

freigesetzte kinetische Energie,  $T^{1/2}$ , und auch die Linienform der Übergangssignale<sup>[6]</sup> gleich sind: Für den Prozeß  $[(3)]^{+*} \rightarrow [M-Br]^+$  erhalten wir  $T^{1/2} = 0.25 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  und für den Zerfall von  $[(4)]^{+*}$  einen Wert von  $T^{1/2} = 0.26 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Da der Zerfall von (3) mit Sicherheit als einfache Dissoziation unter Bildung des stabilen 1-Adamantylkations (1) anzusehen ist, muß aufgrund der CA- und T-Befunde geschlossen werden, daß aus dem Radikalkation von (4) in einer mechanistisch analogen Reaktion (d. h. ohne Umlagerung oder  $\sigma$ -Nachbargruppenbeteiligung) Brom eliminiert wird – also das gesuchte 2-Adamantylkation (2) entsteht.

Bemerkenswert ist, daß das CA-Spektrum des  $[M-H]^+$ -Ions von Adamantan (5a) und das CA-Spektrum von (1) identisch sind. Dies bedeutet, daß entweder die tertiäre C—H-Bindung spezifisch dissoziiert oder aber das Kation bei unspezifischer H-Eliminierung nachträglich zu (1) isomerisiert. Die zuletzt genannte Möglichkeit kann ausgeschlossen werden, da aus dem tetradeutierten Adamantan (5b) ausschließlich Deuterium eliminiert wird. Das trideutierete (5c) verliert  $H^+$  und  $D^+$ ; nach Korrektur der statistischen Wahrscheinlichkeit für die H/D-Eliminierung erhält man aus den Meßdaten einen kinetischen Isotopieeffekt  $k_H/k_D = 1.9$ .

Eingegangen am 15. Mai, ergänzt am 15. Juni 1979  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 352a]

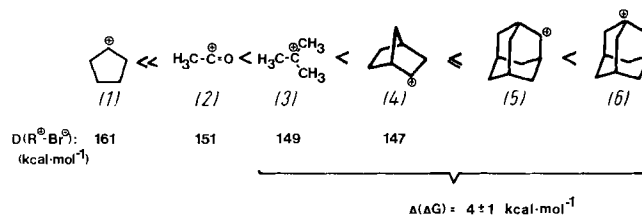
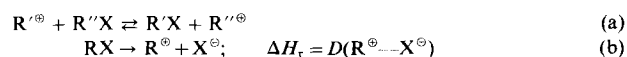
- [1] a) P. v. R. Schleyer, Angew. Chem. 81, 539 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 529 (1969); b) P. v. R. Schleyer, L. K. M. Lam, D. J. Raber, J. L. Fry, M. A. McKervey, J. R. Alford, B. D. Cuddy, V. G. Keizer, H. W. Geluk, J. L. M. A. Schlattmann, J. Am. Chem. Soc. 92, 5246 (1970); c) D. M. Brouwer, H. Hogeveen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 89, 211 (1970); d) M. L. Sinnott, M. C. Whiting, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1975, 1446; e) P. Vogel, M. Saunders, W. Thielecke, P. v. R. Schleyer, Tetrahedron Lett. 1971, 1429.  
[2] P. v. R. Schleyer, R. C. Fort, Jr., W. E. Watts, M. B. Comisarow, G. A. Olah, J. Am. Chem. Soc. 86, 4195 (1964); G. A. Olah, M. B. Comisarow, C. A. Cupas,

- [6] Siehe hierzu: D. H. Williams, Acc. Chem. Res. 10, 280 (1977); D. H. Williams, B. J. Stapleton, R. D. Bowen, Tetrahedron Lett. 1978, 2919; R. D. Bowen, D. H. Williams, H. Schwarz, Angew. Chem. 91, 484 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 451 (1979).

## Ionencyclotronresonanz-Untersuchung von *tert*-Butyl-, 2-Norbornyl- sowie 1- und 2-Adamantylkationen<sup>[\*\*]</sup>

Von Raymond Houriet und Helmut Schwarz<sup>[\*]</sup>

Die relative Stabilität von Carbokationen  $R^+$  in der Gasphase läßt sich durch Ionencyclotronresonanz(ICR)-Spektroskopie<sup>[1]</sup> bestimmen; dazu wird beispielsweise die Richtung von Anionen-Übertragungen und die Lage des Gleichgewichts ermittelt [Gl. (a),  $X = F, Br$ ]. Die Energie der heterolytischen Dissoziation,  $D(R^+ \cdots X^-)$ , die als Maß für die relative Stabilität von  $R^+$  angesehen wird<sup>[2,3]</sup> und durch Gl. (b) definiert ist, kann aus der Gleichgewichtskonstante der Reaktion (a) berechnet werden<sup>[3]</sup>.



Schema 1. Stabilitätssequenz der Kationen (1) bis (6);  $D(R^+ \cdots X^-)$ -Werte wurden [3b] entnommen.

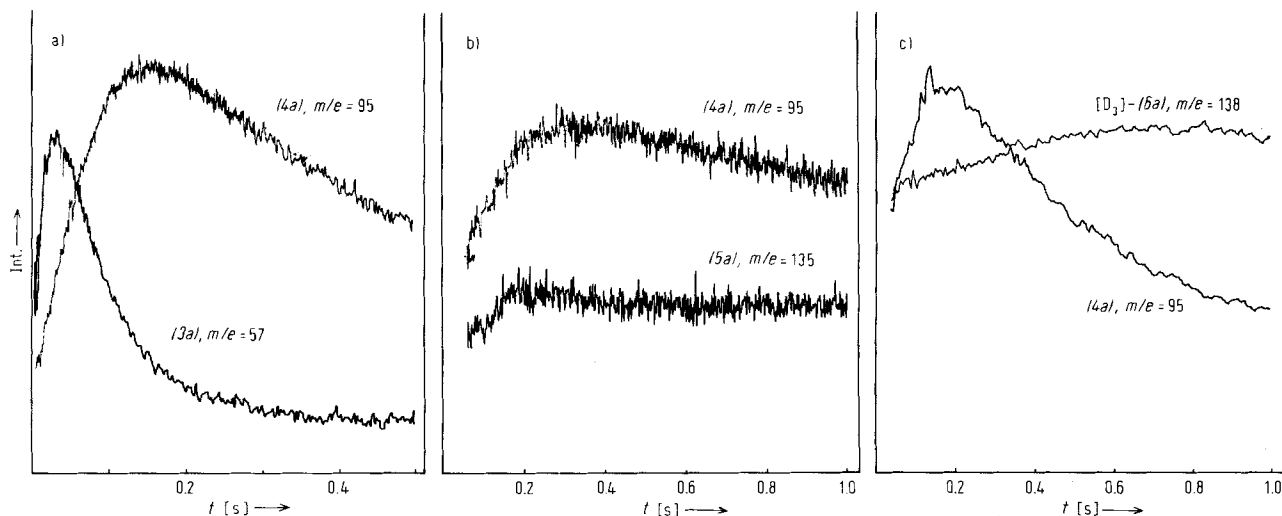


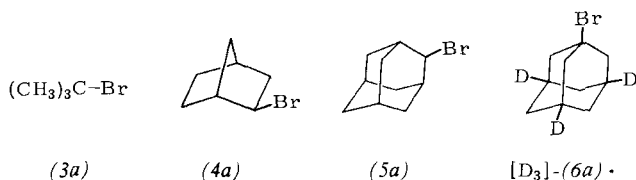
Abb. 1. Ionenintensitäten als Funktion der Zeit in binären Mischungen von a) *exo*-2-Norbornylbromid (4a) ( $2.3 \times 10^{-6}$  Torr) und *tert*-Butylbromid (3a) ( $8 \times 10^{-6}$  Torr), b) (4a) und 2-Adamantylbromid (5a) (1:1-Mischung,  $5.5 \times 10^{-6}$  Torr) und c) (4a) und [D<sub>3</sub>]-6a (1:1-Mischung,  $7.2 \times 10^{-6}$  Torr).

- C. U. Pittman, Jr., ibid. 87, 997 (1965); G. A. Olah, J. Lukas, ibid. 90, 933 (1968); R. H. Staley, R. D. Wieting, J. L. Beauchamp, ibid. 99, 5964 (1977).  
[3] P. v. R. Schleyer, persönliche Mitteilung. Wir danken Prof. Schleyer, Erlangen, für Anregungen zu dieser Arbeit.  
[4] Zur Methode: K. Leusen, H. Schwarz, Angew. Chem. 88, 589 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 509 (1976); R. G. Cooks: Collision Spectroscopy. Plenum Press, New York 1978; F. W. McLafferty in M. L. Gross: High Performance Mass Spectrometry: Chemical Applications. ACS Symp. Ser. 70, American Chemical Soc., Washington, D. C., 1978; K. Leusen: Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry. Verlag Chemie, Weinheim 1978.  
[5] Auf die Wiedergabe der kompletten, datenreichen Spektren wird hier verzichtet.

[\*] Prof. Dr. H. Schwarz  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12  
Dr. R. Houriet  
Physikalisch-chemisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule  
CH-1015 Lausanne (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. – H. S. dankt der ETH Lausanne für eine Gastprofessur (1979) und Prof. T. Gäumann, Lausanne, für seine Gastfreundschaft.

Wir haben den Bromid-Transfer zwischen den Kationen (1)-(6) untersucht (Abb. 1<sup>[4]</sup>) und aus der Lage der Gleichgewichte die in Schema 1 angegebene Stabilitätssequenz erhalten. Diese stimmt für (1)-(4) qualitativ und quantitativ und für (6) qualitativ mit der von *Beauchamp* et al.<sup>[3b]</sup> angegebene-



nen Reihenfolge überein. Wir fanden aber, daß die  $\Delta(\Delta G)$ -Werte für das Paar (3)/(6) und somit auch die Unterschiede in den Dissoziationsenergien  $\leq 4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  betragen<sup>[5]</sup>. Dies bedeutet, daß (6) bezüglich seiner Stabilität als *normales* tertiäres Carbokation angesehen werden muß<sup>[7]</sup> und nicht, wie mehrfach angenommen, als außergewöhnlich stabilisiertes Carbokation. Grundsätzlich anders ist die Situation beim 2-Adamantylkation (5), das kürzlich zum ersten Mal als stabiles Ion in der Gasphase nachgewiesen werden konnte<sup>[8]</sup>. Der für klassische sek./tert. Kationen zu erwartende Stabilitätsunterschied von ca.  $16 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>[2]</sup> ist nicht vorhanden; (5) und (6) unterscheiden sich höchstens um  $4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ! Die Analogie zum wohlbekannten, kontrovers diskutierten<sup>[9]</sup> System 2-Norbornyl-/2-Methyl-2-norbornylkation kann nicht übersehen werden.

Eingegangen am 3. Oktober 1979 [Z 352 b]

- [1] Ausgewählte Literatur: a) J. L. *Beauchamp*, Annu. Rev. Phys. Chem. 22, 527 (1971); b) T. A. *Lehman*, M. M. *Bursey*: Ion Cyclotron Resonance Spectrometry. Wiley-Interscience, New York 1976.
- [2] W. *Kirmse*, Top. Curr. Chem. 80, 125 (1979).
- [3] a) R. J. *Blint*, T. B. *McMahon*, J. L. *Beauchamp*, J. Am. Chem. Soc. 96, 1269 (1974); b) R. H. *Staley*, R. D. *Wieting*, J. L. *Beauchamp*, ibid. 99, 5964 (1977).
- [4] Um interne Konsistenz zu gewährleisten, wurden insgesamt elf Paare vermessen (teilweise unter den Bedingungen der Doppelresonanz). In Abb. 1 ist der Br<sup>-</sup>-Transfer für die Paare (3)/(4), (4)/(5) und (4)/(6) wiedergegeben. In Fällen gleicher Masse, wie (5)/(6), wurden deuterierte Verbindungen verwendet. – Das für die Messung benutzte und an der ETH Lausanne gebaute ICR-Spektrometer enthält einen Varian-V-7300-Magneten; die Experimente wurden in einer flachen Viersektoren-Zelle unter „trapped ion“-Bedingungen durchgeführt [T. B. *McMahon*, J. L. *Beauchamp*, Rev. Sci. Instrum. 43, 509 (1972)]. Die dissoziative Ionisierung der Bromide erfolgte mit einem 2.5msec-Puls von 20eV-Elektronen. Alle Verbindungen wurden über ein duales Einlaßsystem zugeführt.
- [5] Die Daten in [3a] ergeben für (3)/(6) einen Unterschied von  $10 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Es wird dort allerdings betont, daß der Wert für (6) mit großer Unsicherheit behaftet ist. Aus unseren Messungen läßt sich unter Verwendung literaturbekannter Daten die Bildungsenthalpie von (6) zu  $\Delta H_f^\circ$ , (6) =  $159 \pm 3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  bestimmen. Dieser Wert stimmt vorzüglich mit Ergebnissen überein, die mit anderen Methoden erzielt wurden, z. B.  $160.7$  [6a] oder  $160 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  [6b].
- [6] a) J. *Allison*, D. P. *Ridge*, J. Am. Chem. Soc. 101, 4998 (1979); b) R. C. *Fort*, Jr. in G. A. *Olah*, P. v. R. *Schleyer*: Carbonium Ions. Vol. IV. Wiley, New York 1973.
- [7] Diese Vermutung wurde schon früher geäußert: P. *Vogel*, M. *Saunders*, W. *Thielicke*, P. v. R. *Schleyer*, Tetrahedron Lett. 1971, 1429. Anmerkung bei der Korrektur (19. 11. 79): Aus kürzlich publizierten STO-3G-Rechnungen [D. E. *Sunko*, S. *Hiršl-Starčević*, S. K. *Pollack*, W. I. *Hehre*, J. Am. Chem. Soc. 101, 6163 (1979)] geht hervor, daß (6) nur um  $4.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  stabiler ist als (3). Der Stabilitätsunterschied (5)/(6) soll allerdings nach diesen Rechnungen [M. *Kausch*, P. v. R. *Schleyer*, persönliche Mitteilung vom 9. 11. 79]  $11.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  betragen.
- [8] C. *Wesdemiotis*, M. *Schilling*, H. *Schwarz*, Angew. Chem. 91, 1017 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 12 (1979).
- [9] H. C. *Brown* (mit Kommentaren von P. v. R. *Schleyer*): The Non-Classical Ion Problem. Plenum Press, New York 1978.

## Adamanten in der Gasphase<sup>[\*\*]</sup>

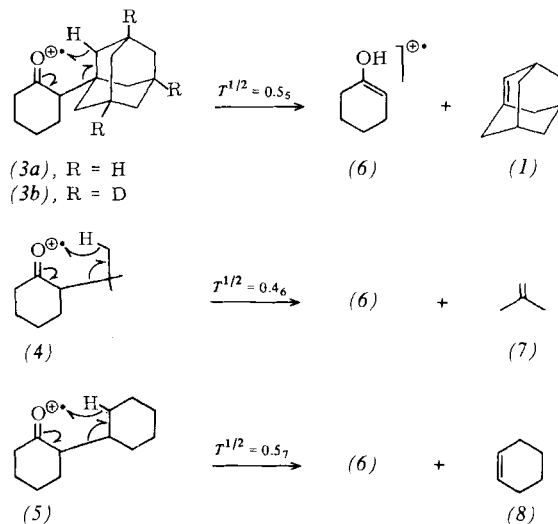
Von *Helmuth Schwarz*, *Manfred T. Reetz*, *Wilhelm F. Maier*, *Chrysostomos Wesdemiotis*, *Ioannis Chatziiosifidis* und *Marieta Schilling*<sup>[\*]</sup>

Unter den Brückenkopf-Olefinen<sup>[1]</sup> nimmt Adamanten (1) eine Sonderstellung ein. Die intermediäre Existenz von (1) konnte bisher allerdings nur indirekt über Abfangexperimente [wie Cycloaddition zu (2)] bewiesen werden<sup>[2]</sup>. Bei Durchführung der Reaktionen in kondensierter Phase ergaben sich jedoch Widersprüche bezüglich Existenz und Eigenschaften von (1)<sup>[2]</sup>.



Wir berichten hier über ein simples Experiment, bei dem Adamanten (1) unter Hochvakuumbedingungen ( $p \approx 10^{-6}$  Torr) durch einen eindeutigen, unimolekularen Zerfall von Radikalkationen direkt als neutrales Molekül entsteht.

Ionisiert man 2-(1-Adamantyl)cyclohexanon (3)<sup>[3]</sup> oder die Ketone (4) und (5) durch Elektronenstoß (15 eV, 70 eV), dann zerfallen die Radikalkationen u. a. über eine McLafferty-Umlagerung<sup>[4]</sup> (Schema 1). Eine Linienform-Analyse der Zerfälle metastabiler Ionen (Lebensdauer  $t \approx 10^{-5}$  s; minimale Überschußenergie in  $M^{+*}$ ) ergibt, daß 1) die Linienprofile für die drei Zerfallsprozesse identisch sind (Gauss-Form) und 2) die beim unimolekularen Zerfall freigesetzte Translationsenergie,  $T$ , innerhalb der Fehlergrenzen praktisch gleich ist ( $T^{1/2}$ -Werte in Schema 1).



Schema 1. Olefin-Eliminierung aus (3)-(5) ( $T^{1/2}$ -Werte in  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Angesichts der Tatsache, daß 1) die  $T$ -Daten eine sehr empfindliche Sonde für die Analyse von Reaktionsmechanismen sind und in Abhängigkeit vom jeweiligen Reaktionstyp um bis zu vier Zehnerpotenzen variieren können<sup>[5]</sup> und

[\*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dipl.-Chem. C. Wesdemiotis, cand. chem. M. Schilling

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Prof. Dr. M. T. Reetz, Dr. W. F. Maier, Dipl.-Chem. I. Chatziiosifidis  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Prof. Dr. H. Vorbrüggen, Schering AG Berlin, danken wir für Chemikalien.