

## Struktur von Di-1-adamantylmethan (DAM) und Di-*tert*-butylmethan (DTBM)

Otto Ermer\* und Claus-Dieter Bödecker

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,  
Universitätsstr. 150, D-4630 Bochum

Eingegangen am 25. Juni 1980

Die Kristallstrukturanalyse der 3,3'-Dicarbonsäure von Di-1-adamantylmethan (DAMC) ergibt einen aufgeweiteten zentralen CCC-Winkel von  $125.0(0.2)^\circ$ ,  $2.4^\circ$  größer als aus Kraftfeldrechnungen für gasförmiges Di-1-adamantylmethan (DAM) resultiert. Vergleiche mit beobachteten und berechneten Strukturdaten von Di-*tert*-butylmethan (DTBM) werden angestellt.

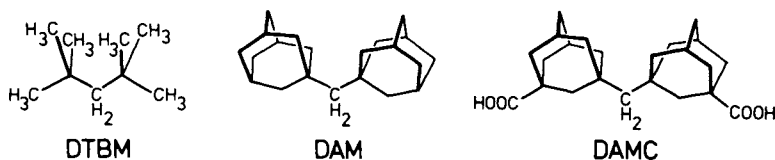
### Structure of Di-1-adamantylmethane (DAM) and Di-*tert*-butylmethane (DTBM)

In the crystals of the 3,3'-dicarboxylic acid of di-1-adamantylmethane (DAMC) a widened central CCC-angle of  $125.0(0.2)^\circ$  is observed by X-ray methods,  $2.4^\circ$  larger than obtained by force-field calculations for gaseous di-1-adamantylmethane (DAM). Comparisons are made with observed and calculated structural data of di-*tert*-butylmethane (DTBM).

Di-*tert*-butylmethan (DTBM) besitzt an der zentralen Methylengruppe infolge nichtbindender  $H \cdots H$ -Abstoßungen einen aufgeweiteten CCC-Winkel. In den Kristallen des Bis(di-*tert*-butylmethyl)oxalats wurden entsprechende Winkel von  $123.8(0.7)$  und  $124.1(0.7)$  beobachtet<sup>1)</sup>; für Rückschlüsse auf den zentralen CCC-Winkel in DTBM stört indessen die direkte Substitution an der inneren Methylengruppe. Nach Aussage einer Elektronenbeugungsmessung an gasförmigem DTBM<sup>2)</sup> liegt der zentrale CCC-Winkel zwischen  $125$  und  $128(2)^\circ$ , wobei eine genauere Bestimmung aus methodischen Gründen für dieses ziemlich große und relativ wenig symmetrische Molekül mit zahlreichen Torsionsfreiheiten nicht möglich war. Kraftfeldrechnungen mit unserem früher beschriebenen Potential<sup>3)</sup> liefern für den zentralen CCC-Winkel in DTBM einen Wert von  $121.5^\circ$ ; Rechnungen<sup>2,4,5)</sup> mit anderen Kraftfeldern ergaben folgende Werte:  $121.7^{6a)}$ ,  $121.9^{6b)}$ ,  $122.6/123.0^{6c)}$ ,  $126.7^{6d)}$ ,  $126.9^{6e)}$ ,  $127.8/128.6^{6f)}$ .

In der vorliegenden Arbeit schildern wir die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse eines kristallisierten Derivats von DTBM mit unsubstituierter zentraler Methylengruppe, die wir durchgeführt haben, um dem Ursprung der geschilderten Diskrepanzen auf die Spur zu kommen: Besitzt der zentrale CCC-Winkel in DTBM tatsächlich einen so hohen Wert, wie ihn die (ungenaue) Elektronenbeugungsmessung nahelegt, oder trifft eher der deutlich kleinere Wert aus unseren Kraftfeldrechnungen zu? Di-*tert*-butylmethan selbst ist als tiefschmelzender Kohlenwasserstoff (Schmp.  $-67^\circ\text{C}$ ) für eine Kristallstrukturanalyse nicht gut geeignet. Als Derivat wurde kein an einer oder mehreren Methylgruppen substituiertes Di-*tert*-butylmethan gewählt, sondern zunächst Di-1-adamantylmethan (DAM; Schmp.  $171 - 177^\circ\text{C}$ )<sup>8)</sup>. DAM enthält das Kohlenstoffgerüst von DTBM und weist einen zentralen CCC-Winkel auf, der aufgrund weitge-

hend ähnlicher energetischer und geometrischer Faktoren aufgeweitet ist. Mit unserem Kraftfeld<sup>3)</sup> errechnet sich dieser Winkel für DAM zu 122.6°, 1.1° größer als für DTBM.



## Experimentelle Ergebnisse

DAM wurde nach bekannter Vorschrift hergestellt<sup>9)</sup>. Brauchbare monokline Kristalle konnten aus Aceton erhalten werden (ausgeprägte Tendenz zur Bildung von Zwillingen), deren Röntgenintensitäten mit wachsendem Beugungswinkel jedoch stark abfallen, was auf hohe Temperaturbewegung und/oder Fehlordnungerscheinungen schließen läßt. Ein entsprechend beschränkter Satz von Reflexintensitäten wurde bei Raumtemperatur auf einem Vierkreisdiffraktometer gesammelt<sup>9)</sup>. Aus diesen Daten konnte indessen kein sinnvolles Strukturmodell abgeleitet werden. Die Verteilung der Vektordichte in einer Patterson-Funktion dieser Kristalle (Raumgruppe *Cc* bzw. *C2/c*; *Z* = 4) macht einen geordneten Kristallaufbau unwahrscheinlich, und wir verzichten auf die Schilderung weiterer Einzelheiten der kristallographischen Untersuchungen an DAM.

Wir sahen uns also gezwungen, dieses „Derivat“ von DTBM erneut zu derivatisieren und synthetisierten zu diesem Zweck die 3,3'-Dicarbonsäure (DAMC; s. exp. Teil). Hierbei erwarteten wir, daß die vorauszusehende kettenartige Wasserstoffbrückenstruktur von kristallisiertem DAMC für günstigere kristallographische Bedingungen, d. h. geringere Temperaturbewegung und geordneten Kristallaufbau, sorgt. Das relativ hochschmelzende DAMC (Schmp. 280°C) erfüllte denn auch diese Erwartungen, und seine Kristallstruktur ließ sich ohne Schwierigkeiten bestimmen. Wichtige kristallographische Ergebnisse (Zelldaten, Atomkoordinaten, Temperaturfaktoren) sind in der Tabelle zusammengefaßt. Atomnumerierung und Schwingungsellipsoide sind in Abb. 1 wiedergegeben. In Abb. 2 sind wichtige beobachtete interne Geometrieparameter berechneten Werten gegenübergestellt, die mit Hilfe unseres Kraftfelds<sup>3)</sup> erhalten wurden. Auf eine bildliche Darstellung der Kristallpackung verzichten wir; wie vermutet bilden die DAMC-Moleküle im Kristall unendliche Ketten mittels Wasserstoffbrücken zwischen den Carboxylgruppen.

## Diskussion

DAMC besitzt im Kristall *C*<sub>2</sub>-Symmetrie (Raumgruppe *C2/c*; *Z* = 4; Tabelle) in Übereinstimmung mit einer berechneten solchen Symmetrie für die gasförmigen Kohlenwasserstoffe DAM und DTBM. Die Adamantylreste sind in den DAMC-Kristallen in konrotatorischer Weise um die Bindungen C(1)–C(2) bzw. C(1)–C(2') im Mittel um 11.5(0.2)° aus gestaffelten Partialkonformationen herausgedreht (berechnet für DAM 15.0°). Dies erlaubt eine Vergrößerung der kurzen inneren H···H-Abstände, wobei die beteiligten H-Atome quasi auf Lücke zu stehen kommen (Abb. 2). Allerdings ist dieser Mechanismus zur Milderung der inneren H···H-Abstoßungen im Gegensatz zur Öffnung des zentralen CCC-Winkels (siehe unten) nicht besonders wirkungsvoll,

Tabelle: Kristallographische Ergebnisse der Strukturbestimmung von DAMC. Zellkonstanten und Reflexintensitäten auf Vierkreisdiffraktometer gemessen<sup>9)</sup> ( $N_{\text{tot}}$ , Zahl gemessener unabhängiger Reflexe); Raumgruppe als zentrosymmetrisch angenommen; Strukturanalyse mit direkten Methoden, wobei ein sinnvoller  $E$ -Vorzeichensatz nur erhalten werden konnte, indem der  $(202)$ -Reflex mit der größten gemessenen Strukturamplitude als ein Startreflex mit negativem Vorzeichen gewählt wurde, das sich aus Packungsüberlegungen ergab; Minimierung der Funktion  $\sum w^2(\Delta F)$  in den Verfeinerungen, mit  $w(F_0) = 1/\sigma(F_0)$ ; schwere Atome anisotrop verfeinert mit  $N_{\text{ref}}$  Reflexen ( $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$ );  $(202)$ -Reflex infolge Extinktionsschädigung in den Verfeinerungen nicht berücksichtigt, H-Atome isotrop bei fixierten Schweratomparametern unter weiterem Ausschluß der Reflexe mit  $\sin \Theta/\lambda \geq 0.48 \text{ \AA}^{-1}$ ; größte Restelextronendichte nach Abschluß der Verfeinerung, die nicht chemischen Bindungen oder einsamen Elektronenpaaren zuzuordnen ist,  $0.18 \text{ e\AA}^{-3}$ ; konventioneller  $R$ -Wert für die  $N_{\text{ref}}$  Reflexe; Röntgenstreukurven für die Schweratome von *Cromer* und *Waber* (*Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965)), für die H-Atome aus den *International Tables for X-ray Crystallography* (Bd. III, S. 202; 1968); Koordinaten und anisotrope Temperaturfaktorkoeffizienten der schweren Atome mit  $10^4$ , Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren der H-Atome mit  $10^3$  multipliziert; geschätzte Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalen; Atomnumerierung in Abb. 1; alle kristallographischen Rechnungen mit dem Programmsystem SHELX (*G. M. Sheldrick*, unveröffentlicht)

|                       |  |   |                         |
|-----------------------|--|---|-------------------------|
| Formel                | $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_4$ | Raumgruppe, Z   | $\text{C2/c}$ , 4       |
| Schmp. [°C]           | 280                                    | $d_m, d_x [\text{gcm}^{-3}]$                          | 1.28, 1.284             |
| a [Å]                 | 22.042(3)                              | $\lambda$ [Å]   | 0.71069 (MoK $\alpha$ ) |
| b                     | 7.437(1)                               | $\sin \Theta_{\text{max}}/\lambda$ [Å <sup>-1</sup> ] | 0.67                    |
| c                     | 11.762(2)                              | $N_{\text{tot}}, N_{\text{ref}}$                      | 2661, 1725              |
| $\beta$ [°]           | 92.79(1)                               | R   | 0.047                   |
| $v$ [Å <sup>3</sup> ] | 1925.8                                 |   |                         |

|       | x       | y        | z       | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{23}$ | $U_{13}$ | $U_{12}$ |
|-------|---------|----------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| C(1)  | 0       | 9247(3)  | 2500    | 226(9)   | 237(10)  | 332(11)  | 0        | -43(8)   | 0        |
| C(2)  | 518(1)  | 8281(2)  | 3205(1) | 202(6)   | 247(7)   | 283(7)   | -12(6)   | -30(5)   | -8(5)    |
| C(3)  | 852(1)  | 6822(2)  | 2545(1) | 283(7)   | 307(8)   | 378(8)   | -90(7)   | -67(6)   | 35(6)    |
| C(4)  | 1391(1) | 6060(2)  | 3280(1) | 337(8)   | 327(8)   | 577(11)  | -132(8)  | -128(7)  | 95(7)    |
| C(5)  | 1845(1) | 7577(2)  | 3583(1) | 239(7)   | 429(9)   | 455(9)   | -82(8)   | -62(6)   | 43(7)    |
| C(6)  | 1527(1) | 9013(2)  | 4284(1) | 243(6)   | 310(8)   | 277(7)   | -5(6)    | -39(5)   | -41(6)   |
| C(7)  | 1287(1) | 8177(2)  | 5368(1) | 329(8)   | 405(9)   | 310(8)   | 69(7)    | -69(6)   | -81(7)   |
| C(8)  | 838(1)  | 6676(2)  | 5039(1) | 393(9)   | 391(9)   | 389(9)   | 136(8)   | -95(7)   | -121(7)  |
| C(9)  | 299(1)  | 7448(2)  | 4313(1) | 287(7)   | 349(8)   | 337(8)   | 51(7)    | -38(6)   | -83(6)   |
| C(10) | 984(1)  | 9773(2)  | 3547(1) | 228(6)   | 264(7)   | 279(7)   | -2(6)    | -20(5)   | -30(6)   |
| C(11) | 1159(1) | 5229(2)  | 4364(2) | 499(10)  | 280(9)   | 702(13)  | 94(9)    | -249(9)  | -23(7)   |
| C(12) | 1957(1) | 10550(2) | 4595(1) | 238(7)   | 344(8)   | 323(8)   | 6(7)     | -39(6)   | -28(6)   |
| O(1)  | 2025(1) | 11129(2) | 5559(1) | 596(8)   | 599(8)   | 363(7)   | -90(6)   | 3(5)     | -303(7)  |
| O(2)  | 2242(1) | 11227(2) | 3755(1) | 771(9)   | 828(10)  | 413(7)   | -108(7)  | 131(7)   | -524(8)  |

$$r = r^0 \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^2 + U_{22}k^2b^2 + U_{33}l^2c^2 + 2U_{23}k1b \cdot c + 2U_{13}h1a \cdot c + 2U_{12}hka \cdot b)]$$

|       | x      | y       | z      | $U_{\text{iso}}$ |        | x      | y       | z      | $U_{\text{iso}}$ |
|-------|--------|---------|--------|------------------|--------|--------|---------|--------|------------------|
| H(1)  | 22(1)  | 1006(3) | 196(2) | 9(5)             | H(8)   | 68(1)  | 615(3)  | 577(2) | 1(5)             |
| H(31) | 100(1) | 730(3)  | 180(2) | 1(5)             | H(91)  | 8(1)   | 839(2)  | 479(2) | 10(6)            |
| H(32) | 57(1)  | 579(2)  | 233(2) | 2(5)             | H(92)  | 1(1)   | 645(3)  | 413(2) | 7(6)             |
| H(4)  | 160(1) | 511(3)  | 282(2) | 14(6)            | H(101) | 78(1)  | 1075(2) | 400(2) | -2(5)            |
| H(51) | 200(1) | 814(3)  | 288(2) | 9(6)             | H(102) | 113(1) | 1031(3) | 284(2) | 0(5)             |
| H(52) | 220(1) | 707(3)  | 403(2) | 18(6)            | H(111) | 152(1) | 472(3)  | 484(2) | 23(6)            |
| H(71) | 109(1) | 920(3)  | 582(2) | 14(6)            | H(112) | 87(1)  | 418(3)  | 418(2) | 24(7)            |
| H(72) | 164(1) | 768(3)  | 588(2) | 11(6)            | H(02)  | 251(1) | 1227(4) | 400(2) | 65(9)            |

da sich hierbei die beteiligten H-Atome im wesentlichen senkrecht zu ihrer Verbindungslinie voneinander entfernen<sup>11)</sup>. Die kürzesten inneren H···H-Abstände werden in kristallisiertem DAMC zu 2.14(3) Å beobachtet (berechnet für DAM 2.132 Å).

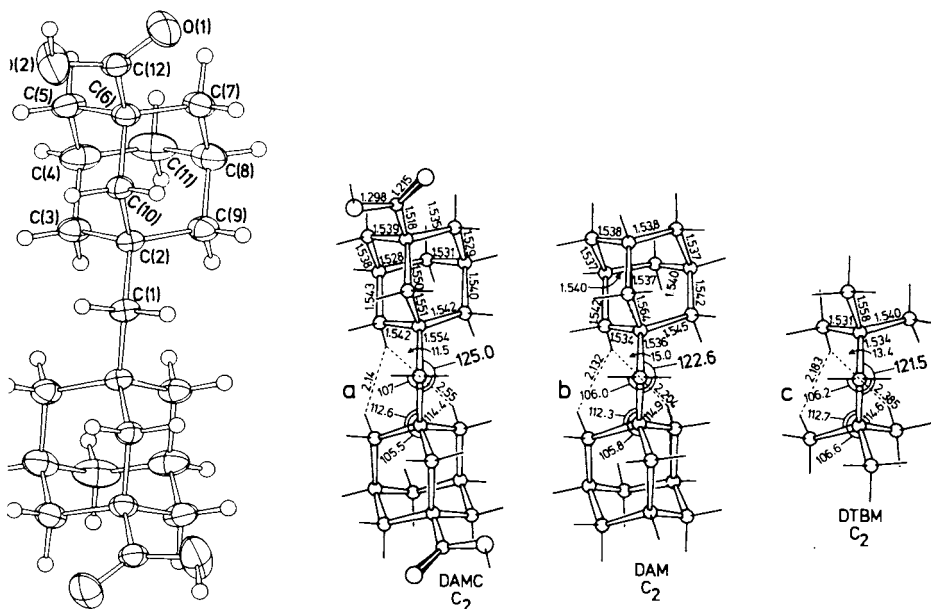


Abb. 1. Molekülsicht (entlang der zweizähligen Achse) von DAMC mit Schwingungstensoren und Atomnummerierung. Die Ellipsoide umschließen 50proz. atomare Aufenthaltswahrscheinlichkeiten. Der Radius der als Kugeln dargestellten H-Atome ist willkürlich

Abb. 2 a) Beobachtete Geometrieparameter von DAMC (Kristallstruktur; Längen in Å, Winkel und Torsionswinkel in Grad; Atomnummerierung in Abb. 1). Geschätzte mittlere Standardabweichungen: CC, CO 0.002, HH 0.03 Å; CCC 0.2, HCH 2°, CCCC 0.2°.

b, c) Mit unserem Kraftfeld<sup>3)</sup> berechnete Geometrieparameter von DAM und DTBM<sup>10)</sup>.  $\alpha$ : Mittlere Torsion (in Grad) der Adamantyl- bzw. *tert*-Butylreste, bezogen auf gestaffelte Partialkonformationen (Mittel der betragsmäßigen Abweichungen der jeweils drei betroffenen CCCC-Torsionswinkel von 60 bzw. 180°)

Der uns besonders interessierende zentrale CCC-Winkel liegt in den Kristallen von DAMC bei 125.0(0.2)°, 2.4° größer als mittels unseres Kraftfelds<sup>3)</sup> für DAM berechnet (Abb. 2). Wie eingangs erwähnt, berechnet sich dieser Winkel für DTBM mit unserem Kraftfeld um praktisch den gleichen Betrag kleiner als in den Kristallen des Bis(di-*tert*-butylmethyl)oxalats beobachtet (121.5 gegenüber 123.8 bzw. 124.1°<sup>11)</sup>). Hieraus dürfte sich in den verglichenen Derivaten von DAM und DTBM vorsichtig auf eine relativ geringe Beeinflussung des zentralen CCC-Winkels durch Substituenten- und Packungseinflüsse schließen lassen. Unter dieser Annahme stellt der im Oxalat beobachtete (mittlere) zentrale CCC-Winkel von 123.9° auch für gasförmiges DTBM einen realistischen Wert dar; dieser Winkel liegt also in der Mitte zwischen unserem Rechenwert und dem Elektronenbeugungswert<sup>2)</sup>, wobei letzterer um 1–4° zu groß sein dürfte. Für die

Differenz von jeweils  $2.4^\circ$  zwischen unseren berechneten zentralen CCC-Winkeln von DTBM sowie DAM und den in den Derivatkristallen beobachteten Werten können wir keine einfache Erklärung geben. Die Dehnung dieser Winkel beruht auf einem Zusammenspiel von nichtbindenden Wechselwirkungen und Winkelspannungen (in geringerem Umfang auch Torsionsspannungen), ohne daß wir etwaige Mängel in den Potentialfunktionen eines dieser Spannungstypen sicher als hauptverantwortlich für die erwähnten Diskrepanzen bezeichnen können (vgl. Lit.<sup>6)</sup>). Diese Analyse muß einer allgemeineren Reoptimierung unseres Kraftfelds unter Heranziehung von Eigenschaften einer umfangreichen Molekülfamilie vorbehalten bleiben.

Die Öffnung des zentralen CCC-Winkels in DTBM und DAM ist ein wirkungsvoller Mechanismus zur Milderung der inneren  $H \cdots H$ -Abstoßungen, d. h. zur Vergrößerung der entsprechenden kurzen  $H \cdots H$ -Abstände, da das an diesem Winkel beteiligte zentrale C-Atom relativ weit von den sich bedrängenden inneren H-Atomen entfernt ist und da deren Separation im wesentlichen entlang ihrer Verbindungslinie erfolgt. Mit anderen Worten: Eine relativ geringfügige Dehnung des zentralen CCC-Winkels hat, anders als bei kleinen Torsionsdeformationen der *tert*-Butyl- bzw. Adamantylreste (siehe oben), eine vergleichsweise beträchtliche Verlängerung der kurzen  $H \cdots H$ -Abstände zur Folge. Dieser Entspannungsweg wird deshalb in ausgeprägter Weise beschritten, ohne Rücksicht darauf, daß CCC-Winkeldeformationskonstanten bekanntlich erheblich größer sind als Deformationskonstanten für Torsionen um CC-Einfachbindungen<sup>13</sup>). Zu einer Milderung der inneren  $H \cdots H$ -Abstoßungen tragen in DTBM und DAM neben der Aufweitung des zentralen CCC-Winkels und den (also weniger wirksamen) Torsionen der *tert*-Butyl- bzw. Adamantylreste weitere Winkeldeformationen insbesondere an den quartären C-Atomen bei (Abb. 2). Die Längendehnungen der beiden CC-Bindungen, die den zentralen CCC-Winkel einschließen, sind gering und spielen keine große Rolle für die Verringerung der nichtbindenden  $H \cdots H$ -Abstoßungen.

Polysisobuten (PIB) enthält vielfach das Kohlenstoffgerüst und die charakteristischen Strukturelemente von DTBM. *Bunn* und *Holmes*<sup>14</sup>) leiteten für diesen gespannten polymeren Kohlenwasserstoff aus Röntgenbeugungsdaten eine helikale Struktur mit aufgeweiteten  $C-CH_2-C$ -Winkeln von  $126^\circ$  ab. *Bartell* und *Bradford*<sup>2</sup>) verglichen die  $C-CH_2-C$ -Winkel von DTBM und PIB und wiesen auf die Analogie der für die Spannung in beiden Systemen verantwortlichen Strukturmerkmale hin. Diese Analogie dürfte indessen nicht so weit gehen, daß man praktisch gleiche  $C-CH_2-C$ -Winkel für DTBM und PIB erwarten kann. Es läßt sich im Gegenteil voraussehen, daß der Wert dieser Winkel in PIB etwas größer ist als in DTBM, da im Polymeren die geminalen Methylgruppenpaare durch jeweils zwei flankierende entsprechende Methylpaare sterisch eingengt werden: Dies sollte gegenüber DTBM zu geringeren Winkeldeformationen an den quartären C-Atomen und abhängig wiederum hiervon zu einer zusätzlichen Aufweitung der  $C-CH_2-C$ -Winkel in PIB führen, um die  $H \cdots H$ -Abstoßungen nicht zu stark anwachsen zu lassen. Um diese Vermutung etwas quantitativer zu überprüfen, haben wir mit unserem Kraftfeld<sup>3</sup>) Rechnungen für zwei niedermolekulare Modellkohlenwasserstoffe angestellt, deren Strukturen Ausschnitten aus Polysisobuten entsprechen: 2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethylnonan (OMN) und 2,2,4,4,6,6,8,8,10,10-Decamethylundecan (DMU). Größere Modellverbindungen als das 65-atomige DMU konnten aus Gründen begrenzter Computerkapazität nicht behandelt werden. Die Energieoptimie-

rungen für OMN und DMU wurden mit Geometrien begonnen, die konstruiert wurden unter Verwendung der von *Bunn* und *Holmes*<sup>14)</sup> für die Hauptkette von PIB abgeleiteten Geometrieparameter (CCC-Winkel und CCCC-Torsionswinkel). Es ergaben sich jeweils unsymmetrische Minima, für die einige zahlenmäßige Rechenergebnisse in

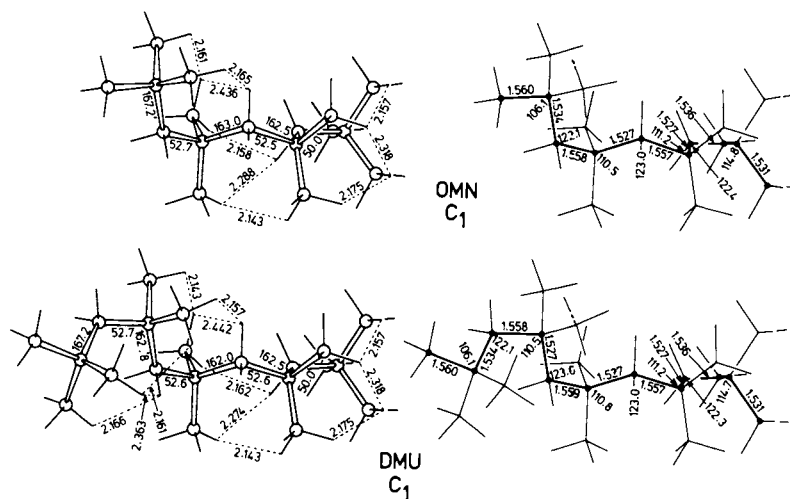


Abb. 3. Berechnete CC-Bindungslängen, CCC-Winkel (rechts) und CCCC-Torsionswinkel (Å, Grad; nur für die Hauptkette), sowie kurze H···H-Abstände (Å) der Minimumskonformationen von 2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethylnonan (OMN) (oben) und 2,2,4,4,6,6,8,8,10,10-Decamethylundecan (DMU), die Ausschnitte aus der mittels Röntgenbeugungsdaten abgeleiteten Struktur von kristallinem Polyisobuten<sup>14)</sup> entsprechen<sup>10)</sup> (Kraftfeld von Lit.<sup>3)</sup>)

Abb. 3 zusammengestellt sind. Auf die Berechnung weiterer Konformationen, die für die vorliegende Fragestellung weniger wichtig sind, wurde verzichtet. Die Betrachtung von Abb. 3 zeigt, daß sich die zentralen und terminalen Teilstrukturen in den berechneten konformationellen Minima von OMN und DMU kaum unterscheiden. Hieraus läßt sich mit den zahlenmäßigen Daten dieser Abbildung für PIB näherungsweise auf folgende berechneten Geometriegrößen der Hauptkette extrapolieren: C–CH<sub>2</sub>–C-Winkel 123, C–C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–C-Winkel 111; CCCC-Torsionswinkel abwechseln 162 und 53°. Die von *Bunn* und *Holmes*<sup>14)</sup> röntgenographisch für kristallisiertes PIB abgeleiteten Werte lauten in dieser Reihenfolge: 126, 107; 129, 77.5°. Die berechneten C–CH<sub>2</sub>–C-Winkel ergeben sich also tatsächlich für PIB etwas größer als für DTBM (um ca. 1.5°; Abb. 2 und 3). Man erkennt allerdings, daß die mit unserem Kraftfeld berechnete näherungsweise (extrapolierte) Hauptkettengeometrie von PIB deutlich von der im Kristall gefundenen abweicht, insbesondere was die CCCC-Torsionswinkel betrifft (Differenzen von ca. 33 und –24.5°). Wenn also auch nach den rechnerischen Untersuchungen für OMN und DMU Fragen offen bleiben bzw. sich neue ergeben, so unterstreichen diese Rechnungen doch, daß die aufgeweiteten C–CH<sub>2</sub>–C-Winkel von DTBM und PIB nicht vorbehaltlos verglichen werden können.

In den Kristallen von DAMC ist die Partialkonformation der Carboxylgruppen bezüglich einer der von C(6) bzw. C(6') ausgehenden C(sp<sup>3</sup>) – C(sp<sup>3</sup>)-Bindungen in grober Näherung ekliptisch (betragsmäßig kleinster CCCO-Torsionswinkel 8.5(0.2)°). In der diesbezüglich vergleichbaren Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbonsäure vermeiden beide Carboxylgruppen im Kristall ekliptische Partialkonformationen<sup>15)</sup>.

Die anisotrope Temperaturbewegung der Kohlenstoffatome der Adamantangerüste in den Kristallen von DAMC läßt sich gut mit Hilfe eines Starre-Körper-Modells<sup>16)</sup> beschreiben. Die sich aus einer solchen Analyse ergebenden CC-Bindungslängenskorrekturen betragen durchschnittlich 0.005 Å (stets im Sinne größerer Bindungslängen).

Finanzielle Unterstützung durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* wird dankbar anerkannt.

## Experimenteller Teil

### *Darstellung von DAMC (3,3'-Dicarbonsäure von Di-1-adamantylmethan)*

DAMC wurde aus dem 3,3'-Dibromid von Di-1-adamantylmethan mit Hilfe des Ameisensäureverfahrens von Koch und Haaf<sup>17)</sup> dargestellt. Das 3,3'-Dibromid wurde durch Umsetzung von DAM mit elementarem Brom als alleiniges Produkt erhalten<sup>18)</sup>. Arbeitsvorschriften:

*Bis(3-brom-1-adamantyl)methan*: Zu 200 mg (0.70 mmol) Di-1-adamantylmethan (DAM) wurden 10 ml Brom getropft, 4 h wurde unter Rückfluß bei 80 °C gehalten, dann auf Raumtemp. abgekühlt und über Nacht stehengelassen. Die Reaktionsmischung wurde auf Eis gegeben, und 20 ml Chloroform wurden zugefügt. Anschließend wurde bis zum Verschwinden des Broms portionsweise Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> zugegeben, die organische Phase abgetrennt, gewaschen, über CaCl<sub>2</sub> getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Nach Umkristallisieren aus Aceton resultierten 250 mg (81%) farblose Kristalle vom Schmp. 164 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.5–2.5 komplex. – MS: *m/e* = 363/361 (100%), 215/213 (49), 117 (64), Molekül-Ion nicht identifizierbar.

C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>Br<sub>2</sub> (442.3) Ber. C 57.0 H 6.8 Br 36.1 Gef. C 56.6 H 6.3 Br 37.3

*3,3'-Methylenbis(1-adamantancarbonsäure) [Bis(3-carboxy-1-adamantyl)methan] (DAMC)*: Zu einer Mischung von 300 mg (0.68 mmol) Bis(3-brom-1-adamantyl)methan, 15 ml konz. Schwefelsäure und 300 mg Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>19)</sup> wurden bei 0 °C unter starkem Rühren 3 ml Ameisensäure getropft. Nach 2 h wurde die Kühlung entfernt, nach einer weiteren Stunde die Mischung auf Eis gegeben und über Nacht stehengelassen. Nach Aufarbeiten und Umkristallisieren aus Aceton resultierten 200 mg (79%) farblose Kristalle vom Schmp. 280 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.5–2.4 komplex. – IR (KBr): 3400 (breit), 2910, 2860, 1690, 1450, 1420, 1290 cm<sup>-1</sup>. – MS: *m/e* = 372 (M<sup>+</sup>, 2%), 327 (1), 179 (100).

C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub> (372.5) Ber. C 74.1 H 8.7 O 17.2 Gef. C 74.9 H 8.3 O 16.9

<sup>1)</sup> G. Adiwidjaja und J. Voß, Chem. Ber. **109**, 761 (1976).

<sup>2)</sup> L. S. Bartell und W. F. Bradford, J. Mol. Struct. **37**, 113 (1977).

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> O. Ermer und S. Lifson, J. Am. Chem. Soc. **95**, 4121 (1973). – <sup>3b)</sup> O. Ermer, Struct. Bonding (Berlin) **27**, 161 (1976). – <sup>3c)</sup> O. Ermer, Aspekte von Kraftfeldrechnungen, Wolfgang Baur Verlag, München 1981.

<sup>4)</sup> W. D. Hounshell, D. A. Dougherty und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3149 (1978).

<sup>5)</sup> F. A. L. Anet und M. Ghiaci, J. Am. Chem. Soc. **102**, 2528 (1980).

- 6) Kraftfelder von <sup>6a)</sup> E. J. Jacob, H. B. Thompson und L. S. Bartell, J. Chem. Phys. **47**, 3736 (1967). – <sup>6b)</sup> S. Chang, D. McNally, S. Shary-Tehrany, S. M. J. Hickey und R. H. Boyd, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3109 (1970). – <sup>6c)</sup> S. Fitzwater und L. S. Bartell, ebenda **98**, 5107 (1976). – <sup>6d)</sup> E. M. Engler, J. D. Andose und P. v. R. Schleyer, ebenda **95**, 8005 (1973). – <sup>6e)</sup> N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller und D. H. Wertz, ebenda **93**, 1637 (1971). – <sup>6f)</sup> D. H. Wertz und N. L. Allinger, Tetrahedron **30**, 1579 (1974). Bei doppelten Angaben liegen Rechnungen verschiedener Autoren vor; die ersichtlichen Unterschiede dürften zumindest teilweise mit unterschiedlich vollständiger Konvergenz der verwendeten Energie- bzw. Geometrie-Optimierungsverfahren zusammenhängen. Die die großen zentralen CCC-Winkel liefernden Kraftfelder zeichnen sich durch relativ „harte“ Funktionen für nichtbindende H···H-Abstoßungen<sup>6c,7)</sup> und relativ „weiche“ CCC-Winkeldeformationspotentiale aus, d. h. diese Potentiale erschweren kurze H···H-Abstände und begünstigen CCC-Winkeldehnungen. Die niedrigen CCC-Winkeldeformationskonstanten insbesondere der Kraftfelder in Lit.<sup>6e,f)</sup> gestatten keine befriedigende Wiedergabe von entsprechenden Winkeldeformations-Schwingungsfrequenzen, worauf wir andererseits im Rahmen unserer konsistenten Kraftfeldrechnungen Wert legen<sup>3)</sup>; vgl. auch Lit.<sup>5)</sup>.
- 7) <sup>7a)</sup> T. Clark, T. McO. Knox, H. Mackle und M. A. McKervey, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 666. – <sup>7b)</sup> S. Fitzwater und L. S. Bartell, J. Am. Chem. Soc. **98**, 5107 (1976). – <sup>7c)</sup> O. Ermer, ebenda **98**, 3964 (1976). – <sup>7d)</sup> D. N. J. White und M. J. Bovill, J. Mol. Struct. **33**, 273 (1976). – <sup>7e)</sup> N. L. Allinger, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8127 (1977).
- 8) J. H. Wieringa, H. Wynberg und J. Strating, Tetrahedron **30**, 3053 (1974).
- 9) Die Röntgenintensitäten wurden dankenswerterweise von Herrn Dr. C. Krüger, Mülheim, gemessen.
- 10) Die optimalen potentiellen Gesamtenergien der berechneten Minima von DAM, DTBM, OMN und DMU sind in dieser Reihenfolge: 26.02, 15.39, 39.33, 51.24. Die Teilspannungen ergeben sich zu: Bindungslängendeformationen 2.33, 0.84, 2.15, 2.82; Winkelspannung 5.78, 4.60, 13.28, 17.58; Torsionsspannung 1.01, 1.14, 4.00, 5.43; nichtbindende Wechselwirkungen 17.30, 9.03, 19.67, 24.96; Beiträge der Kreuzterme -0.41, -0.22, 0.22, 0.46. Kraftfeld von Lit.<sup>3)</sup>; alle Energien in kcal mol<sup>-1</sup>.
- 11) Insbesondere in DTBM bringen dementsprechend *tert*-Butyltorsionen nur einen geringen energetischen Vorteil: Die berechneten optimalen Geometrien von DTBM und DAM mit (höchst-möglicher) C<sub>2v</sub>-Symmetrie und gestaffelten *tert*-Butyl- bzw. Adamantylgruppen entsprechen Übergangszuständen (eindimensionale partielle Maxima), die enantiomere C<sub>2</sub>-Minima verknüpfen. Die berechneten potentiellen Aktivierungsenergien  $\Delta V^\ddagger$  und Aktivierungsenthalpien  $\Delta H^\ddagger$  für diese konformationellen Racemisierungsprozesse betragen 0.68 und 0.40 kcal mol<sup>-1</sup> für DTBM sowie 2.07 und 1.80 für DAM. Die berechneten zentralen CCC-Winkel in beiden Übergangszuständen liegen bei 122.5 (DTBM) bzw. 125.2° (DAM). Die tiefsten Schwingungsfrequenzen der C<sub>2</sub>-Minima von DTBM und DAM errechnen sich zu 77 bzw. 62 cm<sup>-1</sup>; die Atomverrückungen ihrer Normalkoordinaten in Richtung auf die C<sub>2</sub>-Übergangszustände. Die imaginären Frequenzen letzterer ergeben sich zu 53i bzw. 51i cm<sup>-1</sup>, wobei die zugehörigen Normalkoordinaten („Übergangskoordinaten“<sup>3c,7c,12)</sup> erwartungsgemäß in Richtung der verknüpften C<sub>2</sub>-Minima weisen.
- 12) O. Ermer, Tetrahedron **31**, 1849 (1975).
- 13) Vgl. die ähnlichen Verhältnisse in *cis*-2-Buten und insbesondere in *cis*-1,2-Di-*tert*-butylethylen, welches bei nahezu planar berechneter Doppelbindung stark aufgeweitete C – C = C-Winkel enthält: O. Ermer und S. Lifson, Tetrahedron **30**, 2425 (1974).
- 14) C. W. Bunn und D. R. Holmes, Discuss. Faraday Soc. **25**, 95 (1958).
- 15) O. Ermer und J. D. Dunitz, Helv. Chim. Acta **52**, 1861 (1969).
- 16) V. Schomaker und K. N. Trueblood, Acta Crystallogr., Sect. B **24**, 63 (1968).
- 17) H. Koch und W. Haaf, Liebigs Ann. Chem. **618**, 251 (1958).
- 18) Vgl. die Bromierung von 1-Methyladamantan: S. Landa und Z. Kamycek, Chem. Listy **52**, 1150 (1958); J. Applequist, P. Rivers und D. E. Applequist, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5705 (1969).
- 19) Vgl. die Darstellung von 1,3-Adamantandicarbonsäure: H. Stetter und C. Wulff, Chem. Ber. **93**, 1366 (1960).

[203/80]