

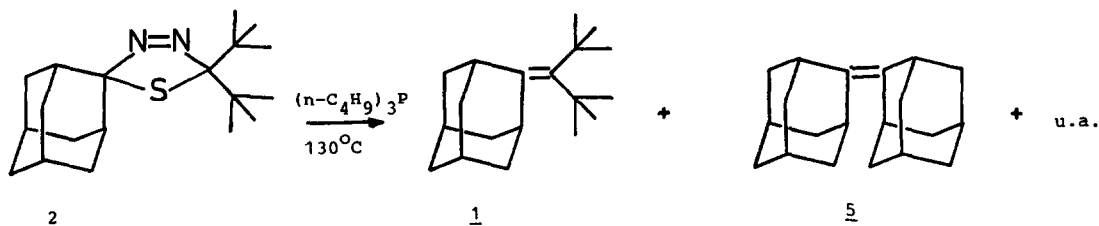
UMLAGERUNG VON STERISCH STARK GEHINDERTEN Δ^3 -1.3.4-THIA-
DIAZOLINEN, SYNTHESE VON DI-TERT-BUTYLMETHYLENADAMANTAN¹

F. Cordt, R. M. Frank u. D. Lenoir*

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

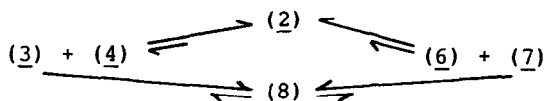
Im Rahmen des Interesses an der Synthese und den Eigenschaften von sterisch stark gespannten Verbindungen² haben wir die Ergebnisse sterischer Hinderung bei verschiedenen Olefinen untersucht¹. Die Anwendung von Kraftfeld Rechnungen sagt für hochsubstituierte Olefine mit tert-Butyl als Substituenten geometrische Veränderungen wie Torsion und "aus der Ebene" Deformation der Doppelbindung voraus³.

Wir möchten über unsere Versuche zur Synthese von Di-tert-butylmethylenadamantan (1) und seinen höheren Homologen berichten. Adamantan-2-spiro-2'.5'.5'-di-tert-butyl- Δ^3 -1'.3'.4'-thiadiazolin (2) läßt sich mit 48 Proz. Ausbeute durch Umsatz von Thioadamantanon (3) mit Di-tert-butyldiazomethan (4)⁴ in siedendem THF erhalten [Fp. 102 - 103 °C (Zers.); IR (KBr): 2998, 1580, 1475, 1450, 1378, 985 cm⁻¹; ¹H-NMR: δ = 1.21 (s) von tert-Butyl, 1.8 - 2.2 (m) von 12 adamantyl-H, 2.7 und 2.9 von H-1 und H-3; MS: m/e 292 (M⁺-N₂, 23%), 56 (100%)]. Die desulfurierende Thermolyse^{4,5} dieses Thiadiazolins erfolgt bei erhöhter Temperatur; erhitzt man (2) in Tri-n-butylphosphin auf 130 °C, so hat sich nach 30 Stunden etwa die Hälfte umgesetzt. Durch Chromatographie an Kieselgel läßt sich die Mischung trennen, bei der Elution mit n-Hexan isoliert man mit 42 % eine Fraktion, die durch präparative Gaschromatographie in die Olefine (1) und (5) getrennt werden kann, das Verhältnis (1) zu (5) beträgt ca. 1 : 1.5; das Olefin (5) wurde durch Vergleich mit authent-



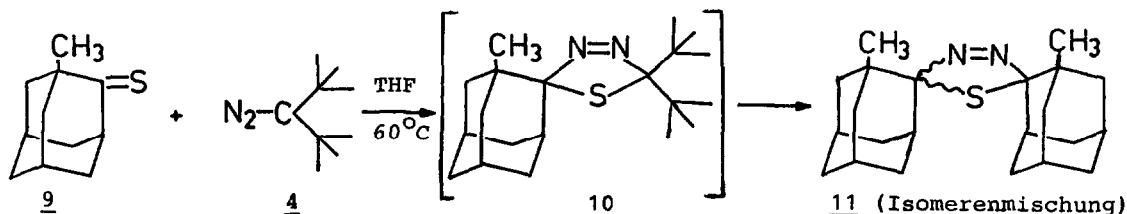
tischem Material identifiziert. Die Struktur der Verbindung (1)^{6,7}, Fp. 68-69 °C folgt aus den spektroskopischen Eigenschaften; IR (KBr): 2998, 1350, 1200, 1096, 962 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ= 1.31 (s), 18 H von tert-Butyl, 1.7 -2.2 (m) 12 H, 3.0- 3.2, 2 H allylständig; MS (70 eV): m/e = 260 (M⁺), 203 (100%).

Die Bildung von zwei verschiedenen Olefinen bei der doppelten Extrusion eines Δ³-1.3.4-Thiadiazolins wurde bisher nicht beobachtet und wir möchten für dieses auffällige Ergebnis die folgende Erklärung vorschlagen. In Konkurrenz zur doppelten Extrusion kann das Thiadiazolin (2) eine Retrocycloaddition erleiden, wobei zwei Reaktionswege möglich sind. Einmal kann eine Spaltung zu Thioadamantanon (3) und Di-tert-butyldiazomethan (4) erfolgen, zum anderen kann Di-tert-butylthioketon (6) und 2-Diazoadamantan (7) gebildet werden :



Das Thioketon (3) kann dabei mit dem Diazoalkan (7) zu Adamantan-2-spiro-2'-5'-adamantan-2''-spiro-5'-Δ³-1'.3'.4'-thiadiazolin (8) reagieren, das irreversibel zum Adamantylidenadamantan (5) gespalten wird. Während sich die Verbindungen (3), (4) und (6) in kleinen Mengen im Reaktionsgemisch gaschromatographisch nachweisen lassen, kann das postulierte Thiadiazolin (8) nicht isoliert werden. Falls (8) eine Zwischenstufe für (5) darstellt, wird sie schneller im Sinne eines doppelten Extrusionsprozesses gespalten als (2) zu (1). Der große Unterschied in den Spannungsenergien, der für die Olefine (1) und (5) berechnet wird (siehe Tabelle), macht diese Annahme verständlich.

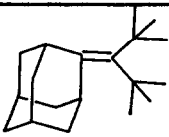
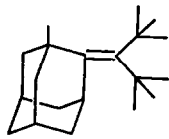
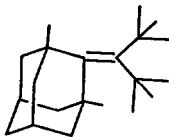
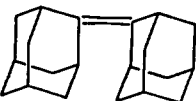

Die Annahme eines Cycloreversions-Mechanismus für sterisch stark gehinderte Thiadiazoline⁸ wird durch den folgenden auffälligen Befund gestützt: Erhitzt man 1-Methyl-2-thioadamantan (9) mit Di-tert-butyldiazomethan (4) während 30 Stunden in siedendem THF, so wird nicht das erwartete 1-Methyl-adamantan-2-spiro-2'-5'.5'-di-tert-butyl-Δ³-1'-3'-4'-thiadiazolin (10) isoliert; statt dessen erhält man mit 35 % Ausbeute ein Produkt, das laut der spektroskopischen Eigenschaften eine Mischung der isomeren 1-Methyl-adamantan-2-spiro-2'-1-methyl-adamantan-2-spiro-5'-Δ³-1'.3'.4'-thiadiazoline (11) darstellt [Fp. 186 - 188 °C; IR (KBr): 2905, 2850, 1450, 980, 910 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃/TMS) 0.59 (s), 1.20 (s), 1.45 (s), 1.6 - 2.1 (m), 2.5 - 2.7 (m); MS: m/e = 328 (M⁺-N₂, 19%), 180 (100 %)].



Das intermediäre Thiadiazolin (10) dürfte so stark gespannt sein, daß es bereits in siedendem THF cycloreversiert wird, wobei die weniger gespannten Thiadiazoline

(11) gebildet werden. Da (10) nach den Abschätzungen der Kraftfeld Rechnungen (siehe Tabelle) um ca. 32 kcal/Mol gespannter ist als das unsubstituierte Thiadiazolin (2), dürfte die Aktivierungsenergie für die Retrosplaltung bei (10) wesentlich geringer sein als die bei (2). Durch fraktionierte Destillation der Reaktionsmischung im Vakuum läßt sich das Thioketon (6) mit ca. 30 % isolieren und identifizieren⁴.

In der Tabelle sind die mit dem von Allinger⁹ angegebenen Kraftfeld berechneten thermodynamischen Parameter wie Bildungsenthalpie und Spannungsenergie für die Olefine (1) und (5) sowie der Methylderivate (12), (13) und (14) angegeben:

Verbindung	Standard-Bildungsenthalpie 25°C [kcal/Mol]	Spannungsenergie [kcal/Mol]
 (1)	-28.92	46.14
 (12)	-17.73	66.20
 (13)	-6.16	86.64
 (5)	-30.38	13.52
 (14)	-26.49	35.15

$$1 \text{ cal} = 4.1868 \text{ J.}$$

Wir ziehen aus den Berechnungen die folgenden Schlüsse.

1. Da die berechneten Spannungsenergien für die Olefine mit denen für die entsprechenden Thiadiazoline ungefähr parallel gehen dürften, erscheint die vorgeschlagene Umlagerung von (2) und (10) verständlich. 2. Die berechnete Spannungsenergie kann als Maß dafür dienen, ob sich eine Verbindung herstellen und iso-

lieren läßt oder nicht. Die Olefine (12) und (13) werden sich nicht mithilfe des Thiadiazolin-Verfahrens herstellen lassen. Immerhin ist das Olefin (1) dem Alkylierungsgrad nach ein Derivat des 1.1-Di-tert-butyl-2.2-diisopropylethylens; für (1) berechnet sich die relativ große Spannungsenergie von 46.2 kcal/Mol, nur für das von Barton isolierte syn-Fenchylidenfenchon¹⁰ wird eine größere Spannungsenergie nämlich von 60.6 kcal/Mol durch die Kraftfeld Rechnung gefunden. Die sterische Hinderung von Olefinen des Typs (1) hat signifikante Auswirkungen sowohl auf die chemischen Eigenschaften¹¹ als auch auf die Geometrie an der Doppelbindung¹².

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

Zitate

1. 4. Mitteilung der Reihe "Über sterisch gehinderte Olefine", 3. Mitteilung: D. Lenoir u. R. Frank, *Tetrahedron Letters* 53 (1978)
2. Übersicht: J. F. Liebman u. A. Greenberg, *Chem. Rev.* 76, 311 (1976); T. T. Tidwell, *Tetrahedron* 34, 1855 (1978)
3. O. Ermer u. S. Lifson, *Tetrahedron* 30, 2425 (1974)
4. D. H. R. Barton, F. S. Gusiec, jr. und I. Shahak, *J. Chem. Soc. Perk I* 1794 (1974)
5. J. Buter, S. Wassenaar u. R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* 37, 4045 (1972)
6. Für alle Verbindungen wurden Elementaranalysen erhalten, die mit der Konstitution übereinstimmen.
7. Eine weitere Synthese für das Olefin (1) sei erwähnt. Di-tert-butyl-2-adamantylcarbinol läßt sich durch Umsatz von 2-Adamantancarbonsäuremethylester mit der doppelt molaren Menge tert-Butyllithium in n-Pentan erhalten, Fp. 44 °C. Die Dehydratation dieses Carbinols an basischem Al_2O_3 liefert Olefin (1) mit ca. 5 %; H. Dauner unveröffentlicht; J. H. Wieringa, *Diss. Univ. Groningen*, 1973
8. Nach dem Abschluß dieser Arbeit wurde eine weitere Cycloreversion eines sterisch gehinderten Thiadiazolins beschrieben; R. J. Busby, M. D. Pollard u. W. S. McDonald, *Tetrahedron Letters* 3851 (1978)
9. 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)
10. T. G. Back, D. H. R. Barton, M. R. Britten-Kelly u. F. S. Gusiec, jr., *J. Chem. Soc., Perk. I* 2079 (1976)
11. D. Lenoir, *Chem. Ber.* 111, 411 (1978)
12. F. Cordt, R. M. Frank, D. Lenoir, V. Lamm u. A. Gieren, in Vorbereitung

(Received in Germany 7 November 1978)