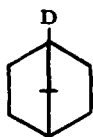


PHOTOOXIMIERUNG VON NORBORNAN-1.4.7-d₃ UND ADAMANTAN-1.3.5.7-d₄

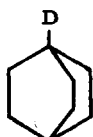
Eugen Müller und Ulrich Trense

Chemisches Institut der Universität Tübingen

In einer vorangehenden Arbeit¹ haben wir zwei am Brückenkopf deuterierte bicyclische Kohlenwasserstoffe, das 7,7-Dimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-1-d (I) und das Bicyclo[2.2.2]octan-1-d (II), der Photooximierung unterworfen. Wir fanden, daß die entstandenen Oxime noch das gesamte Deuterium der eingesetzten Kohlenwasserstoffe enthielten und zogen daraus den Schluß, daß die Oxime nicht durch radikalischen Primärangriff eines C1-Atoms am Brückenkopf, anschließende Radikalotropie zur 2-Stellung und dortige Oximierung entstanden sein konnten.



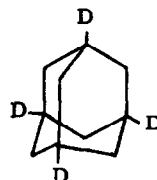
I



II



III



IV

Um diesen Befund zu sichern und die Untersuchung gleichzeitig auf Kohlenwasserstoffe auszuweiten, bei denen sämtliche Brückenköpfe mit Deuterium substituiert sind, stellten wir die in der Überschrift genannten Stoffe (III und IV) her und photooximierten sie unter den üblichen Bedingungen unseres Tübinger Verfahrens.

Die massenspektrometrische Untersuchung der aus den erhaltenen Oximen hergestellten 2,4-Dinitrophenylhydrazone ergab auch in diesen beiden Fällen, daß kein Deuteriumverlust während der Reaktion eingetreten war.

Im Fall des trideuterierten Norbornans (III) steht das Ergebnis im Einklang mit der auffallenden Reaktionsträgheit der C-H-Bindungen an den Brückenköpfen und an der Methylenbrücke im Vergleich mit den übrigen C-H-Bindungen des Norbornans, was sich z.B. bei der Photochlorierung^{2, 3} dieses Stoffes zu erkennen gibt.

Das Ergebnis zeigt ferner, daß das Fehlen von 7-Norbornanonoxim unter den Photooximierungsprodukten des Norbornans⁴ nur mit der Reaktionsträgheit der CH₂- bzw. CHD-Gruppierung in der 7-Stellung zu erklären ist. Ein Primärangriff in der 7-Stellung mit oder ohne anschließende Umlagerung des Kohlenwasserstoffskeletts zu einem 2- bzw. 7-Substitutionsprodukt hätte sich in jedem Falle durch Deuteriumverlust bemerkbar machen müssen.

Aus dem Ergebnis der Photooximierung des an den Brückenköpfen perdeuterierten Adamantans (IV) geht eindeutig hervor, daß das erhaltene Adamantanonoxim ebenfalls nur durch Angriff in der 2-Stellung des Adamantans entstanden ist. Die Vermutung^{4, 5}, daß die im Vergleich zu anderen Substitutionsreaktionen am Adamantan⁶ verhältnismäßig hohe Ausbeute an 2-Substitutionsprodukt durch teilweisen Primärangriff am Brückenkopf und anschließende Radikalotropie zu erklären sei, trifft also sicher nicht zu.

Unsere Versuchsergebnisse stehen somit nicht im Widerspruch zu der Annahme eines von uns früher⁷ vorgeschlagenen Mechanismus der Photooximierung als einer Vierzentren-Käfigreaktion eines angeregten Nitrosylchloridmoleküls mit einer CH₂-Gruppe des gesättigten Kohlenwasserstoffs.

Mit weiteren Versuchen zur Sicherung des von uns vorgeschlagenen Mechanismus sind wir beschäftigt.

Die Ausgangsstoffe für die Photooximierung wurden folgendermaßen hergestellt: Das Diels-Alder-Addukt aus Hexachlorcyclopentadien und Äthylen⁸ läßt sich an Palladium/Kohle in Methanol in Gegenwart von überschüssigem Triäthylamin katalytisch reduzieren zum 1. 4. 7. 7-Tetrachlornorbornan (F. 206 - 207°, NMR: AB-Spektrum zwischen 7, 4 und 8, 2 τ).

Analyse: C₇H₈Cl₄ Ber. C 35, 93 H 3, 45 Cl 60, 62

Gef. C 36, 15 H 3, 41 Cl 60, 60

Weitergehende Reduktion an Raney-Nickel in methanolischer Kalilauge führt zum 1. 4. 7-Tri-chlornorbornan (F. 65 - 66°, NMR: Singulett bei 6, 0 τ , Multiplett zwischen 7, 4 und 8, 2 τ ,

Verhältnis der Intensitäten 1 : 8).

Analyse: $C_7H_9Cl_3$ Ber. C 42,14 H 4,55 Cl 53,31

Gef. C 41,95 H 4,66 Cl 54,00

Die Reduktion kommt nach Ersatz eines Chloratoms an der Methylenbrücke zum Stillstand.

Das 1,4,7-Trichlornorbornan wird mit Natrium und Äthanol-OD zum Norbornan-1,4,7- d_3 umgesetzt (F. 84 - 85°, NMR: Multiplett zwischen 8,3 und 9,1 τ).

Ausgangsstoff für die Herstellung des Tetradeuteroadamantans ist das 1,3,5,7-Tetrabromadamantan⁹. Da die Substitution der Bromatome durch Deuterium weder mit Natrium und Äthanol-OD noch mit Lithium und t-Butanol-OD in Tetrahydrofuran¹⁰ befriedigend gelang, wurde die Deuterierung mit Triphenylzinndeuterid bzw. Tri-n-butyl-zinndeuterid vorgenommen¹¹. Die Reaktion mit 1,3,5,7-Tetrabromadamantan bei 80° unter Zusatz geringer Mengen 1,1'-Dicyan-azo-cyclohexan liefert in etwa 70% Ausbeute das 1,3,5,7-Tetradeuteroadamantan (F. 262°, NMR: Singulett bei 8,25 τ).

Die Photooximierung und die Deuteriumbestimmung der Ausgangs- und Endprodukte wurde ebenso vorgenommen wie in der vorangehenden Arbeit¹.

Herrn Professor Dr. W. P. Neumann, Gießen, danken wir herzlich für die Überlassung der zinnorganischen Verbindungen. Der Firma Henkel & Cie. GmbH, Düsseldorf, schulden wir Dank für die Herstellung und Überlassung von Tetrahydrodicyclopentadien.

- (1) E. Müller und U. Trense, Tetrahedron Letters [London] 1967, 2045
- (2) E. C. Kooyman und G. C. Vegter, Tetrahedron [London] 4, 382 (1958)
- (3) C. Walling und M. F. Mayahi, J. Amer. chem. Soc. 81, 1485 (1959)
- (4) E. Müller und G. Fiedler, Chem. Ber. 98, 3493 (1965)
- (5) R. C. Fort jr. und P. v. R. Schleyer in Advances in Alicyclic Chemistry, Academic Press, New York und London 1966, S. 346
- (6) Zusammenfassung: R. C. Fort jr. und P. v. R. Schleyer, Chem. Reviews 64, 277 (1964)
- (7) E. Müller, H. G. Padeken, M. Salamon und G. Fiedler, Chem. Ber. 98, 1900 (1965)
Zusammenfassung: E. Müller, Mechanism of the Tübingen Photooximation Reaction, Vortrag auf dem Second IUPAC International Symposium on Photochemistry, Enschede-

Drienerloo, Holland, Juli 1967. (Erscheint im Journal of Pure and Applied Chemistry).

- (8) L. Schmerling, Amer. Pat. 2 881 223, C. A. 53, 17013 b (1959)
- (9) H. Stetter und C. Wulff, Chem. Ber. 93, 1366 (1960)
- (10) P. Bruck, D. Thompson und S. Winstein, Chem. and Ind. 1960, 405
- (11) W. P. Neumann und R. Sommer, Angew. Chem. 75, 788 (1963);
ferner R. C. Fort jr. und P. v. R. Schleyer, l. c. S. 349