

ist dies für die Annäherung parallel zur Perimeterebene (3a) gezeigt. Die Hauptursache für den oben genannten Unterschied ist die geringere Überlappung^[2b] der π -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.

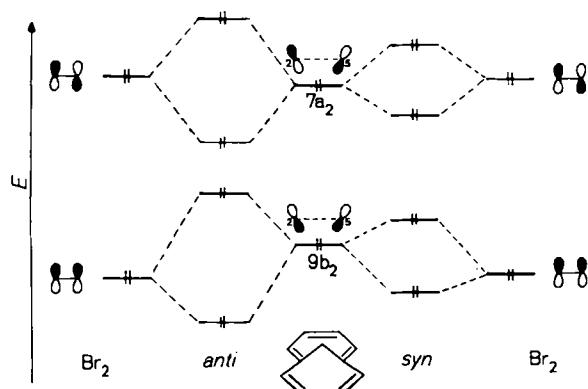


Fig. 2. Qualitatives Wechselwirkungsdiagramm zwischen den höchsten besetzten Molekülorbitalen von Br₂ und den CMOs von 1 (7a₂ und 9b₂) für *anti*- (links) und *syn*-Addition (rechts) unter der Annahme, daß sich Br₂ parallel zur Perimeterebene von 1 annähert (siehe 3a).

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 σ -Anteil bei beiden Orbitalen beträgt 10% (7a₂) bzw. 30% (9b₂).

Synthese speziell substituierter 1-Azaadamantane

Von Nikolaus Risch* und Wolfgang Saak

1-Azaadamantane^[1] und deren Folgeprodukte bestechen durch eine Vielzahl an wissenschaftlichen und zum Teil verblüffenden chemischen und spektroskopischen Eigenschaften^[2]. 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-Azaadamantananen 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

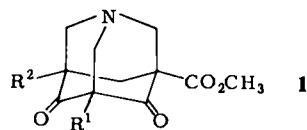
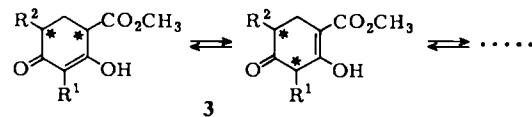
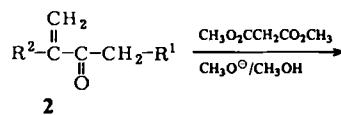


Tabelle 1. Beispiele für Verbindungen 1 [a].

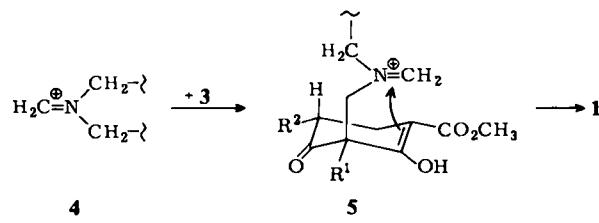
1	R ¹	R ²	Fp [°C]	Ausb. [%]
a	CH ₃	CH ₃	226	81
b	CH ₃	C ₂ H ₅	156	77
c	CH ₃	n-C ₈ H ₁₇	107	68
d	CH ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂	192	70

[a] Spektroskopische Charakterisierung von 1a als Beispiel: ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 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): ν = 1739, 1723, 1692, 1269 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^[2].



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 Isomeren 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^[3].

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. Bolte, W. Kunz, *Angew. Chem.* 92 (1980) 734; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 708.