaeff-Eliminierung⁷⁾. Wir konnten das Ergebnis nicht reproduzieren⁸⁾. Die Verbindung **9** wurde im Rahmen einer spektroskopischen Studie erwähnt⁹⁾; zur Synthese findet man keine detaillierten Angaben¹⁰⁾.

Die bei der Reaktion des zu **1** homologen Carbinols **2** mit SOCl₂ in Pyridin entstandene 10:1-Mischung zweier Reaktionsprodukte wurde nicht aufgetrennt. Es dürfte sich um die zu **8** und **10** homologen Verbindungen handeln. Die Hauptkomponente ist in Übereinstimmung mit dem ¹H-NMR-Spektrum 3-*tert*-Butyl-4-ethyl-2,3-dimethyl-1-hexen (**11**).

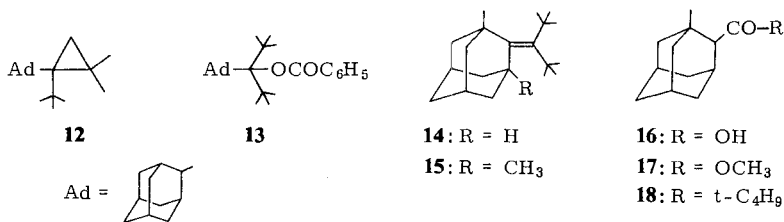
Bei der Reaktion von **3** mit basischem Al₂O₃ entstehen mehrere Produkte, von denen (Di-*tert*-butylmethyl)adamantan (**6**) mit ca. 8proz. Ausbeute durch präparative Gaschromatographie isoliert werden kann. Die Verbindung wird in einer Dissertation erwähnt¹¹⁾ und ist mit der nach dem „ Δ^3 -1,3,4-Thiadiazolin-Verfahren“ hergestellten¹²⁾ identisch. Im ¹³C-Spektrum von **6** lassen sich 8 Signale beobachten, die sich im Sinne der Formel **6** zuordnen lassen, im Raman-Spektrum beobachtet man eine Bande bei 1550 cm⁻¹, die sich der sterisch gehinderten Doppelbindung zuordnen läßt (siehe Tab. 1).

Daneben entsteht bei der Dehydratisierung von **3** die Cyclopropylverbindung **12**, erklärbar durch 1,3-Eliminierung; bei der Pyrolyse des Benzoats **13** ist diese Verbindung das ausschließliche Reaktionsprodukt.

Es ist auffällig, daß sich das tetrasubstituierte Olefin **6** durch Eliminierung aus dem Alkohol **3** bildet, während sich die analogen Olefine **4** bzw. **5** bei der Dehydratisierung der Alkohole **1** und **2** nicht nachweisen lassen. Möglicherweise kann sich die Spannung an der Doppelbindung im Falle des Olefins **6** auf Bindungen und Winkel im Adamantanteil des Moleküls besser verteilen. Dieses Verhalten wird bei der Röntgenstruktur-Analyse eines hochsubstituierten Adamantylidenadamantans beobachtet¹³⁾.

Reaktion höher alkylierter Essigsäureester mit *tert*-Butyllithium

Der Versuch, die Methylhomologen des Olefins **6**, d. h. die Verbindungen **14** und **15**, herzustellen, scheitert bei der Reaktion der entsprechenden Carbonsäure-methylester mit *tert*-Butyllithium.



1-Methyl-2-adamantancarbonsäure-methylester (**17**) setzt sich nur schleppend mit *tert*-Butyllithium um, und man erhält ausschließlich das Keton **18**. Die zur Darstellung

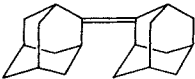
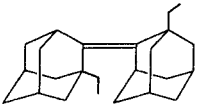
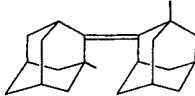
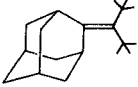
von **17** benötigte 1-Methyl-2-adamantancarbonsäure (**16**) wird in Analogie zur unsubstituierten Säure¹⁴⁾ ausgehend von 1-Methyl-2-adamantanon in drei Stufen (Reaktion mit Trimethylsulfoxoniumiodid, Umlagerung des Epoxids mit BF_3 -Etherat und Oxidation des Aldehyds mit Cr^{VI}) mit einer Gesamtausbeute von 55 % erhalten.

Die Einführung von allylständigen Methylgruppen bei dem Olefin **6** führt nach Kraftfeld-Rechnungen zu einer Zunahme der Spannungsenergie um ca. 20 bzw. 40 kcal/mol (siehe unten). Daher dürften die Verbindungen **14** und **15** über normale Synthesewege nicht zugänglich sein. Eine ähnlich große Zunahme der Spannungsenergie sollten nämlich die zu **14** und **15** führenden Vorstufen aufweisen. Es sei erwähnt, daß α -*tert*-Butyl- α -methylelessigsäure-methylester sterisch derart gehindert ist, daß eine Zweifachalkylierung mit *tert*-Butyllithium ausbleibt¹⁵⁾.

$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Raman-Frequenzen von **6** im Vergleich zu Adamantylidenadamantanen

Die sterische Hinderung bei dem Olefin **6** drückt sich signifikant in der Lage der $\text{C}=\text{C}$ -Frequenz im Raman-Spektrum aus (siehe Tab. 1). Während die Lage für diese Bande im unsubstituierten Adamantylidenadamantan, einem ungespannten Olefin¹³⁾, normal ist (1658 cm^{-1}), wird diese Bande bei den sterisch gehinderten, substituierten Verbindungen deutlich verschoben. Die gefundene Frequenz von 1550 cm^{-1} entspricht größenordnungsmäßig der, die im Octamethylcyclopentylidencyclopentan **24** (1540 cm^{-1}) beobachtet wird¹⁶⁾.

Tab. 1. Raman-Frequenzen einiger Methylenadamantane

$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	cm^{-1}	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	cm^{-1}
	1658		1572
	1592		1550

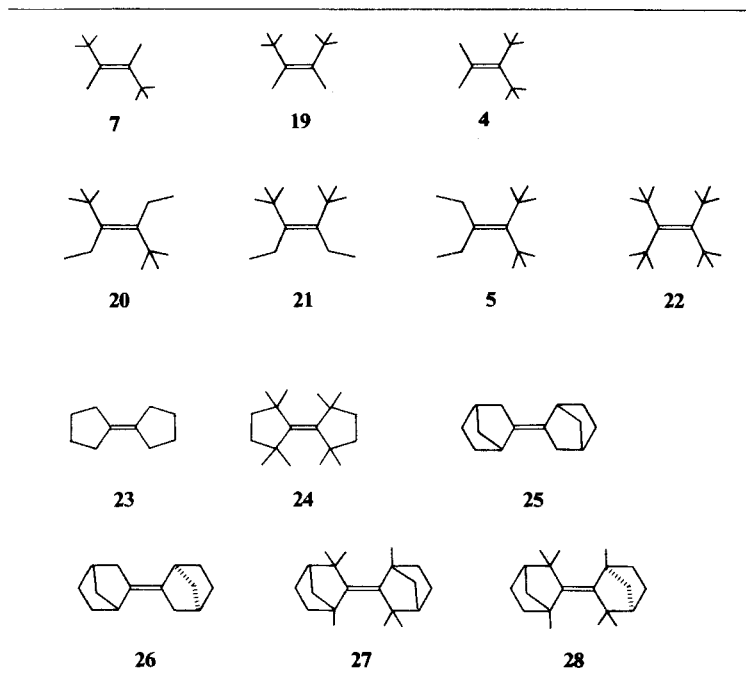
Die auffällige Verschiebung der Bandenlage kann durch mehrere geometrische Faktoren verursacht werden, die zu einer Änderung der Hybridisierung des trigonalen C-Atoms führen¹⁷⁾. Neben dem Winkel können auch die Längen der vinylständigen Bindungen die Hybridisierung beeinflussen. Für die in der Tabelle angegebenen gespannten Strukturen berechnet man mit Hilfe des Kraftfelds keine starke Veränderung der trigonalen Winkel, wohl aber eine signifikante Verlängerung der vinylständigen Bindungen und eine Verlängerung der Doppelbindung.

Kraftfeld-Rechnungen von tetrasubstituierten Ethylenen

In einer grundlegenden Arbeit haben *Ermer* und *Lifson*¹⁸⁾ die bevorzugten Konformationen einer Reihe von hochsubstituierten Ethylenen mit Hilfe ihres Kraftfelds berechnet. Die optimale Geometrie der *tert*-butyl-substituierten Olefine **4**, **7** und **19** wird

an dieser Stelle diskutiert. Um Aufschluß über die Stabilität dieser Olefine sowie über die der höheren Homologen **5**, **20** und **21** zu erhalten, haben wir die optimale Geometrie und die dazu gehörigen thermodynamischen Parameter – Standardbildungsenthalpie und Spannungsenergie – mit Hilfe des Kraftfelds von *Allinger*¹⁹⁾ berechnet. Neben den acyclischen Strukturen sind verschiedene Derivate des Cyclopentylidencyclopentans von Interesse, die den gleichen Alkylierungsgrad wie Tetra-*tert*-butylethylen

Tab. 2. Die mit dem Kraftfeld von *Allinger*¹⁹⁾ berechneten Olefine



aufweisen. Die Synthese des Octamethylcyclopentylidencyclopentans **24** ist kürzlich gelungen¹⁶⁾; von *syn*-Fenchylidenfenchan sind Strukturdaten aus einer Einkristall-Röntgenstruktur bekannt²⁰⁾, die als Test für die Güte von Kraftfeld-Rechnungen hinsichtlich der Möglichkeit zur Berechnung stark gespannter Molekülstrukturen angesehen werden können. In Tab. 3 sind die Daten zusammengefaßt; sie enthält ebenfalls die Ergebnisse für die Olefine **6**, **14** und **15**. Außerdem werden die für die Doppelbindung typischen Torsionswinkel und out of plane-Winkel nach der Definition von *Ermer*²¹⁾ angegeben. Es sei bemerkt, daß sich die Anwendung von Kraftfeld-Rechnungen auf die sehr gespannten Strukturen nur für eine Trendanalyse eignen dürfte, da die verwendeten Kraftkonstanten durch Parametrisierung von „normalen“ Verbindungen abgeleitet werden.

Tab. 3. Die mit dem Kraftfeld von *Allinger*¹⁹⁾ berechneten Spannungsenergien, Standardbildungsenthalpien und Winkeldeformationen

Olefin	Standardbildungs- enthalpie [kcal/mol]	Spannungs- energie [kcal/mol]	Torsions- Winkel [Grad]	„out of plane“- Winkel [Grad]
19	-29.74	33.77	13.3	4.4
7	-38.11	25.40	11.9	2.8
4	-24.91	38.60	5.9	2.1, 1.1
21	-34.24	40.44	2.3	0.5, 3.7
20	-39.73	34.95	0.1	4.0, 4.0
5	-30.52	44.16	4.6	6.1, 3.1
22	-6.18	100.04	45.2	0.1
23	-7.14	14.13	0.3	0.0
24	-30.65	53.70	0.6	0.0
25	3.84	30.84	0.1	2.4
26	3.95	30.95	0.0	0.5
27	-15.61	60.67	6.8	5.5
28	-12.41	63.87	0.3	3.0
6	-28.92	46.14	5.6	0.0, 0.1
14	-17.73	66.20	10.3	3.9, 1.3
15	-6.16	86.64	49.3	0.2, 0.3

1. Acyclische Strukturen

Vergleich der isomeren Di-tert-butylidimethylethylene: Das *trans*-Isomere **7** ist nach der Rechnung die stabilste Verbindung und konnte als einzige bisher synthetisiert werden. Das *cis*-Isomere **19** weist nach der Rechnung eine um 8.4 kcal/mol und das Isomere **4** infolge der Geminalstellung von *tert*-Butylgruppen eine um 13.2 kcal/mol größere Spannungsenergie auf als **7**.

Der Austausch der Methylgruppen bei den Olefinen **7**, **19** und **4** durch Ethylgruppen führt zu den Verbindungen **20**, **21** und **5** und zu einer Zunahme der Spannungsenergie von 9.5, 7.3 und 5.6 kcal/mol; die Homologisierung wirkt sich bei **4** weniger stark aus als bei **7**. Substituiert man bei dem Olefin **5** vier H-Atome durch Methylgruppen, so gelangt man zu Tetra-*tert*-butylethylen (**22**). Die berechnete Zunahme der Spannungsenergie ist sehr groß, ca. 55 kcal/mol. Alle Bemühungen zur Synthese dieser Verbindung waren erfolglos²⁾.

Vergleicht man die von uns erhaltene, optimierte Geometrie der Olefine **4**, **7** und **19** mit der von *Ermer*¹⁸⁾ angegebenen, so stellt man folgenden Unterschied fest: die Doppelbindung wird in diesen Olefinen durch das Programm von *Ermer* stärker tordiert als mit dem Programm von *Allinger* berechnet wird; nach dem *Allinger*-Programm weichen die Olefine dem sterischen Zwang stärker durch eine Verlängerung der Doppelbindung und vor allem einer Verlängerung der vinylständigen Bindungen aus. Die Bestimmung der Röntgenstruktur von Derivaten der Verbindung **7** soll den Sachverhalt klären.

2. Cyclische Strukturen

Einfluß von Methylsubstituenten beim Olefin 6: Die Einführung von Methylgruppen in **6** führt zu einer starken Zunahme der Spannungsenergie; für eine Methylgruppe (Verbindung **14**) werden 20.0 kcal/mol, für eine weitere Methylgruppe (**15**)

Cyclopentylidencyclopentane: Die Einführung von 8 Methylgruppen in Cyclopentylidencyclopentan (**23**) führt zu einer berechneten Zunahme der Spannungsenergie von 39.6 kcal/mol. Die kürzlich hergestellte Verbindung **24**¹⁶⁾ stellt daher ein stark gespanntes Olefin dar, und es ist von Interesse, wie sich diese Spannung aufgrund der Rechnung auf die Geometrie auswirkt. Die Doppelbindungs-länge beträgt 1.362 Å. Auffällig ist die Verkleinerung des exocyclischen Winkels am trigonalen C-Atom auf 105.0° und die Verlängerung der vinylständigen Bindungen auf 1.560 Å. Außerdem wird eine Aufweitung der Tetraederwinkel in der Allylstellung (die Methylgruppen biegen sich nach außen) beobachtet. Eine nennenswerte Verdrillung wird für die Doppelbindung nicht berechnet.

Norborylidennorbornane: Für die isomeren Norbornylidennorbornane **25** und **26** berechnet man eine vergleichbar große Spannungsenergie; dagegen wird für das *syn*-Fenchylidenfenchan **27** eine um 3.2 kcal/mol kleinere Spannungsenergie berechnet als beim *anti*-Isomeren **28**. Die Einführung von 6 Methylgruppen bei **25** führt zu einer berechneten Spannungszunahme von 29.8 kcal/mol in **27**.

Da von *syn*-Fenchylidenfenchan eine Einkristall-Röntgenstruktur vorliegt²⁰⁾, ist es von Interesse, die berechneten Strukturdaten mit den experimentellen zu vergleichen (Abb. 2). Man erkennt, daß die berechneten Werte und die experimentellen hinreichend gut übereinstimmen.

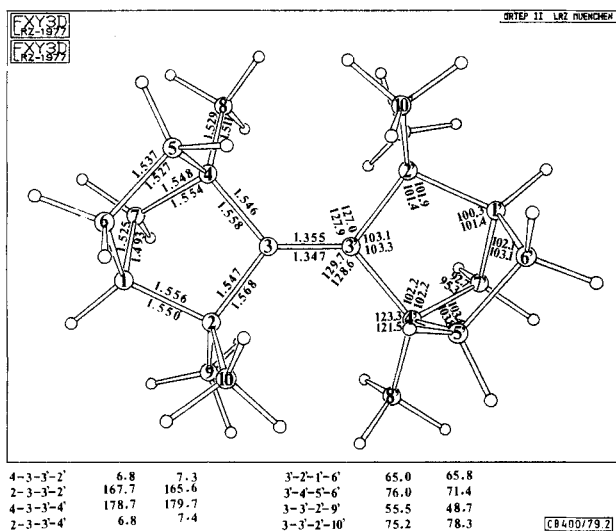


Abb. 2. Vergleich der nach Allinger¹⁹⁾ berechneten (erster Wert) Geometrien mit den experimentellen (zweiter Wert) für **27**

Ein weitgehend analoges Ergebnis wurde von uns beim Vergleich der experimentell ermittelten mit der berechneten Struktur des *trans*-1-Ethyl-2-(1-ethyl-2-adamantyliden)-adamantans erhalten, und es sei auf die Diskussion an dieser Stelle verwiesen¹³⁾. Dies demonstriert, daß sich Kraftfeld-Rechnungen auch auf stärker gespannte Systeme anwenden lassen.

Den Herren cand. chem. *F. Cordt* und *I. Wanner* sei für ihre fleißige experimentelle Mitarbeit gedankt, Herrn Dr. *B. Lippert* danken wir für die Aufnahme der Raman-Spektren. Herrn Prof. *J. Firl* danken wir für die Interpretation der ^{13}C -NMR-Spektren.

Anm. b. d. Korr. (21. 2. 80): Unabhängig von unseren Untersuchungen und ohne unser Wissen wurde von *U. Burkert*, Konstanz, eine Reihe der hier diskutierten Olefine mit dem gleichen Kraftfeld berechnet. Die dort erhaltenen Ergebnisse entsprechen weitgehend den unseren, es sei auf die in dieser Arbeit erfolgte, eingehende Analyse der Rechnungen verwiesen; *U. Burkert*, Tetrahedron, eingereicht.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Eingeschmolzene Kapillaren, Tottoli Apparat, nicht korrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Mod. 177 (als Film bzw. in KBr). – ^1H -NMR-Spektren: Varian A 60 (in CDCl_3 , TMS interner Standard). – ^{13}C -Spektren (in CDCl_3 , TMS interner Standard): Bruker HX-90. – Massenspektren: MS 9 der Fa. AEI, 200°C in der Ionenquelle, 70 eV. – Raman-Spektrum: Coberg PH 1 mit Photonen-zähler CPH 100/N 20, Krypton Laser (Mod. 165–01, Spectra Physics) mit einer Erreger-Linie bei 647.1 nm, feste Substanzproben in Schmelzpunktröhrchen.

Allgemeine Darstellungsmethode für die tertiären Carbinole 1–3: Zur Lösung von 10 mmol des entsprechenden substituierten Essigsäureesters (vorher destilliert) in 10 ml absol. n-Pentan werden bei Eiskühlung innerhalb von 10 min im N_2 -Strom 11 ml 2*M* *tert*-Butyllithium-Lösung in n-Hexan getropft, anschließend wird 3 h bei 0°C gerührt. Die organische Phase wird dreimal mit je 20 ml Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Die rohen Reaktionsprodukte zeigen keine C=O-Bande im IR-Spektrum. Die Alkohole **1** und **2** werden destilliert, **3** wird kristallisiert, die Ausb. beträgt jeweils ca. 90%.

3-tert-Butyl-2,2,4-trimethyl-3-pentanol (1): Sdp. $98^\circ\text{C}/12$ Torr (Lit.⁵⁾ 120 – $122^\circ\text{C}/30$ Torr). – IR: 3570, 1488, 1400, 1380, 1285, 1210, 1120, 1045, 990 cm^{-1} . – ^1H -NMR: $\delta = 1.18$ (s, 18H, tBu), 1.28 (d, $J = 7$ Hz, 6H), das Signal für Methin-H liegt unter diesen Signalen. – ^{13}C -NMR: $\delta = 21.7$ (CH_3 von Isopropyl), 30.0 (CH_3 von tBu), 35.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 43.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 81.3 (COH). – MS: $m/e = 143$ (M – C_3H_7), 129 (M – C_4H_9 , 100%).

1 kann auch durch Umsetzung von äquimolaren Mengen *tert*-Butylisopropylketon mit *tert*-Butyllithium erhalten werden, Ausb. 91%.

3-tert-Butyl-4-ethyl-2,2-dimethyl-3-hexanol (2): Sdp. $120^\circ\text{C}/12$ Torr. – IR: 3560, 1460, 1390, 1365, 980, 918 cm^{-1} . – ^1H -NMR: $\delta = 1.14$ (s, 18H, tBu), 1.00 (t, $J = 7$ Hz, 6H), 2.30 (q, 7 Hz, 4H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}$ (214.4) Ber. C 78.43 H 14.10 Gef. C 78.38 H 14.00

α,α -Di-tert-butyl-2-adamantanmethanol (3): Schmp. 42 – 44°C (aus n-Pentan). – IR (KBr): 3620, 1450, 1400, 1370, 1085 cm^{-1} . – NMR: $\delta 1.17$ (s, 18H, tBu), 1.42 (1H), breite Signale bei 1.8, 2.1 und 2.36 (15 Adamantyl-H). – MS: $m/e = 221$ (M – C_4H_9 , 100%).

$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}$ (278.5) Ber. C 81.95 H 12.31 Gef. C 81.81 H 12.18

Dehydratisierung von 1 mit SOCl_2 in Pyridin: Die Lösung von 1.0 g **1** in 20 ml Pyridin und 4 ml Furan wird bei 0°C mit 1 ml SOCl_2 versetzt. Man läßt 15 min reagieren, gibt auf 50 ml Wasser und extrahiert das Reaktionsprodukt mit Ether. Pyridin wird dann durch Extraktion mit eiskalter 2*N* HCl entfernt, die Etherphase mit NaHCO_3 -Lösung neutralgewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Man erhält 0.61 g eines gelblichen Öls. Laut IR ist keine OH-Bande mehr vorhanden, das GC (UCON B, 80°C) zeigt zwei Peaks im Verhältnis 10:1, das Hauptprodukt hat die größere Retentionszeit.

Dehydratisierung von 1 an basischem Al_2O_3 : Die Lösung von 1.0 g **1** in 10 ml CCl_4 wird auf eine Säule mit 150 g Al_2O_3 (Woelm, Al_2O_3 , bas. Akt.-Stufe I) gegeben. Nach 2 h Stehenlassen wird mit CCl_4 eluiert. Nach Abdampfen i. Vak. erhält man 0.63 g eines Produktes, das laut GC aus einer Mischung der oben erhaltenen Produkte im Verhältnis von ca. 3:2 besteht. Der Versuch wurde zweimal mit dem gleichen Ergebnis wiederholt. Bei späteren Versuchen mit einer anderen Charge Al_2O_3 der gleichen Typenbezeichnung konnte das einmal erhaltene Ergebnis nicht reproduziert werden; es wurde nur ein kleiner Teil des eingesetzten Alkohols (2–10 %) umgesetzt.

Trennung der Dehydratisierungsprodukte: Ca. 0.3 g der erhaltenen Reaktionsmischung wurde an einer Carbowax-Säule, 1 cm Durchmesser, bei 140 °C getrennt.

Hauptprodukt 3-tert-Butyl-2,3,4-trimethyl-1-penten (8): Ca. 150 mg, farblose Flüssigkeit, IR-, 1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum siehe Text. – MS: $m/e = 168 (M^+)$, 125 ($M - C_3H_7$), 111 ($M - C_4H_9$, 100 %).

$C_{12}H_{24}$ (168.3) Ber. C 85.11 H 14.29 Gef. C 84.78 H 13.11

Nebenprodukt mit kleinerer Retentionszeit, 1-tert-Butyl-1-isopropyl-2,2-dimethylcyclopropan (10): Ca. 12 mg einer farblosen Flüssigkeit. – IR: 3065, 2970, 1470, 1370 und 990 cm^{-1} . – 1H -NMR: $\delta = 1.15$ (s, tBu), 1.05 (d, iPr), 1.20 und 1.31 (s, CH_3), komplexe Signale von 0.6–1.4. – MS: $m/e = 168 (M^+)$, 125 ($M - C_3H_7$), 111 ($M - C_4H_9$).

Eine Lösung von **10** stand einige Wochen in $CDCl_3$; laut DC hatte sich der größte Teil in die polare Verbindung **8** umgelagert.

Dehydratisierung von 2 mit $SOCl_2$ in Pyridin: 1.0 g **2** wird analog zu **1** umgesetzt und liefert 0.59 g einer gelblichen Flüssigkeit. Laut DC handelt es sich um zwei Reaktionsprodukte im Verhältnis von ca. 10:1. – IR: 3060, 2975, 1470, 1360 und 980 cm^{-1} . – 1H -NMR: $\delta = 0.95$ (s, tBu), 1.78 (CH_3 , allylständig), komplexe Signale bei 1.0–1.6, 4.8 (d, vinylständiges H). – MS: $m/e = 182 (M^+)$, 125 ($M - C_4H_9$).

$C_{14}H_{28}$ (196.4) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 84.85 H 14.45

Dehydratisierung von 3 an basischem Al_2O_3 : 0.5 g **3** wird zu 100 g bas. Al_2O_3 auf eine Säule gegeben. Man läßt 2 h stehen, eluiert dann mit CCl_4 und erhält ca. 78 mg eines öligen Produktes nach Abdampfen der 1. Fraktion von 100 ml. Aus den folgenden Fraktionen erhält man nach Abziehen des Lösungsmittels 0.28 g Ausgangsprodukt zurück. Die 1. Fraktion wird an einer Carbowax 20 M-Säule, 1 cm Durchmesser, bei 160 °C getrennt. Als zweite Komponente erhält man ca. 21 mg (ca. 8 %) eines farblosen Feststoffes vom Schmp. 67–69 °C. Das Produkt ist mit dem nach dem Thiadiazolin-Verfahren¹² hergestellten (*Di-tert-butylmethyl*)adamantan (**6**) identisch (Misch.-Schmp.). – 1H -NMR: $\delta = 1.31$ (s, 18H, tBu), breite Signale zwischen 1.7 und 2.2 (12 Adamantyl-H), 3.0 und 3.2 (breit, 2 Allyl H). – MS: $m/e = 260 (M^+)$, 203 (100 %). – ^{13}C -NMR: $\delta = 27.7$ (C-5,7), 34.9 (CH_3 von tBu), 36.4 (C-1,3), 37.3 (C-6), 39.4 (C-4,8,9,10), 145.5 (C-2) und 143.6 (C-11). Das Signal für das quartäre C der *tert*-Butylgruppe ist bei $\delta = 35.3$ nur sehr schwach zu erkennen. – Raman (fest): 1550 cm^{-1} .

$C_{19}H_{32}$ (260.5) Ber. C 87.62 H 12.38 Gef. C 87.41 H 12.19

Bei der Dehydratisierung entsteht daneben ein weniger polares Produkt, das mit **12** identisch ist (siehe unten).

Eliminierung von Benzoesäure aus dem Ester 13; 1-(2-Adamantyl)-1-tert-butyl-2,2-dimethylcyclopropan (12)

a) *Herstellung des Benzoats 13:* Zu 0.62 g **3** (2.2 mmol) in 10 ml absol. Ether gibt man 1.5 ml *n*-Butyllithium, 15proz. in *n*-Hexan (2.5 mmol) und rührt 1 h bei 0 °C. Nach Zugabe von 0.5 ml Benzoylchlorid wird 10 h bei 20 °C gerührt. Man setzt 10 ml 10proz. K_2CO_3 -Lösung hinzu und zersetzt das überschüssige Säurechlorid durch 15stündiges Schütteln. Das Benzoat wird durch Ex-

traktion mit n-Pentan isoliert. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 0.82 g (ca. 95 %) gelbes Öl. – IR: 1700 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.20$ (d, $J = 3$ Hz, 18H, tBu), breite Signale 0.6–2.7 (15 Adamantyl-H), 7.4 (m, 5 arom. H).

b) Man erhitzt das oben erhaltene, rohe Benzoat **13** 1 h auf 225 °C. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 10proz. NaHCO_3 -Lösung und extrahiert das Reaktionsprodukt mit n-Pentan. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 0.7 g eines braunen Öls. Das gleiche Produkt wird erhalten, wenn man **13** auf Kieselgel (Merck 60, 30–70 mesh) gibt und mit n-Pentan chromatographiert. Das Produkt ist laut GC mit **12** identisch. – IR: 2950, 1450, 1360, 1100 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (220 MHz): $\delta = 0.90$, 1.09 (CH_3 an Dreiring), 1.16 (CH_3 von tBu), breites Signal 1.5–2.1 (Dreiring), breite Signale 1.5–2.1 (Adamantyl-H). – MS: $m/e = 260$ (M^+), 245, 217, 203 (100%), 135.

1-Methyl-2-adamantancarbonsäure (16)

a) *1-Methylspiro[adamantan-2,2'-oxiran]*: Zu einer Mischung von 0.25 g Natriumhydrid (10 mmol) in 20 ml absol. DMSO gibt man innerhalb 10 min 1.9 g Trimethylsulfoxoniumiodid (8.6 mmol). Nach Beendigung der Gasentwicklung und Abkühlen auf 20 °C fügt man 1.25 g 1-Methyl-2-adamantanon (7.6 mmol) hinzu, rührt 1 h und erhitzt danach 90 min auf 55 °C. Dann gießt man auf 50 ml Eiswasser und extrahiert mehrfach mit n-Hexan, wobei nach üblicher Aufarbeitung 1.3 g eines Rohproduktes anfallen. 0.17 g davon werden an 100 g Kieselgel (Merck 60) mit Hexan/3 % Essigester chromatographiert. Nach Sublimation i. Vak. 0.12 g reine Spiroverbindung vom Schmp. 135 °C. – IR: 3040, 1450 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.93$ (s, CH_3), breite Signale 1.1–2.0 (14 Adamantyl-H), 2d 2.32 und 2.78 ($J = 4$ Hz, CH_2O).

b) **16**: Die Lösung von 1.13 g des vorstehend beschriebenen rohen Epoxids in 15 ml absol. Benzol wird in einem Scheiderichter mit 0.9 ml frisch destilliertem Bortrifluorid-etherat versetzt. Man schüttelt kräftig durch, läßt 1 min stehen und extrahiert mit kaltem Wasser. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und teilweise eingedampft. Durch mehrfachen Zusatz von Aceton wird das Benzol durch Aceton ersetzt. In 10 ml Aceton wird der rohe Aldehyd durch Zutropfen von 2 ml Jones-Reagenz²² während 1 h oxidiert. Man läßt 2 h nachreagieren, gießt in 100 ml Wasser und isoliert die gebildete Carbonsäure durch Extraktion mit CHCl_3 . Nach Abdampfen i. Vak. wird der Rückstand mit 50 ml 1N NaOH bei 50 °C während 1 h digeriert. Nach Filtrieren wird die alkalische Lösung zweimal mit CHCl_3 extrahiert, dann wird angesäuert und die Carbonsäure mit CHCl_3 extrahiert. Nach Eindampfen i. Vak. erhält man 0.66 g reines **16** (55 %, bezogen auf eingesetztes Keton). Schmp. 94–95 °C. – IR (KBr): Breite Bande zwischen 3500 und 2500, 1690, 1410, 1210, 925 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.93$ (s, CH_3), breite Signale 1.0–1.5 (14 Adamantyl-H), 11.4 (s, Carboxyl-H). – MS: $m/e = 194$ (M^+ , 100 %).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (194.3) Ber. C 74.19 H 9.34 Gef. C 74.02 H 9.43

1-Methyl-2-adamantancarbonsäure-methylester (17): **16** wird mit Diazomethan in Ether in den Methylester übergeführt, der als farblose Flüssigkeit anfällt. Ausb. ca. 95 %. – IR: CO 1730 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.85$ (s, CH_3), breite Signale 1.1–2.5 (14 Adamantyl-H), 3.62 (OCH_3).

Umsetzung des Esters 17 mit tert-Butyllithium: Zu 0.25 g **17**, gelöst in 10 ml absol. n-Pentan, gibt man bei 0 °C 2 ml *tert*-Butyllithium, 2M in Hexan. Die Mischung wird 2 Tage bei Raumtemp. gerührt, dann das überschüssige *tert*-Butyllithium vorsichtig durch Zugabe von Wasser zersetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 0.3 g eines gelben Öls, das im Hochvakuum destilliert wird, Sdp. 73 °C/0.05 Torr. Das Produkt enthält laut GC noch ca. 8 % an Ausgangsprodukt. – IR: 2950, 1700, 1460, 1370, 1160 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.13$ (9H, tBu), breite Signale 1.3–2.1 (14 Adamantyl-H), 2.3 (breit, 2-H). – MS: $m/e = 234$ (M^+). Die erhaltenen Daten sprechen für das Vorliegen von *1-(2-Adamantyl)-2,2-dimethyl-1-propanon (18)*.

Kraftfeld-Rechnungen: Es wurde das Programm MMI von Allinger¹⁹⁾ benutzt (QCPE-Programm Nr. 318). Die Minimierung wurde so lange fortgesetzt, bis sich die Gesamtenergie um weniger als 0.000001 kcal/mol änderte. Die Rechnungen wurden ohne die Berücksichtigung von Dipolwechselwirkungen durchgeführt.

Literatur

- 1) VI. Mittel.: *D. Lenoir* und *H. Burghard*, in Vorbereitung.
- 2) Übersicht: *J.F. Liebman* und *A. Greenberg*, *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978.
- 3) *D. Lenoir*, *Chem. Ber.* **111**, 411 (1978).
- 4) Übersicht: *N.L. Allinger*, *Adv. Phys. Org. Chem.* **13**, 1 (1976).
- 5) *P.D. Bartlett*, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 141 (1945).
- 6) *G.J. Abruscato* und *T.T. Tidwell*, *J. Org. Chem.* **37**, 4151 (1972).
- 7) *A.P. Meshcheryakov* und *E.I. Erzyutova*, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.* **124**, 826 (1959) [*Chem. Abstr.* **53**, 15947b (1959)].
- 8) *G. Wenke*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 9) *J.E. Anderson*, *C.W. Doecke* und *D.I. Rawson*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3531.
- 10) *J.L. Lomas*, *D.S. Sagatys* und *J.E. Dubois*, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 599.
- 11) *J.H. Wieringa*, Dissertation, Univ. Groningen 1973.
- 12) *F. Cordt*, *R.M. Frank* und *D. Lenoir*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 505.
- 13) *D. Lenoir*, *R.M. Frank*, *F. Cordt*, *A. Gieren* und *V. Lamm*, *Chem. Ber.* **113**, 739 (1980).
- 14) *D. Farçasiu*, *Synthesis* **1972**, 615.
- 15) *D. Lenoir*, unveröffentlichte Versuche.
- 16) *A. Krebs* und *W. Krüger*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1305.
- 17) *S. Bank*, *W.D. Closson* und *L.T. Hodgins*, *Tetrahedron* **24**, 387 (1968); *L.J. Bellamy*, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 3. Aufl. Wiley, New York 1975.
- 18) *O. Ermer* und *S. Lifson*, *Tetrahedron* **30**, 3425 (1974).
- 19) *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).
- 20) *T. Pilati* und *M. Simonetta*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1435 **1977**, 1435.
- 21) *O. Ermer*, *Struct. Bonding (Berlin)* **27**, 161 (1976); *O. Ermer*, *Z. Naturforsch., Teil B* **32**, 837 (1977).
- 22) *K. Bowden*, *I.M. Heilbron*, *E.R.H. Jones* und *B.C.L. Weedon*, *J. Chem. Soc.* **1946**, 39.

[400/79]