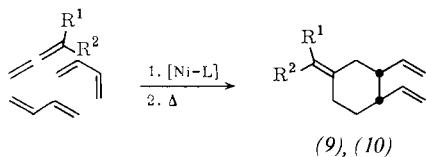


Bei der katalytischen Mischoligomerisation von Butadien und Allen bilden sich, abhängig vom verwendeten Katalysator, neben (1) und (2) Bis(methylen)-Zwölfringe aus je zwei Molekülen Butadien und Allen in 5- bis 13-proz. Ausbeute bezogen auf umgesetztes Allen. Die Stellung der Methylengruppen zueinander wurde u.a. belegt durch Hydrieren (PtO_2 /Eisessig) zu den *cis*- und *trans*-1,3-, 1,4- und 1,2-Dimethylcyclododecanen (wenig), die mit authentischen Proben verglichen wurden^[6, 7].

Aus 1,1-Dimethylallen^[9] bzw. Methoxyallen^[10] und Butadien entstehen an Nickel-Ligand-Katalysatoren die (1) und (2) entsprechenden *cis,trans*-Cyclodeca-1,5-dien-



(9), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$; $K_p = 95^\circ\text{C}/10 \text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1.4946$ (97-proz.)
 (10), R^1 oder $\text{R}^2 = \text{OCH}_3$,
 R^2 oder $\text{R}^1 = \text{H}$; $K_p = 96^\circ\text{C}/8 \text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1.4953$ (99-proz.)

Derivate, die nach Cope-Umlagerung als sechsgliedrige Ringe (9) bzw. (10) isoliert wurden, in 40-proz. Ausbeute [Ligand = Tris(2-biphenyl)phosphit] bzw. 45-proz. Ausbeute [Ligand = Triphenylphosphan] bezogen auf umgesetztes 1,2-Dien.

Eingegangen am 28. Juni 1971 [Z 463]

- [1] G. Wilke u. P. Heimbach, Liebigs Ann. Chem. 727, 183 (1969).
- [2] W. Brenner, P. Heimbach u. G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. 727, 194 (1969).
- [3] W. Brenner, P. Heimbach, K.-J. Ploner u. F. Thömel, Angew. Chem. 81, 744 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 753 (1969).
- [4] H. Buchholz, Dissertation, Universität Bochum 1971.
- [5] P. Binger, H. Buchholz u. P. Heimbach, unveröffentlicht.
- [6] P. Heimbach, G. Schomburg, H. Selbeck u. G. Wilke, unveröffentlicht.
- [7] P. Heimbach, Aspects of Homog. Catalysis 2 (1971), im Druck.
- [8] K. R. Kopecky, G. S. Hammond u. P. A. Leermakers, J. Amer. Chem. Soc. 84, 1015 (1962).
- [9] G. F. Hennion, J. J. Sheehan u. D. E. Maloney, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3542 (1950); Ya. I. Ginzburg, J. Gen. Chem. (USSR) 10, 513 (1940); Chem. Abstr. 34, 7843 (1940).
- [10] S. Hoff, L. Brandsma u. J. F. Arens, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 87, 916 (1968).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Reaktionen von Adamantanen und deren Derivaten in Schwefelsäure

Von J. L. M. A. Schlatmann^[*]

1-Adamantanol kann unter richtig gewählten Bedingungen in konzentrierter Schwefelsäure in Adamantanone umgewandelt werden. Die Schlüsselreaktion ist eine reversible Isomerisierung von 1- in 2-Adamantanol; das Gleichgewicht liegt ganz auf der Seite des 1-Isomeren. Es wurde nachgewiesen, daß diese Isomerisierung intermolekular abläuft. Das im Reaktionsgemisch anwesende 2-Adamantanol geht durch Hydridverschiebung in Adamantanone über; entweder fungiert das Adamantyl-Kation als Hydridacceptor, wobei als Nebenprodukt Adamantan entsteht, oder die Schwefelsäure. Adamantan wird durch Schwefelsäure wieder in 1-Adamantanol umgewandelt. Deshalb kann man zur Synthese von Adamantanone auch von Adamantan ausgehen (Ausbeute ca. 50%).

Außer Adamantanone werden in Schwefelsäure auch Adamantandiole aus 1-Adamantanol (oder Adamantan) gebildet. Auch diese entstammen vermutlich Hydridverschiebungsreaktionen, wobei wieder das Adamantyl-Kation oder die Schwefelsäure als Hydridacceptor dienen. In konzentrierter Schwefelsäure sind diese Reaktionen aber unbedeutende Nebenerscheinungen. Alle genannten Reaktionen hängen in unterschiedlicher Weise von der Schwefelsäurekonzentration ab. Dadurch wird es möglich, Bedingungen zu finden, unter denen die Adamantanonsynthese herabgesetzt und die Diolsynthese gefördert wird. In 20-proz. rauchender Schwefelsäure überwiegt die Bildung von 1,4- und 2,6- neben 1,3-Adamantandiol. Nach Oxida-

tion mit Chromsäure können die Komponenten des Reaktionsgemisches getrennt werden und das 5-Hydroxy-2-adamantanone (Ausbeute ca. 50%) und das 2,6-Adamantanone in reinem Zustand isoliert werden.

[GDCh-Ortsverband Aachen, am 25. Mai 1971] [VB 309]

Der Mechanismus der Cyanierung tertiärer Amine^[**]

Von Gabor Fodor (Vortr.) und Shio-yue Abidi^[*]

Wir konnten nachweisen, daß der von Braunsche Bromcyanabbau tertiärer Amine zwei aufeinanderfolgende Stufen umfaßt:

1. Elektrophile Anlagerung einer Cyangruppe am Stickstoff zu einem *N*-Cyan-ammoniumsalz, die schon bei -60°C unmeßbar rasch ist und
2. Angriff des Bromid-Ions an einem der am Stickstoff haftenden Kohlenstoff-Atome zu einem Cyanamid und RBr , der mit meßbarer Geschwindigkeit zwischen -30 und -9°C einsetzt.

Laut NMR-Messungen am *N*-Cyan-*N*-methyl-*trans*-decahydrochinoliniumbromid ist die zweite Stufe eine Reaktion erster Ordnung. Die Reaktion verläuft in CDCl_3 zehnmal schneller als in CD_3CN . Die Aktivierungsenergie des Zerfalls beträgt 18 kcal/mol. Beim Austausch von Bromid

[*] Prof. Dr. G. Fodor und Dr. Sh. Abidi
West Virginia University
Department of Chemistry
Morgantown, West Virginia 26506 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, Grant GP-26558, unterstützt.

[*] Dr. J. L. M. A. Schlatmann
N. V. Philips-Duphar
Weesp (Holland)