

Elektrochemische Erzeugung von Adamanten

Dieter Lenoir ^{*a}, Wolfgang Kornrumpf ^b und Heinz Peter Fritz ^b

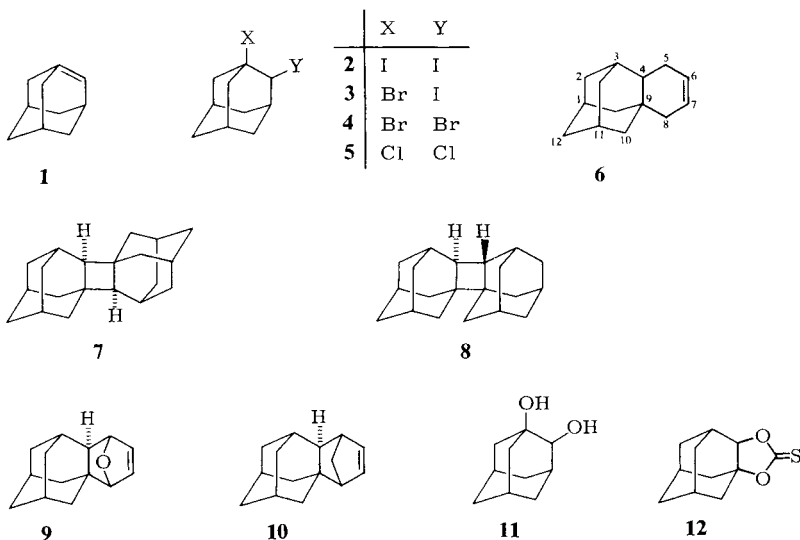
Organisch-Chemisches Institut ^a und Anorganisch-Chemisches Institut ^b
der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 29. November 1982

Electrochemical Generation of Adamantene

The electrochemical dehalogenation of the dihalides of adamantane **2–4** proceeds via adamantene (**1**) to give the dimers **7** and **8**. In the presence of butadiene adduct **6** is isolated (50%). The furan adduct **9** can also be detected.

Das gespannte Brückenkopf-Olefin ¹⁾ Adamanten (**1**) wurde erstmals 1972 als reaktive Zwischenstufe bei der Enthalogenerierung der 1,2-Dihalogenadamantane **2** und **3** mit Lithiumalkylen vorgeschlagen ²⁾. Eine große Zahl weiterer Untersuchungen ³⁾ befaßte sich seither mit der Erzeugung von **1** aus unterschiedlichsten Ausgangsverbindungen. Da je nach Erzeugungsart der Prozentsatz der Anteile an Dimeren, Abfang- und anderen Produkten unterschiedlich war, wurde die Existenz von **1** in Frage gestellt ⁴⁾. Ein direkter Hinweis für die Existenz von **1** ergibt sich aus einem Matrix-Isoliertechnik-Experiment ⁵⁾.



Es ist uns jetzt gelungen, durch kathodische Enthalogenerierung der Halogenide **2–4** sowohl die Dimeren **7** und **8** als auch die [4+2]-Addukte **6** und **9** zu isolieren. Bei der elektrochemischen Enthalogenerierung von vicinalen Dihalogeniden entsteht das entsprechende Olefin, wobei angenommen wird, daß die Reaktion konzertiert ohne das intermediäre Auftreten von Carbanionen wie

bei Monohalogeniden abläuft⁶⁾. Über die elektrochemische Erzeugung von zwei anderen Brückenkopf-Olefinen wurde kürzlich berichtet⁷⁾. Cyclovoltametrische Messungen an den Dihalogeniden **2** und **4** wurden in THF/Bu₄NBF₄ an Platin und an Blei durchgeführt, das Diiodid **2** wurde außerdem in CH₂Cl₂/Bu₄NBr an Platin untersucht. Man erhält die für die Dihalogenide typischen irreversiblen Reduktionspeaks mit Halbpeakpotentialen, die kleiner sind, als die entsprechenden der Monohalogenide (siehe Tab. 1). Für das Dichlorid **5** wurde in THF an Platin kein Reduktionspeak beobachtet.

Tab. 1. Cyclovoltametrische Halbpeakpotentiale $E_{P/2}$ gegen GKE. Potentialvorschub 50 mV · s⁻¹, Substratkonzentration ca. 4 · 10⁻³ M

Substrat	$E_{P/2}$ [V] an Pb	$E_{P/2}$ [V] an Pt
1,2-Diiodadamantan (2)	-1.8; -2.5	-1.8; -2.6
1,2-Diiodadamantan (2) ^{a)}		-1.9
1,2-Dibromadamantan (4)	-2.2; -2.5	-2.5
1-Iodadamantan	-2.1	-2.1
1-Bromadamantan	-2.5	-2.5
2-Bromadamantan	-2.4	ca. -2.7
<i>tert</i> -Butylbromid	-2.1	-2.4

^{a)} Im System CH₂Cl₂/Bu₄NBr.

Präparative galvanostatische Elektrolysen von **2** in CH₂Cl₂ an Platin bei -20°C ergaben die Adamantendimeren **7** und **8** im Verhältnis von ca. 3:2 mit 80–90% Materialausbeute.

Die Struktur der Dimeren wurde spektroskopisch abgeleitet^{2a)}. Die Dimerisierung von **1** dürfte im Sinne einer $\pi 2_s + \pi 2_a$ -Cycloaddition verlaufen, die auch bei anderen stark gespannten Olefinen beobachtet wurde⁸⁾; für **1** wird mittels eines Kraftfeldes ein Verdrillungswinkel der Doppelbindung von 41.1° bei gleichzeitiger starker Pyramidalisierung berechnet⁹⁾. Die Bildung von zwei dimeren Strukturen läßt sich durch zwei verschiedene Orientierungen im Übergangszustand der Dimerisierung erklären; **1** muß daher nicht als Diradikal, wie postuliert⁴⁾, vorliegen. Das Verhältnis der Dimeren ist unabhängig von Temperaturvariation und Lösungsmittelbedingungen.

Führt man die Elektrolyse in Gegenwart eines großen Überschusses an Butadien durch, so läßt sich das Addukt **6** mit ca. 50% Materialausbeute isolieren; die Ausbeute übertrifft die bei der Reduktion mit *n*-Butyllithium erzielte²⁾ um das Dreifache. Während es bisher nicht gelang, ein [4+2]-Cycloaddukt von **1** mit Furan, d. h. die Verbindung **9**, zu isolieren, läßt sich bei der Elektrolyse von **2** in THF/Furan (1:1) ein Reaktionsgemisch erhalten, das neben den Dimeren **7** und **8** zu ca. 3% ein Produkt enthält, dessen Massenspektrum mit der Struktur **9** übereinstimmt¹³⁾.

Die Schwierigkeit, Furan-Addukte von **1** zu erhalten, dürfte in der wesentlich größeren Spannungsenergie des pentacyclischen Systems im Vergleich zum tetracyclischen **6** liegen. Die Spannungsenergie von **10** – als Modell für **9** – wird mit Hilfe des Allinger-Programms (MMI) zu 39.4 kcal/mol berechnet, die von **6** beträgt nur 7.1 kcal/mol¹⁰⁾!

Die Ergebnisse demonstrieren die intermediäre Existenz der Verbindung **1** sowie die Vorteile des kathodischen Reduktionsverfahrens. Da man hierbei die Stromdichten beliebig niedrig wählen kann, läßt sich die stationäre Konzentration von **1** in der elektrochemischen Reaktionsschicht zur Unterdrückung der Dimerisierung möglichst klein halten.

Es sei erwähnt, daß sich **1** nicht durch viele bekannte, olefinbildende Prozesse herstellen läßt. So wird beispielsweise das Diol **11** mittels Ti⁰ als Deoxygenierungsmittel¹¹⁾ nicht in **1** übergeführt¹²⁾. Beim Erhitzen des Thiokohlensäureesters **12** in Triethylphosphit erhält man polymere Zersetzungsprodukte, Adamantendimere lassen sich nicht nachweisen¹²⁾.

Experimenteller Teil

Die Messungen (Cyclovoltamogramme) wurden unter Inertgas bei 23 °C nach der üblichen Technik durchgeführt¹³⁾. Als Referenzelektrode diente eine gesättigte Kalomelelektrode (GKE) K 401 (Radiometer). Der Potentialvorschub betrug $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, die Halbpeakpotentiale blieben innerhalb $\pm 30 \text{ mV}$ auch nach mehreren Cyclen konstant. Zur Elektrolyse wurde eine geteilte, bereits beschriebene Zelle verwendet¹⁴⁾, als Kathode diente ein sandgestrahltes Platinblech von 7 cm^2 .

IR-Spektrum: Perkin-Elmer, Mod. 177. – ¹H-NMR-Spektrum: Bruker HX 90. – Massenspektrum: MS9 der Fa. AEI, 200 °C in der Ionenquelle, 70 eV.

Kathodische Enthalogenieerung von 2: Als Elektrolyt diente eine 0.3 M Lösung von Bu₄NBr in CH₂Cl₂. Zum Katholyten (60 ml) wurden 0.89 g (2.3 mmol) **2** gegeben. Es wurde galvanostatisch bei 2 mA cm^{-2} bei –20 °C 15 h elektrolysiert. Im Katholyten war ein farbloses kristallines Produkt entstanden, das sich beim Erwärmen wieder löste. Das Solvens wurde bei 17 mbar abgezogen und der Rückstand mehrfach mit *n*-Hexan digeriert. Nach Eindampfen wurden 0.27 g (87 %) eines kristallinen Produktes erhalten, das gaschromatographisch und massenspektrometrisch mit den Adamantendimeren **7** und **8**²⁾ identisch war. Die Trennung der Dimeren erfolgte an einer 25-m-Kapillarsäule (Phenylsilikon) und ergab ein Verhältnis von 3:2.

Kathodische Enthalogenieerung von 2 in Gegenwart von Butadien: 1.03 g (2.65 mmol) **2** wurden unter den gleichen Bedingungen wie oben 21 h elektrolysiert, jedoch in den Katholyten etwa 10 g Butadien bei –40 °C einkondensiert und die Stromdichte bei 1 mA cm^{-2} gehalten. Nach Abziehen des Solvens wurden 0.79 g eines öligen Rückstandes erhalten. Durch kombinierte GC-MS-Analyse konnten unumgesetztes **2**, die Dimeren **7** und **8** sowie das Addukt **6** nachgewiesen werden. Das Rohprodukt wurde an 100 g Kieselgel (Merck 60) chromatographiert, Elution mit *n*-Hexan ergab 0.18 g der Dimeren und 0.27 g (54 %) *Tetracyclo[7.3.1.1^{3,11}.0^{4,9}]tetradec-6-en* (**6**) als polare Fraktion. – IR (Film): 3020, 1450, 970, 715 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS int.): $\delta = 0.9\text{--}2.2$ (18H) und 5.62 (2H). – MS: $m/e = 188$ (M⁺, 100%), 135, 134, 133. Diese Eigenschaften stimmen mit den Angaben der Lit.^{2b)} überein.

Kathodische Enthalogenieerung von 2 in Gegenwart von Furan: 0.60 g (1.55 mmol) **2** wurden in einem 1:1-Gemisch von Furan und THF (60 ml), das 0.3 M an Bu₄NBr war, in einer geteilten Zelle¹⁴⁾ während 28 h bei 0 °C elektrolysiert. Der Anolyt bestand aus THF/Bu₄NBF₄ (0.3 M). Die Stromdichte an der Platinkathode (7 cm^2) betrug 0.43 mA/cm^{-2} . Der zersetzte Anolyt wurde dann ausgetauscht, und es wurde erneut 8 h unter den angegebenen Bedingungen elektrolysiert. Der Rückstand wurde wie oben beschrieben aufgearbeitet, wobei 0.28 g öliges Produkt anfielen. Durch kombinierte GC/MS-Analyse konnten **2** und die Dimeren **7** und **8** nachgewiesen werden. Daneben war mit ca. 3 % ein im Vergleich zu **7** und **8** weniger polares Produkt entstanden, dessen Massenspektrum dem von **9** entsprach: MS: $m/e = 202$ (M⁺, 100%), 134 (35).

Kathodische Enthalogenieerung von 4: Das Dibromid **4** wurde in THF/Bu₄NBF₄ bei einer Stromdichte von 1 mA/cm^{-2} bei –20 °C elektrolysiert. Nach der Aufarbeitung erhielt man die Dimeren **7** und **8** zu 80 % im Verhältnis von 3:2. Daneben ließen sich mit ca. 3 % zwei Peaks nachweisen, denen aufgrund kombinierter GC/MS-Analyse die Masse 270 zukommt.

Kraftfeld-Rechnungen: Es wurde das Programm MMI von Allinger¹⁰⁾ benutzt. Die Minimierung wurde so lange fortgesetzt, bis sich die Energie um weniger als 0.0001 kcal/mol änderte. Für **10** wurden zwei stabile Konformationen gefunden, der angegebene Wert bezieht sich auf die stabilste.

- 1) Brückenkopfolefine, neuere Übersichten: ^{1a)} R. Keese, *Angew. Chem.* **87**, 568 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 528 (1975). – ^{1b)} D. Lenoir, *Nachr. Chem. Techn.* **27**, 762 (1979). – ^{1c)} K. J. Shea, *Tetrahedron* **36**, 1683 (1980). – ^{1d)} P. v. R. Schleyer und W. F. Maier, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- 2) ^{2a)} D. Lenoir, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4049. – ^{2b)} D. Grant, M. A. McKervey, J. J. Rooney, N. G. Saman und G. Step, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1181.
- 3) ^{3a)} D. Lenoir und J. Firl, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1467. – ^{3b)} J. E. Gano und L. Eizenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 972 (1973). – ^{3c)} W. Burns und M. A. McKervey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 878. – ^{3d)} B. L. Adams und P. Kovacic, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7014 (1974). – ^{3e)} W. Burns, D. Grant, M. A. McKervey und G. Step, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1*, **1976**, 234. – ^{3f)} D. J. Martella, M. Jones jr. und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2896 (1978). – ^{3g)} H. Schwartz, M. T. Reetz, W. F. Maier, C. Wesdemiotis, *I. Chatziiosifidis* und M. Schilling, *Angew. Chem.* **91**, 1019 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 952 (1979). – ^{3h)} J. I. G. Cadogan und R. Seardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 783.
- 4) C. Wentrup, *Reaktive Zwischenstufen*, Bd. 1, S. 211, Verlag Thieme, Stuttgart 1979.
- 5) R. T. Colin, R. D. Miller und J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7637 (1979).
- 6) Siehe J. Casanova und L. Ebersson in *Chemistry of the Carbon-Halogen-Bonds*, Kap. 15, S. Patai, Herausg., Interscience Publisher, New York 1974.
- 7) ^{7a)} J. Casanova, J. Bragin und F. D. Cotrell, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2264 (1978). – ^{7b)} E. Stamm, L. Walder und R. Keese, *Helv. Chim. Acta* **61**, 1545 (1978).
- 8) Siehe z. B. A. L. Lope, C. F. Howell und A. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3190 (1962).
- 9) O. Ermer, *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*, Verlag W. Baur, München 1981.
- 10) Zur Methode siehe N. L. Allinger, *Adv. Phys. Org. Chem.* **13**, 1 (1976); QCPE-Programm Nr. 318; der für 6 angegebene Wert bezieht sich auf die stabilste berechnete Konformation.
- 11) J. E. McMurry, M. P. Fleming, K. L. Kees und L. R. Krepski, *J. Org. Chem.* **43**, 3255 (1978).
- 12) D. Lenoir, unveröffentlichte Versuche.
- 13) Zu den experimentellen Details siehe die Dissertation W. Kornrumpf, Techn. Universität München 1982.
- 14) H. P. Fritz und W. Kornrumpf, *J. Electroanal. Chem.* **100**, 217 (1979).

[358/82]