

freigesetzte kinetische Energie, $T^{1/2}$, und auch die Linienform der Übergangssignale^[6] 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 $(4) \rightarrow [4a]$ 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 σ -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 dissoziert oder aber das Kation bei unspezifischer H-Eliminierung nachträglich zu (1) isomerisiert. Die zuletzt genannte Möglichkeit kann ausgeschlossen werden, da aus dem tetradeuterierten Adamantan $(5b)$ ausschließlich Deuterium eliminiert wird. Das trideuterierte $(5c)$ 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]

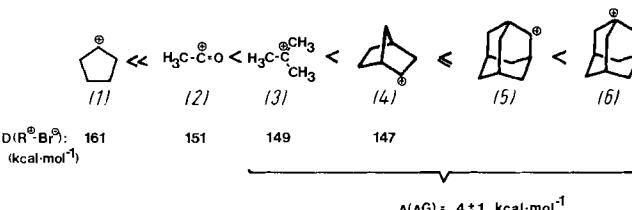
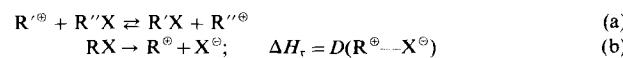
- [1] a) P. v. R. Schleyer, Angew. Chem. 81, 539 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 529 (1969); b) P. v. R. Schleyer, L. K. M. Lam, D. J. Raber, J. L. Fry, M. A. McKervey, J. R. Afford, B. D. Cuddy, V. G. Keizer, H. W. Geluk, J. L. M. A. Schlatmann, J. Am. Chem. Soc. 92, 5246 (1970); c) D. M. Brouwer, 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^[**]

Von Raymond Houriet und Helmut Schwarz^[*]

Die relative Stabilität von Carbokationen R^\oplus in der Gasphase läßt sich durch Ionencyclotronresonanz(ICR)-Spektroskopie^[1] 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, $D(R^\oplus - X^\ominus)$, die als Maß für die relative Stabilität von R^\oplus angesehen wird^[2, 3] und durch Gl. (b) definiert ist, kann aus der Gleichgewichtskonstante der Reaktion (a) berechnet werden^[3].



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

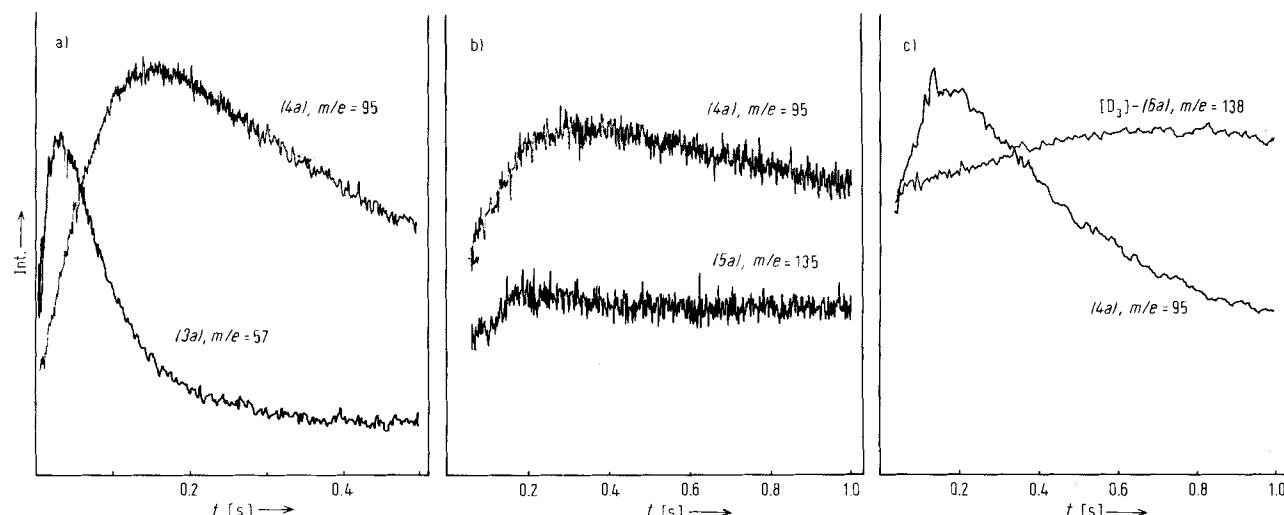


Abb. 1. Ionenintensitäten als Funktion der Zeit in binären Mischungen von a) *exo*-2-Norbornylbromid ($4a$) (2.3×10^{-6} Torr) und *tert*-Butylbromid ($3a$) (8×10^{-6} Torr), b) ($4a$) und 2-Adamantylbromid ($5a$) (1:1-Mischung, 5.5×10^{-6} Torr) und c) ($4a$) und $[D_3]-/6a$ (1:1-Mischung, 7.2×10^{-6} Torr).

- C. U. Pittman, Jr., ibid. 87, 3997 (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. Levensen, 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. Levensen: 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

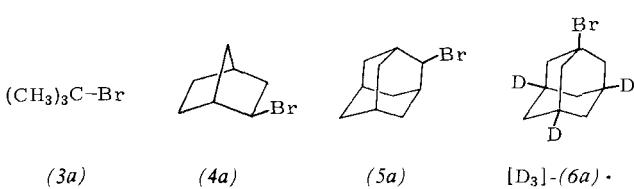
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

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. Gähmann, Lausanne, für seine Gastfreundschaft.

Wir haben den Bromid-Transfer zwischen den Kationen (1)-(6) untersucht (Abb. 1^[4]) 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. [3b] angegebenen überein.



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^[5]. Dies bedeutet, daß (6) bezüglich seiner Stabilität als *normales* tertiäres Carbokation angesehen werden muß^[7] 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^[8]. Der für klassische sek./tert. Kationen zu erwartende Stabilitätsunterschied von ca. $16 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[2] ist nicht vorhanden; (5) und (6) unterscheiden sich höchstens um $4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$! Die Analogie zum wohlbekannten, kontrovers diskutierten^[9] System 2-Norbornyl-/2-Methyl-2-norbornylkation kann nicht übersehen werden.

Adamanten in der Gasphase^[]**

Von *Helmut Schwarz, Manfred T. Reetz, Wilhelm F. Maier, Chrysostomos Wesdemiotis, Ioannis Chatziosifidis und Maria Schilling*^[*]

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

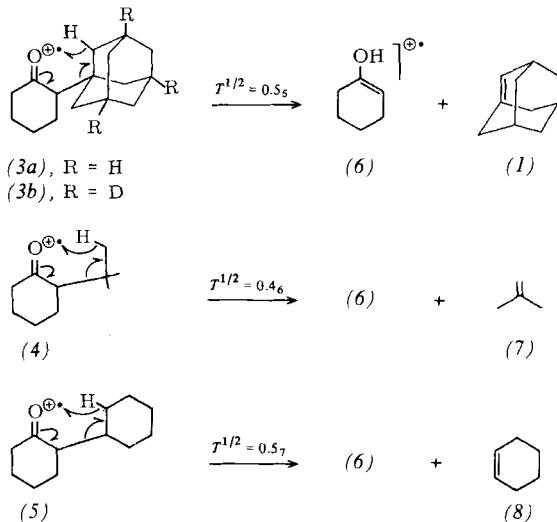


Wir berichten hier über ein simples Experiment, bei dem Adamanten (1) unter Hochvakuumbedingungen ($p \approx 10^{-6}$ Torr) durch einen eindeutigen, unimolekularen Zerfall von Radikalkationen direkt als neutrales Molekül entsteht.

Ionisiert man 2-(1-Adamantyl)cyclohexanon (3)^[3] oder die Ketone (4) und (5) durch Elektronenstoß (15 eV, 70 eV), dann zerfallen die Radikalkationen u. a. über eine McLafferty-Umlagerung^[4] (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).

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, 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 vermesssen (teilweise unter den Bedingungen der Doppelresonanz). In Abb. 1 ist der Br⁺-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 kcal·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 ΔH_f° , (6) = 159 ± 3 kcal·mol⁻¹ bestimmen. Dieser Wert stimmt vorzüglich mit Ergebnissen überein, die mit anderen Methoden erzielt wurden, z. B. 160.7 [6a] oder 160 kcal·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 kcal·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 kcal·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.



Schema 1. Olefin-Eliminierung aus (3)-(5) ($T^{1/2}$ -Werte in kcal·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^[5] 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. Chatziosifidis
 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.