

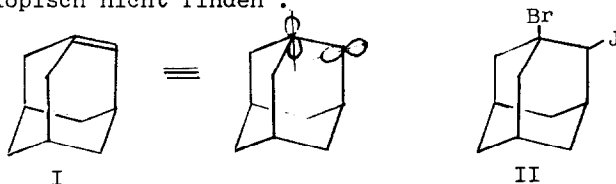
VERSUCHE ZUM NACHWEIS VON TRICYCLO[3,3,1,<sup>3,7</sup>]DEK-1-EN (ADAMANTEN)  
ALS ZWISCHENSTUFE BEI DER BISDEHALOGENIERUNG VON 1-BROM-2-JOD-  
ADAMANTAN MIT LITHIUM-BUTYLEN.

Dieter Lenoir

Organisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München  
(Received in Germany 21 August 1972; received in UK for publication 31 August 1972)

Die Darstellung von polycyclischen Olefinen, bei denen eine Doppelbindung von einem Brückenkopffatom ausgeht, ist in jüngster Zeit mehrfach versucht worden und bei verschiedenen bicyclischen Systemen gelungen<sup>1,2</sup>. Das "Antibredt-Olefin" 1-Norbornen konnte als Zwischenstufe bei der Bisdehalogenierung von 1,2-Dihalogen-norbornanen mit Lithium-Butylverbindungen nachgewiesen werden<sup>3</sup>.

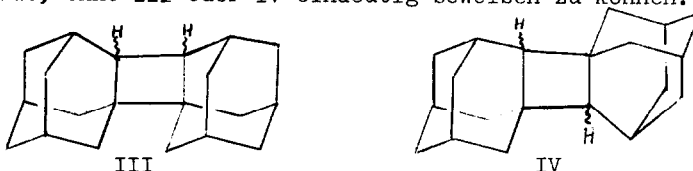
Ein Brückenkopfolefin, bei dem Prinzipiell keine Überlappung der p-Orbitale der Doppelbindung mehr möglich ist, d.h. ein 90°-verdrilltes Äthylen<sup>4</sup>, stellt die tricyclische Verbindung I (Adamanten) dar. Die bisherigen Versuche zum Nachweis von Adamanten waren erfolglos; bei der Photolyse von 1-Adamantylaceton ließ sich I, das sich im Sinne einer Norrish-Typ II Eliminierung bilden könnte, nicht nachweisen<sup>5</sup>; auch bei der elektronenstoß-induzierten Fragmentierung von 1-Adamantyl-essigsäureestern ließ sich ein zu I durch McLafferty Umlagerung gebildetes Ion massenspektroskopisch nicht finden<sup>6</sup>.



I kann möglicherweise als Zwischenstufe oder transient intermediate bei der Bisdehalogenierung von 1,2-Dihalogenadamantanen mit Lithium-butylen auftreten und wir haben daher diese Reaktion an 1-Brom-2-jodadamantan untersucht. Beim Erhitzen von 1,2-Dibromadamantan<sup>7</sup> mit überschüssigem Kaliumjodid in Hexamethylphosphorsäure-triamid während 3 Tage auf 150° wird das sekundäre Bromatom gegen Jod ausgetauscht und man erhält das gemischte Halogenid II mit 75 %iger Ausbeute, Schmpkt. 91-92°, <sup>1</sup>H-NMR; komplexe Signale bei  $\tau = 7,1 - 9,1, \text{H-2}$ ;  $\tau = 5,0$ . Die Verbindung II läßt sich mit n-Butyl- oder sec. Butyl-Lithium umsetzen, wenn

man sie in einer n-Pentan / Äther Mischung während 12 Stdn. bei 0° rührt. Hierbei kann man neben geringen Mengen an anderen Produkten einen einheitlichen, gesättigten Kohlenwasserstoff C<sub>20</sub>H<sub>28</sub> mit 80 %iger Ausbeute durch Chromatographie an Kieselgel gewinnen. Schmpkt.: 151-153°. <sup>1</sup>H-NMR; breite Signale bei τ = 7,8, 8,05, 8,25 und 8,7.

Für dieses formale Dimere des Adamantens sind die beiden Strukturen III oder IV zu diskutieren, das IR- und NMR-Spektrum schließt Doppelbindungen oder eine Dreiringstruktur aus, ohne III oder IV eindeutig beweisen zu können.



Nach konformationsanalytischen Berechnungen hat das Kopf-Kopf trans- und das Kopf-Schwanz cis-Isomere eine vergleichbar große Spannungsenergie von ca. 54 kcal/Mol, die geringer ist als die der beiden anderen Isomeren<sup>8</sup>. Es ist aber fraglich, ob die Reaktion unter thermodynamischer Kontrolle verläuft.

Die Verbindung ist mit der aus 1,2-Dijodadamantan durch Bisdehalogenierung hergestellten identisch<sup>9</sup>.

Es ist wahrscheinlich, daß die Bildung dieser Verbindung durch ( $\pi_a^2 + \pi_s^2$ )-Cycloaddition von I erfolgt, denn diese Art von Dimerisierung scheint eine allgemeine Eigenschaft von gespannten Olefinen zu sein<sup>10</sup>.

#### LITERATUR

1. Siehe hierzu die Darstellung der der Bredtschen Regel ( J.Bredt, Liebigs Ann. Chem. 437,1(1924) ) widersprechenden bicyclischen Alkene; a) J.A. Marshall und H.Faubl, J.Amer.Chem.Soc. 92, 948 (1970), b) J.R.Wiseman und W.A.Pletcher, *ibid.* 92, 962 (1970) und die dort zitierte Literatur.
2. Siehe hierzu die Darstellung von bicyclischen Brückenkopfolefinen mit einer Nullbrücke; a) K.B.Wiberg, G.J.Burgmaier und P.Warner, J.Amer.Chem.Soc. 93, 246 (1971), b) G.Köbrich und H.Heinemann, Chem.Comm. 2181 (1969), c) G.Köbrich und M.Baumann, Ang.Chem. 84, 62 (1972) .
3. a) R.Keese und E.P.Krebs, Ang.Chem. 83, 254 (1971), b) R.Keese und E.P. Krebs, *ibid.* 84, 540 (1972) .
4. A.J.Merer und R.S.Mulliken, Chem.Rev. 69, 639 (1969).
5. R.B.Gagosian, J.R.Dalton und N.J.Turro, J.Amer.Chem.Soc. 92, 4752 (1970).
6. D.Lenoir, unveröffentlicht.
7. D.Cuddy, D.Grant und M.A.McKervey, J.Chem.Soc. (London), 3173 (1971).
8. P.v.R.Schleyer, Privatmitteilung. Ich danke Herrn Prof. Schleyer für die Berechnung und Mitteilung der Spannungsenergie der 4 möglichen Adamanten-

Die bisher dargestellten <sup>1,2</sup> bzw. abgefangenen <sup>3</sup> Brückenkopfolefine dürften demnach mehr oder weniger gespannte, d.h. energiereiche Verbindungen darstellen, bei denen es aber nicht zu einer völligen Entkopplung der p-Orbitale der Doppelbindung kommt, während I als 90°-verdrilltes Äthylen einem Triplett-Grundzustand entsprechen dürfte.

Weitere Untersuchungen zur Aufklärung der Struktur des Dehalogenierungsproduktes sowie zum Mechanismus der Reaktion sind im Gange.

Danksagung. Ich danke Prof. M.A. McKervey für die Mitteilung einer ähnlichen Untersuchung.

LITERATUR

1. Siehe hierzu die Darstellung der der Bredtschen Regel ( J.Bredt, Liebigs Ann. Chem. 437,1(1924) ) widersprechenden bicyclischen Alkene; a) J.A. Marshall und H.Faubl, J.Amer.Chem.Soc. 92, 948 (1970), b) J.R.Wiseman und W.A.Pletcher, ibid. 92, 962 (1970) und die dort zitierte Literatur.
2. Siehe hierzu die Darstellung von bicyclischen Brückenkopfolefinen mit einer Nullbrücke; a) K.B.Wiberg, G.J.Burgmaier und P.Warner, J.Amer.Chem.Soc. 93, 246 (1971), b) G.Köbrich und H.Heinemann, Chem.Comm. 2181 (1969), c) G.Köbrich und M.Baumann, Ang.Chem. 84, 62 (1972) .
3. a) R.Keese und E.P.Krebs, Ang.Chem. 83, 254 (1971), b) R.Keese und E.P. Krebs, ibid. 84, 540 (1972) .
4. A.J.Merer und R.S.Mulliken, Chem.Rev. 69, 639 (1969).
5. R.B.Gagosian, J.R.Dalton und N.J.Turro, J.Amer.Chem.Soc. 92, 4752 (1970).
6. D.Lenoir, unveröffentlicht.
7. D.Cuddy, D.Grant und M.A.McKervey, J.Chem.Soc. (London), 3173 (1971).
8. P.v.R.Schleyer, Privatmitteilung. Ich danke Herrn Prof. Schleyer für die Berechnung und Mitteilung der Spannungsenergie der 4 möglichen Adamatendimeren.
9. D.Grant, M.A.McKervey, J.J.Rooney,N.G.Samman und G.Step, Chem.Comm. im Druck, Ich danke Herrn Prof. McKervey für die Überlassung des Manuskripts.
10. a) siehe hierzu die Übersicht von D.Seebach in Houben Weyl "Methoden der Organischen Chemie", Bd. IV/4, S.274 , Verlag G.Thieme, Stuttgart (1971), b) A.Padwa, W.Koehn,J.Masarocchia, C.L.Osborn und D.J.Trecker, J.Amer. Chem. Soc. 93,3633 (1971).