

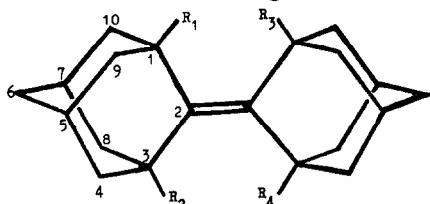
TRANS-1-METHYL-2-ADAMANTYLIDEN-1-METHYLADAMANTAN, EIN OLEFIN
MIT STERISCH GEHINDERTER DOPPELBINDUNG

Dieter Lenoir und Robert Frank

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

(Received in Germany 27 October 1977; received in UK for publication 10 November 1977)

Die Doppelbindung im Adamantylidenadamantan (1) ist nach den Daten der Röntgenstruktur-Analyse im Kristall weitgehend planar¹ (D_{2h} -Symmetrie), dies steht in Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Kraft-Feldberechnungen². Der Austausch der allylständigen Wasserstoffatome in 1 durch Methylgruppen - Verbindungen 2 bis 5 - führt nach unseren Berechnungen mit dem von Allinger angegebenen Kraft-Feld³ zu



- 1: $R_1 - R_4 = H$
2: $R_1, R_4 = H$; $R_2, R_3 = CH_3$
3: $R_1, R_3 = H$; $R_2, R_4 = CH_3$
4: $R_1, R_2 = H$; $R_3, R_4 = CH_3$
5: $R_1 - R_4 = CH_3$

einer starken Zunahme der Spannungsenergie. In der Tabelle sind die Ergebnisse, Standard-Bildungsenthalpie (Gasphase, 25 °C) und Spannungsenergie (Gasphase, 25 °C) zusammengefaßt. Es sei erwähnt, daß Methylsubstitution an einer Brückenkopfpotion im unsubstituierten Adamantan sich zu einer Abnahme der Spannungsenergie von ca. 1 kcal/Mol berechnet⁴.

Tabelle. Zusammenfassung der berechneten Energien (Gasphase, 25 °C)

Verbindung	Standard-Bildungsenthalpie (kcal/Mol)	Spannungsenergie (kcal/Mol)
<u>1</u>	-30.36	13.54
<u>2</u>	-26.10	35.54
<u>3</u>	-18.20	43.44
<u>4</u>	-24.34	37.30
<u>5</u>	- 4.07	75.31

Aufgrund unseres Interesses an den physikalischen und chemischen Eigenschaften von Olefinen mit verdrillter Doppelbindung⁵ möchten wir über die Synthese und die Eigenschaften von trans-1-Methyl-2-adamantyliden-1-methyladamantan (2) berichten. Wir haben Ketone durch niedrigwertige Titansalze reduktiv gekuppelt⁶. Während bei der Reaktion von 1-Methyl-2-adamantanon⁷ mit Ti(II)-Salz ausschließlich die Keto-gruppe reduziert wird, erfolgt die Kupplung bei Verwendung von Ti(0)⁸; man kann nach 15-stündiger Reaktionszeit in siedendem THF nach der entsprechenden Aufarbeitung und Chromatographie an Kieselgel einen Feststoff vom Fp. 86-87 °C mit 52 % Ausbeute isolieren. Die spektroskopischen Eigenschaften stimmen mit der Struktur 2⁹ überein.

Massenspektrum (70 eV): m/e = 296 (base peak), M⁺ für C₂₂H₃₂.

¹H-NMR (in CDCl₃/TMS): δ = 1.16 (Singulett von CH₃), breite Signale bei 1.56, 1.72 und 1.92 (Muster für ein 1.2-disubstituiertes Adamantanderivat), breites Dublett bei 3.26 (allylständiges H an C-3); die nichtbindende sterische Wechselwirkung ergibt sich auffällig an der Tieffeldverschiebung des Signals für die Methylgruppen und die der allylständigen H-Atome zu erkennen (die normalerweise bei δ = 2.0 liegende Resonanzlage ist in 1 auf 2.9, in 2 auf 3.26 verschoben).

¹³C-NMR-Spektrum von 1 und 2 (in CDCl₃/TMS), Angaben in ppm (entkoppelt):

Verbindung	C-1	C-2	C-3	C-4,10	C-5,7	C-6	C-8,9	CH ₃ an C ₁
<u>1</u>	32.0	133.2	32.0	39.7	28.7	37.4	39.7	
<u>2</u>	39.1	139.5	35.3	39.6	28.8	36.6	48.7	32.2

Die Verbindung 2 gibt in Analogie zur homologen 1 mit Brom in CCl₄¹⁰ ein krist. gelbliches, in Ether und n-Hexan unlösliches Salz mit der Formel C₂₂H₃₂Br₄.

Die Stereoselektivität der durch niedrigwertige Titansalze induzierten Kondensationsreaktion hängt vom Energieunterschied der isomeren Olefine ab¹¹, da das zu 2 isomere cis-Olefin 3 nach den Berechnungen um 7.9 kcal/Mol energiereicher ist, siehe Tabelle, dürfte ausschließlich das trans-Isomere gebildet werden.

Da es bereits im Olefin 1 zu abstoßenden, nichtbindenden H...H-Wechselwirkungen kommt - der H-H Abstand beträgt 1.95 Å, die Summe der Van-der-Waals Radien zweier H-Atome ist 2.35 Å - muß die höher substituierte Doppelbindung in 2 der zusätzlichen Spannung von 22.0 kcal/Mol durch Bindungsverlängerung und Winkelaufweitung ausweichen. Die durch die Methylsubstitution verursachte Zunahme der Bindungsspannung berechnet sich zu 4.3 kcal/Mol, die der Winkelspannung zu 11.6 kcal/Mol und die der Van-der-Waals Wechselwirkung zu 5.9 kcal/Mol.

In der Figur ist die berechnete³ optimierte Geometrie für die Verbindung 2 angegeben. Da die erhaltenen Werte durch Extrapolation von Kraftkonstanten normaler Olefine erhalten wurden, sind sie nur als Näherung zu bewerten. Im wesentlichen weicht das Olefin 2 der zusätzlichen Spannung durch Winkelaufweitung an den Methylgruppen und Bindungsverlängerung der C-1/2 Bindungen aus; die Doppelbindung wird

Literatur und Bemerkungen

1. S. C. Swen-Walstra u. G. J. Visser, Chem. Commun. 82 (1971)
2. O. Ermer u. S. Lifson, Tetrahedron 30, 2425 (1974)
3. N. L. Allinger u. J. T. Sprague, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3893 (1972)
N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller u. D. H. Wertz, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1637 (1971)
D. H. Wertz u. N. L. Allinger, Tetrahedron 30, 1579 (1974)
4. E. M. Engler, J. D. Andose u. P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 95, 8005 (1973)
5. D. Lenoir, Tetrah. Lett. 4049 (1972), D. Lenoir u. J. Firl, Liebigs Ann. Chem. 1467 (1974)
6. D. Lenoir, Synthesis 553 (1977), und dort zitierte Literatur.
7. D. Lenoir, R. Glaser u. P. v. R. Schleyer, J. org. Chem. 36, 1821 (1971),
D. Lenoir, P. Mison, E. Hyson, P. v. R. Schleyer, M. Saunders, P. Vogel
und L. A. Telkowski, J. Amer. Chem. Soc. 96, 2157 (1974)
8. E. J. Corey, R. L. Danheiser u. S. Chandrasekaran, J. Org. Chem. 41,
896 (1976); die Herstellung von Ti(O) erfolgt aus $TiCl_3$ und Kalium.
9. Die erhaltene Elementaranalyse stimmt mit der Summenformel der Verbindung hinreichend überein.
10. J. Strating, J. H. Wieringa u. H. Wynberg, Chem. Commun. 907 (1969)
11. D. Lenoir, Chem. Ber., im Druck
12. T. G. Back, D. H. R. Barton, M. R. Britten-Kelly u. F. S. Gusiec, jr.,
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 539 (1975)