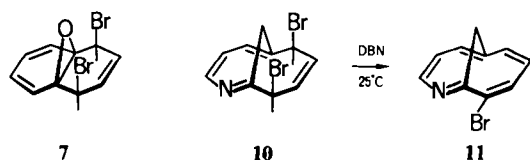


Der 2 zugrunde liegende Kohlenwasserstoff reagiert im Gegensatz zu 1 sehr leicht mit Dienophilen, wobei vom Norcaradien-Valenztautomer abgeleitete Addukte entstehen<sup>[3]</sup>. In Parallele hierzu konnte 2 bei  $-30^{\circ}\text{C}$  (in Chloroform) mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTAD) als Diels-Alder-Addukt 4 mit Cyclopropanstruktur abgefangen werden. Wie die Röntgen-Strukturanalyse von 4 ergab, sind die Bromatome *syn*-ständig zum Cyclopropanring angeordnet. Damit ist erwiesen, daß die Addition von Brom an 1 von der Seite der  $\text{CH}_2$ -Brücke her erfolgt, obwohl man aus sterischen Gründen einen Angriff aus entgegengesetzter Richtung vermutet hätte.

1 bildet bei  $-60^{\circ}\text{C}$  (in Chloroform) unter erneuter *cis*-1,4-Addition von Brom ein Tetrabromaddukt, bei dem es sich nach früheren  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen<sup>[1a]</sup> in Verbindung mit der Identifizierung des Dibromaddukts als 2 um das Tricyclo[4.4.1.0<sup>1,6</sup>]undeca-3,8-dien-Derivat 5 mit *syn-anti*-Konfiguration der beiden Paare *cis*-1,4-ständiger Bromatome bezüglich des Cyclopropanrings handeln muß. Diese Zuordnung wurde durch Röntgen-Strukturanalyse bestätigt.

Die von Effenberger et al.<sup>[2]</sup> berichtete Isolierung eines 5 analogen Dibromdichloraddukts bei der Tieftemperatur-Bromierung von 1 in Gegenwart von Benzyltriethylammoniumchlorid ist als Beweis dafür anzusehen, daß 2 und 5 nicht durch synchrone Bromaddition, sondern jeweils über eine  $\sigma$ -Komplex-Zwischenstufe gebildet werden.



Die gleiche Stereochemie der Bromierung wie bei 1 konnte auch bei 1,6-Oxido[10]annulen nachgewiesen werden. Eine Röntgen-Strukturanalyse des isolierbaren Dibromids 7<sup>[1a]</sup> ergab nunmehr die *syn*-Konfiguration der Bromatome bezüglich des Epoxidrings. Für das Tetrabromaddukt<sup>[1a]</sup> legt ein Vergleich des NMR-Spektrums mit dem von 5 eine analoge Struktur nahe.

Ein *syn*-Angriff von Brom ist für 1,6-überbrückte [10]Annulene offenbar typisch, denn die Bromierung von 2,7-Methanoaza[10]annulen<sup>[4a]</sup> bei  $-75^{\circ}\text{C}$  (in Dichlormethan) führt zu dem 2 und 7 in der Anordnung der Bromatome entsprechenden labilen Dibromaddukt 10, das beim Stehenlassen oder zweckmäßiger mit Diazabicyclononen (DBN) in Tetrahydrofuran unter regioselektiver Dehydrohalogenierung 3-Brom-2,7-methanoaza[10]annulen 11<sup>[4b]</sup> bildet. Von 10, das sich nicht als Diels-Alder-Addukt abfangen ließ, konnte trotz der Instabilität eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt werden<sup>[4c]</sup>.

Die Stereochemie der Bromierung 1  $\rightarrow$  2 wird in der folgenden Mitteilung MO-theoretisch interpretiert<sup>[5]</sup>.

Eingegangen am 5. August 1982 [Z 124]  
Das vollständige Manuskript dieser Zeitschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1927–1933

- [1] a) E. Vogel, W. A. Böll, M. Biskup, *Tetrahedron Lett.* 1966, 1569; b) E. Vogel in: *Aromaticity*, *Chem. Soc. Spec. Publ.* 21 (1967) 113; c) *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 1015.  
[2] F. Effenberger, H. Klenk, *Chem. Ber.* 109 (1976) 769; F. Effenberger, H. Klenk, W. D. Stohrer, *ibid.* 109 (1976) 777; M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher, C. C. Thompson, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 1349.  
[3] P. Ashkenazi, D. Ginsburg, E. Vogel, *Tetrahedron* 33 (1977) 1169.  
[4] a) M. Schäfer-Ridder, A. Wagner, M. Schwaborn, H. Schreiner, E. Devrout, E. Vogel, *Angew. Chem.* 90 (1978) 894; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 853; b) nach Versuchen mit M. Schwaborn; zur Röntgen-Strukturanalyse von 11 siehe R. Destro, M. Simonetta, E. Vogel, *J. Am.*

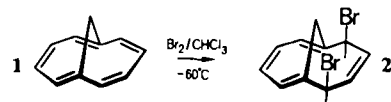
*Chem. Soc.* 103 (1981) 2863; c) E. Vogel, T. Kinkel, J. Lex, unveröffentlicht.

[5] R. Gleiter, M. C. Böhm, E. Vogel, *Angew. Chem.* 94 (1982) 925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 12.

## MO-Modell zur Stereochemie der Bromierung von 1,6-Methano[10]annulen\*\*

Von Rolf Gleiter\*, Michael C. Böhm und Emanuel Vogel

Bei niedriger Temperatur addiert sich Brom an 1,6-Methano[10]annulen 1 *syn* zur  $\text{CH}_2$ -Brücke<sup>[1]</sup>, wobei das labile Dibromid 2 entsteht.



Dieser aus sterischen Gründen überraschende Befund läßt sich durch  $\pi/\sigma$ -Wechselwirkung erklären, wie dies bei ähnlichen  $\pi/\sigma$ -nicht-orthogonalen Systemen diskutiert wurde<sup>[2]</sup>. Semiempirische MO-Rechnungen an 1 mit einem modifizierten INDO-Verfahren<sup>[3]</sup> sagen eine starke  $\sigma/\pi$ -Wechselwirkung voraus. Eine quantitative Analyse<sup>[4]</sup> ergibt eine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen zwei hochliegenden  $\pi$ -Orbitalen des Perimeters und je zwei präkanonischen  $\sigma$ -Orbitalen (PCMOs) (Fig. 1). Die resultierenden kanonischen  $\pi$ -Orbitale (CMOs) 7a<sub>2</sub> und 9b<sub>2</sub><sup>[5]</sup> sind ebenfalls in Figur 1 dargestellt. Die  $\pi/\sigma$ -Wechselwirkung bewirkt eine Rotation der  $p_\pi$ -Atomorbitale an den Zentren C(2)/C(5) bzw. C(7)/C(10).

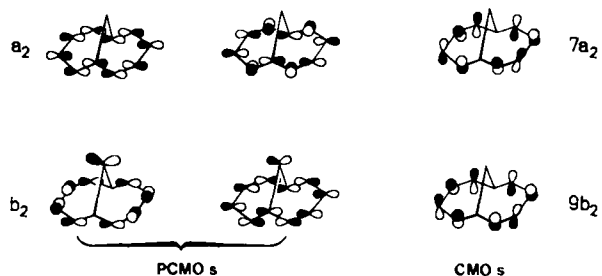


Fig. 1. Schematische Darstellung der wichtigsten präkanonischen  $\sigma$ -MOs von 1, die mit den  $\pi$ -Orbitalen wechselwirken (links), sowie die resultierenden kanonischen  $\pi$ -Orbitale 7a<sub>2</sub> und 9b<sub>2</sub> (rechts).

Unter der Annahme, daß sich ein Brommolekül dem Annulen 1 parallel (3a) oder senkrecht (3b) zur Perimeter-ebene nähert, ist die antibindende Wechselwirkung zwi-



schen den besetzten Niveaus des Halogens [im Falle von 3a  $\pi$  und  $\pi^*$ , im Falle von 3b  $\pi^*$  und  $\sigma$ ] und 9b<sub>2</sub> sowie 7a<sub>2</sub> bei *syn*-Addition kleiner als bei *anti*-Addition. In Figur 2

[\*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dr. M. C. Böhm  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg  
Prof. Dr. E. Vogel  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft Ludwigshafen unterstützt.

ist dies für die Annäherung parallel zur Perimerebene (3a) gezeigt. Die Hauptursache für den oben genannten Unterschied ist die geringere Überlappung<sup>[2b]</sup> der  $\pi$ -Atomorbitale an den Zentren C(2)/C(5) oder C(7)/C(10) von 1 und der entsprechenden Orbitale des Broms bei der *syn*-Addition im Vergleich zur *anti*-Addition. – Die in Figur 1 demonstrierte Rotation der CMOs findet man auch im Norcaradien-Valenztautomer von 1.

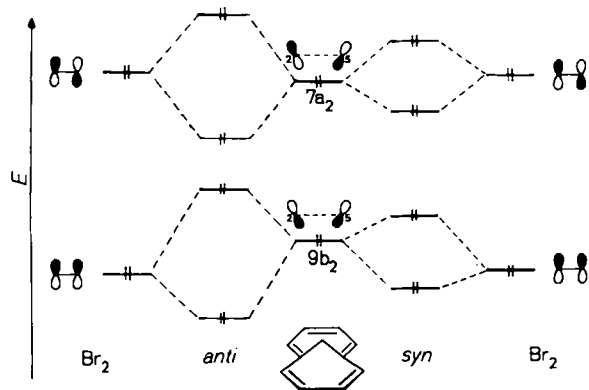


Fig. 2. Qualitatives Wechselwirkungsdiagramm zwischen den höchsten besetzten Molekülorbitalen von  $\text{Br}_2$  und den CMOs von 1 ( $7a_2$  und  $9b_2$ ) für *anti*- (links) und *syn*-Addition (rechts) unter der Annahme, daß sich  $\text{Br}_2$  parallel zur Perimerebene von 1 annähert (siehe 3a).

Eingegangen am 5. August 1982 [Z 125]

CAS-Registry-Nummern:  
1: 2443-46-1.

- [1] Th. Scholl, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* 94 (1982) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 12.  
[2] a) S. Inagaki, H. Fujimoto, K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4054; b) L. A. Paquette, L. W. Hertel, R. Gleiter, M. C. Böhm, *ibid.* 100 (1978) 6510; M. C. Böhm, R. V. C. Carr, R. Gleiter, L. A. Paquette, *ibid.* 102 (1980) 7218; L. A. Paquette, F. Bellamy, M. C. Böhm, R. Gleiter, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4913; c) K. Takahashi, K. Takase, T. Kagawa, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1186; L. A. Paquette, P. Charumilind, *ibid.* 104 (1982) 3749.  
[3] M. C. Böhm, R. Gleiter, *Theor. Chim. Acta* 59 (1981) 127.  
[4] E. Heilbronner, A. Schmelzer, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 936.  
[5] Der berechnete  $\sigma$ -Anteil bei beiden Orbitalen beträgt 10% ( $7a_2$ ) bzw. 30% ( $9b_2$ ).

## Synthese speziell substituierter 1-Azaadamantane

Von Nikolaus Risch\* und Wolfgang Saak

1-Azaadamantane<sup>[1]</sup> und deren Folgeprodukte bestehen durch eine Vielzahl an wissenschaftlichen und zum Teil verblüffenden chemischen und spektroskopischen Eigenschaften<sup>[2]</sup>. Wir fanden einen Syntheseweg, der erstmals einen einfachen Zugang zu Methyl-5,7-dialkyl-4,6-dioxo-1-azaadamantan-3-carboxylaten 1 eröffnet (Tabelle 1), den ersten 1-Azaadamantanen mit vollständig Organo-substituierten Brückenkopf-C-Atomen. Die Schlüsselreaktion entspricht formal einer dreifachen Mannich-Reaktion.

Michael-Addition und anschließende intramolekulare Claisen-Kondensation führen ausgehend von relativ leicht erhältlichen Edukten 2 und Dimethylmalonat zu den unseres Wissens zum größten Teil neuen Sechsring-Derivaten 3. Ein Hauptmerkmal von 3 sind die vielfältigen Möglichkeiten zur Bildung von Tautomeren und Stereoisomeren.

[\*] Dr. N. Risch, W. Saak  
Fakultät für Chemie der Universität  
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

Wir fanden, daß bei längerem Erhitzen von 3 mit 1,3,5,7-Tetraazaadamantan (Hexamethylentetramin) in

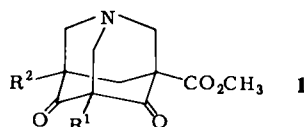
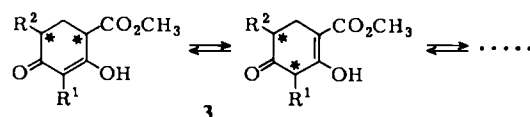
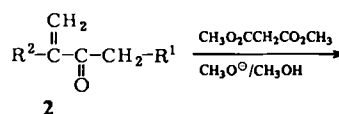


Tabelle 1. Beispiele für Verbindungen 1 [a].

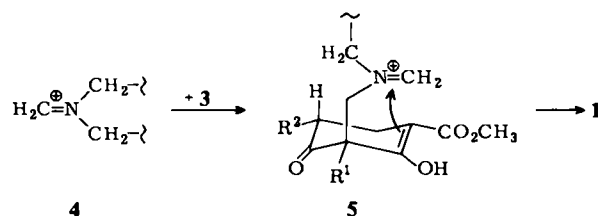
| 1 | $\text{R}^1$  | $\text{R}^2$                       | Fp [°C] | Ausb. [%] |
|---|---------------|------------------------------------|---------|-----------|
| a | $\text{CH}_3$ | $\text{CH}_3$                      | 226     | 81        |
| b | $\text{CH}_3$ | $\text{C}_2\text{H}_5$             | 156     | 77        |
| c | $\text{CH}_3$ | $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$        | 107     | 68        |
| d | $\text{CH}_3$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$ | 192     | 70        |

[a] Spektroskopische Charakterisierung von 1a als Beispiel:  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.10$  (s, 3 H), 1.18 (s, 3 H), 2.11 (AB, 2 H), 3.08–3.66 (m, 6 H), 3.80 (s, 3 H); IR (KBr):  $\nu = 1739, 1723, 1692, 1269 \text{ cm}^{-1}$ .

Methanol/Dichlormethan unter Rückfluß in guten Ausbeuten die 1-Azaadamantan-Derivate 1 als einheitliche Produkte entstehen. Sie werden nach Abziehen des Dichlormethans im Vakuum und Abkühlen ohne weiteres Aufarbeiten kristallin erhalten. Die Struktur ist durch chemische und spektroskopische Befunde gesichert<sup>[2]</sup>.



Wir vermuten, daß das Tetraazaadamantangerüst im Gleichgewicht zu reaktiven Zwischenstufen vom Typ 4 geöffnet wird, die die Mannich-artige Reaktion einleiten und ein Zwischenprodukt 5 bilden, das analog weiterreagieren kann. Diese Formulierung erklärt auch die Beobachtung, daß aus jedem der Isomere 3 einheitliches 1 entsteht.



Die Verbindungen 1 interessieren unter anderem als Bestandteile asymmetrischer Katalysatoren sowie als Modelle für Reaktionen an fixierten, sterisch gehinderten Systemen und für Solvolysereaktionen<sup>[3]</sup>.

Eingegangen am 28. September 1981,  
in veränderter Fassung am 5. Oktober 1982 [Z 199]

- [1] H. Stetter, *Angew. Chem.* 74 (1962) 361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1 (1962) 286.  
[2] N. Risch, noch unveröffentlicht.  
[3] C. A. Grob, M. Bolleter, W. Kunz, *Angew. Chem.* 92 (1980) 734; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 708.