

HERMANN STETTER und PETER GOEBEL

Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur, XXVI¹⁾

Ein Beitrag zur Frage der Reaktivität
von Brückenkopf-Carboniumionen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen
(Eingegangen am 8. August 1962)

Durch Ringerweiterung nach DEMJANOW wurde, ausgehend von 1-Aminomethyl-adamantan, 3-Hydroxy-tricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecan hergestellt. Die SolvolySENkonstanten der hieraus erhaltenen 3-Halogen-tricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecane wurden gemessen und mit denen der entsprechenden 1-Halogen-adamantane verglichen. Dabei wurde bei den erstenen eine um ca. 400 mal größere Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Die Bedeutung dieses Befundes für die Theorie der Reaktivität von Verbindungen mit Halogen an Brückenkopf-Atomen wird diskutiert.

Beim Vergleich der SolvolySENkonstanten von 1-Brom-bicyclo[2.2.2]octan und 1-Brom-adamantan wurde gefunden, daß 1-Brom-adamantan fast eintausendmal schneller solvolyisiert als 1-Brom-bicyclo[2.2.2]octan²⁾. Dieser Befund ist überraschend, da beide Ringsysteme starr und frei von Baeyer-Spannung sind. Die Ausbildung des planaren Carboniumions am Brückenkohlenstoffatom bedingt in beiden Fällen eine starke Deformation des Ringsystems.

Als Erklärung für den großen Unterschied in den SolvolySENkonstanten der beiden Halogenverbindungen diskutierte U. SCHÖLLKOPF³⁾ eine größere Flexibilität des Adamantan-Ringsystems, da gegenüber dem Bicyclo[2.2.2]octan-Ringsystem die Zahl der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, auf welche sich die Deformation übertragen kann, erhöht ist. P. v. R. SCHLEYER und R. D. NICHOLAS²⁾ sehen den Grund für den großen Reaktivitätsunterschied der beiden Halogenverbindungen darin, daß das Bicyclo[2.2.2]octan-Ringsystem eine konformativ Spannung aufweist, während Adamantan völlig frei von Baeyer- und Pitzer-Spannung ist. Die im Ringsystem vorhandene konformativ Spannung soll der Ausbildung des Carboniumions einen größeren Widerstand entgegensetzen, als das beim Adamantan der Fall ist.

Wir haben in dieser Arbeit versucht, einen experimentellen Beitrag zur Klärung dieser Frage zu leisten. Dabei lag folgender Gedankengang zugrunde. Fügt man in das Ringsystem des Adamantans ein weiteres Ring-Kohlenstoffatom ein, so gelangt man zum Ringsystem des Tricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecans (XI). Durch die erhöhte Anzahl der Ringatome weist dieses Ringsystem einerseits eine noch höhere Flexibilität auf als Adamantan, andererseits ist es nicht frei von konformativer Spannung. Der Vergleich der SolvolySENkonstanten von 3-Brom-tricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecan (X) mit

¹⁾ XXV. Mitteil.: H. STETTER, H. HELD und J. MAYER, Liebigs Ann. Chem. 658, 151 [1962].

²⁾ P. v. R. SCHLEYER und R. D. NICHOLAS, J. Amer. chem. Soc. 83, 2700 [1961]; ^{2a)} H. STETTER, J. MAYER, M. SCHWARZ und C. WULFF, Chem. Ber. 93, 226 [1960].

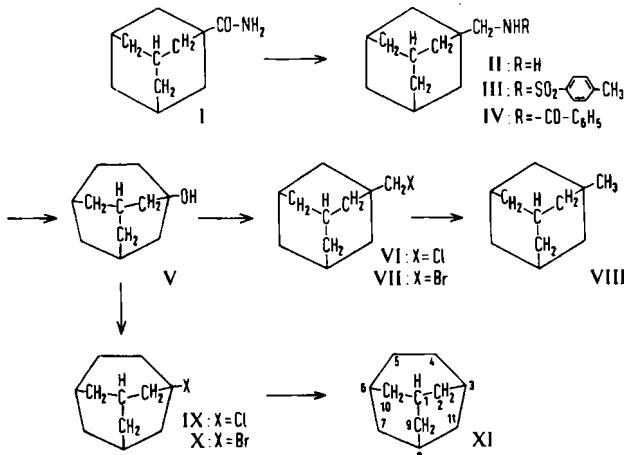
³⁾ Angew. Chem. 72, 147 [1960].

1-Brom-adamantan sollte somit wichtige Hinweise auf den Zusammenhang von Stabilität und Stereochemie von Brückenkopf-Carboniumionen geben.

Ein Übergang vom Ringsystem des Adamantans zu demjenigen des Tricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecans wurde von uns früher bei der Anwendung der Carbonsäure-synthese nach KOCH und HAAF auf 1-Hydroxymethyl-adamantan beobachtet⁴⁾. In dieser Arbeit wählten wir für die Herstellung des Ringsystems die Methode der Ringerweiterung nach DEMJANOW.

Adamantan-carbonsäure-(1)-amid (I) wurde durch Reduktion mit Lithiummalanat in 1-Aminomethyl-adamantan (II) übergeführt, das durch die Derivate III und IV charakterisiert wurde. Die Diazotierung von II lieferte in ausgezeichneten Ausbeuten als einziges Reaktionsprodukt 3-Hydroxy-tricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecan (V). Bildung des bekannten 1-Hydroxymethyl-adamantans konnten wir dabei nicht beobachten.

Beim Versuch, die Hydroxylgruppe in V gegen Halogen auszutauschen, wurde je nach den Versuchsbedingungen ein Austausch mit und ohne Umlagerung beobachtet. Die Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff in Eisessig auf V bei 150° ergab unter Umlagerung ausschließlich 1-Chlormethyl- (VI) und 1-Brommethyl-adamantan (VII)^{4a)}. Die beiden Halogenverbindungen charakterisierten wir durch reduktive Entfernung des Halogens mittels katalytisch angeregten Wasserstoffs, wobei das bekannte 1-Methyl-adamantan (VIII) erhalten wurde. Thionylchlorid bzw. Thionylbromid überführten V dagegen ohne Umlagerung in 3-Chlor- (IX) bzw. 3-Brom-tricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecan (X). X entstand auch mit Bromwasserstoff/Eisessig bei Raumtemperatur. Aus IX und X entstand durch katalytische Hydrierung Tricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecan (XI), das in seinen physikalischen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit Adamantan aufweist.



Die Solvolyesenkonstanten von IX und X wurden in 80-proz. Äthanol bei 25° gemessen, diejenige von IX außerdem bei 50°. Die Tab. enthält die Werte im Vergleich

⁴⁾ H. STETTER, M. SCHWARZ und A. HIRSCHHORN, Chem. Ber. 92, 1629 [1959].

^{4a)} Die Frage, ob in diesem Falle ein nicht klassisches Carboniumion als Zwischenstufe vorliegt, soll noch geprüft werden.

mit den unter den gleichen Bedingungen gemessenen Konstanten für die tert.-Butylhalogenide und die 1-Halogen-adamantane.

SolvolySENkonstanten von Brückenkopf-Halogenverbindungen des Adamantantyps
sowie von tert.-Butylhalogeniden zum Vergleich

	k_1 bei 25°	k_1 bei 50°
tert.-Butylbromid	$3.58 \cdot 10^{-4}$ 5)	
1-Brom-adamantan	$4.38 \cdot 10^{-7}$ 2)	
3-Brom-tricyclo[4.3.1.1 ^{3,8}]- undecan (X)	$1.64 \cdot 10^{-4}$	
tert.-Butylchlorid	$9.24 \cdot 10^{-6}$ 6)	
1-Chlor-adamantan	$7.59 \cdot 10^{-9}$ 2)	
3-Chlor-tricyclo[4.3.1.1 ^{3,8}]- undecan (IX)	$3.45 \cdot 10^{-6}$	$6.62 \cdot 10^{-5}$

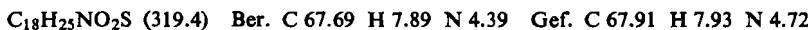
Diese Befunde machen es wahrscheinlich, daß für den starken Anstieg der Reaktivität der Brückenkopf-Halogenverbindungen in der Reihe vom Bicyclo[2.2.2]octan über Adamantan zum Tricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecan die durch die wachsende Zahl der Kohlenstoffbindungen erhöhte Deformierbarkeit dieser an sich starren Ringsysteme verantwortlich ist.

Wir danken der RUHRCHEMIE AG, Oberhausen-Holten, für das in großzügiger Weise zur Verfügung gestellte Tetrahydropyrocyclopentadien. Ein weiterer Dank gilt dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, für die gewährten Sachmittel.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1-Aminomethyl-adamantan (II): In einem Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Rückflußkühler und dem früher⁷⁾ beschriebenen Dosiergerät, wird eine Suspension von 21 g Lithiumalanat in 600 ccm absol. Tetrahydrofuran zum Sieden erhitzt. Unter Rühren gibt man aus dem Dosiergerät innerhalb von 3 Stdn. 40 g I^{2a)} zu und erhitzt nach beendeter Zugabe noch 70 Stdn. unter Rühren und Rückfluß. Nach dem Erkalten zersetzt man vorsichtig mit der ber. Menge Wasser. Der Hydroxyd-Niederschlag wird heiß abgesaugt und dreimal mit je 100 ccm heißem Tetrahydrofuran ausgewaschen. Nach dem Einengen der vereinigten Filtrate fraktioniert man den öligen Rückstand i. Vak. Ausb. 30.3—33.9 g (82—92% d. Th.). Sdp.₃ 83—85°.

1-Tosyl-aminomethyl-adamantan (III): 1.9 g II werden in verd. Natronlauge aufgeschlämmt, mit 2.3 g *p*-Toluolsulfonylchlorid in 30 ccm Äther überschichtet und ca. 2 Stdn. gerührt. Nach dem Abdunsten des Äthers säuert man mit Salzsäure an, saugt die Kristalle ab und wäscht mit Wasser nach. Ausb. quantitativ, Schmp. 134—135° (aus Äthanol).



1-Benzaminomethyl-adamantan (IV): 1.0 g II, gelöst in 20 ccm Äther, wird mit 10 ccm verd. Natronlauge unterschichtet und unter Rühren tropfenweise mit 1 ccm Benzoylchlorid versetzt. Nach 3 stdg. Reaktionszeit trennt man die Phasen und kristallisiert den nach dem Abdestillieren des Äthers bleibenden Rückstand aus Wasser/Äthanol um. Ausb. 1.5 g (82% d. Th.), Schmp. 142—142.5°.



⁵⁾ A. FAINBERG und S. WINSTEIN, J. Amer. chem. Soc. 79, 1602 [1957].

⁶⁾ E. GRUNWALD und S. WINSTEIN, J. Amer. chem. Soc. 70, 846 [1948].

⁷⁾ H. STETTER und C. WULFF, Chem. Ber. 93, 1366 [1960].

3-Hydroxy-tricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecan (V): 10.0 g *II* werden in einer Mischung aus 7 ccm Eisessig und 55 ccm Wasser gelöst. Unter Rühren läßt man innerhalb von 45 Min. eine Lösung von 5.5 g *Natriumnitrit* in 15 ccm Wasser zutropfen und erwärmt anschließend weitere 45 Min. auf dem Dampfbad. Nach dem Erkalten saugt man den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und sublimiert nach dem Trocknen bei 130—140° i. Vak. Aus Petroläther kommen 9.3 g (93% d. Th.) *V* mit Schmp. 274.5—275.5° (i. zugeschmolzenen Röhrchen).

$C_{11}H_{18}O$ (166.3) Ber. C 79.46 H 10.92 Gef. C 79.64 H 10.93

1-Chlormethyl-adamantan (VI): 3.0 g *V* werden mit 5 ccm Eisessig und 30 ccm konz. *Salzsäure* im Einschlußrohr 6 Stdn. auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten extrahiert man das Reaktionsgemisch mit Chloroform, wäscht den Extrakt mit Wasser und trocknet über Calciumchlorid. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels fraktioniert man den Rückstand i. Vak. Ausb. 2.9 g (85% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 3 85—86°, die erstarrt. Aus Methanol Schmp. 27°.

$C_{11}H_{17}Cl$ (184.7) Ber. C 71.52 H 9.27 Gef. C 71.71 H 9.21

1-Brommethyl-adamantan (VII): 5.4 g *V* und 20 ccm mit *Bromwasserstoff* gesättigter Eisessig werden im Einschlußrohr 6 Stdn. auf 140—150° erhitzt. Nach dem Erkalten gießt man in 200 ccm Wasser und schüttelt mehrmals mit Chloroform aus. Die Chloroformextrakte werden mit $NaHSO_3$ -Lösung, mit verd. $NaHCO_3$ -Lösung und darauf mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid destilliert man das Chloroform ab und kristallisiert den bräunlichen, festen Rückstand unter Zusatz von Tierkohle aus Methanol um. Ausb. 6.2 g (83% d. Th.), Schmp. 42—43°.

$C_{11}H_{17}Br$ (229.2) Ber. C 57.64 H 7.47 Gef. C 57.41 H 7.54

1-Methyl-adamantan (VIII): 1.5 g *VI* oder *VII*, 0.5 g *NaOH*, 50 ccm absol. Methanol und ca. 3 g *Raney-Nickel* werden bis zur beendeten *Wasserstoffaufnahme* (etwa 90% der ber. Menge) hydriert. Der Katalysator wird dann abfiltriert und mit Äther gewaschen. Aus dem Filtrat fällt man *VIII* durch Zugabe von Wasser. Darauf extrahiert man mit Äther, wäscht den Ätherextrakt mit Wasser, trocknet über Calciumchlorid und destilliert den Äther ab. Den krist. Rückstand sublimiert man dreimal bei 70—80° i. Vak. Ausb. 0.7 g (70% d. Th.), ausgehend von *VII*; Ausb. 0.75 g (63% d. Th.), ausgehend von *VI*. Schmp. 102°. Die Verbindung erweist sich in allen Eigenschaften als identisch mit einer früher⁴⁾ hergestellten Probe.

3-Chlor-tricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecan (IX): 7.0 g *V* werden vorsichtig mit 20 ccm reinstem *Thionylchlorid* versetzt und 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Überschüss. Thionylchlorids i. Vak. sublimiert man den festen Rückstand i. Vak. und kristallisiert aus Methanol/Wasser um. Ausb. 7.6 g (98% d. Th.), Schmp. 160—161° (i. zugeschmolzenen Röhrchen).

$C_{11}H_{17}Cl$ (184.7) Ber. C 71.52 H 9.27 Gef. C 71.44 H 9.37

3-Brom-tricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecan (X)

a) 5.0 g *V* werden in einem Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, in 20 ccm absol. Benzol suspendiert. Unter Eiskühlung läßt man eine Lösung von 3 g frisch dest. *Phosphortribromid* in 15 ccm absol. Benzol innerhalb von 30 Min. zutropfen. Anschließend röhrt man 30 Min. im Eisbad, 1 Stde. bei Raumtemp. und 2 Stdn. bei 40°. Nach dem Erkalten schüttelt man mit Eiswasser, trennt die Phasen und extrahiert die wässr. Schicht mehrfach mit Benzol. Die vereinigten Benzolextrakte werden mit $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 destilliert man das Lösungsmittel ab und sublimiert den festen Rückstand bei 110° i. Vak. Ausb. 6.1 g (88% d. Th.). Zur Analyse wurde aus Petroläther bei —20° umkristallisiert. Schmp. 124.5—125.5° (i. zugeschmolzenen Röhrchen).

$C_{11}H_{17}Br$ (229.2) Ber. C 57.64 H 7.47 Gef. C 57.55 H 7.67

b) In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden 5.0 g *V* in 25 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und nach Zugabe von 3.5 g Dimethylanilin auf 0° gekühlt. Unter Rühren läßt man 7 g *Thionylbromid*, gelöst in 10 ccm Schwefelkohlenstoff, innerhalb von 15 Min. zutropfen. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt und 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird wie unter a) aufgearbeitet. Ausb. 6.0 g (86% d. Th.).

c) Zu 4.0 g *V* gibt man 10 ccm mit *Bromwasserstoff* gesättigten Eisessig sowie 15 ccm Äther und läßt die Suspension 24 Stdn. bei Raumtemp. stehen. Die klare Lösung wird darauf auf Eis gegossen und vorsichtig mit verd. Natronlauge neutralisiert. Nach der Extraktion mit Äther werden die vereinigten Auszüge mit Wasser gewaschen, über NaSO_4 getrocknet und eingeeengt. Aufarbeitung wie oben liefert 4.8 g (88% d. Th.).

Tricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecan (XI): 3.4 g *IX* und 1 g NaOH werden in 50 ccm Methanol gelöst und unter Zusatz von ca. 3 g Raney-Nickel hydriert, bis die ber. Menge *Wasserstoff* aufgenommen ist. Man filtriert darauf vom Katalysator ab, wäscht mit Äther nach und dampft die vereinigten Filtrate ein. Der feste Rückstand wird i. Vak. bei 100° sublimiert und aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 2.2 g (80% d. Th.). Schmp. 258—259° (i. zugeschmolzenen Röhrchen).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}$ (150.3) Ber. C 87.92 H 12.08 Gef. C 88.09 H 11.98

Verwendet man *X* an Stelle von *IX*, so werden nur ca. 75% der ber. Wasserstoffmenge aufgenommen. Ausb. 84% d. Th.

Messung der SolvolySENkonstanten

Allgemeines: Die für die Messung verwandten Substanzen wurden analysenrein in trockene 100-ccm-Meßkörbchen eingewogen und bei 25.0 bzw. 50.0° mit 100.00 ccm 80-proz. Äthanol, das man sich durch Mischen von 80 ccm absol. Äthanol und 20 ccm bidestilliertem Wasser bereiten kann, aufgefüllt. Die Substanzen wurden durch kurzes Schütteln in Lösung gebracht und im Thermostaten bei 25.0 ± 0.05 bzw. 50.0 ± 0.10 ° aufbewahrt. Nach verschiedenen Zeiten wurden 5.00-ccm-Proben zur Titration entnommen. Die Hydrolyse wurde durch Einfließenlassen in 50 ccm absol. Äthanol bei -5° abgestoppt. Darauf titrierte man mit 0.02*n* NaOH, wobei der Endpunkt potentiometrisch bestimmt wurde. Als Meßkette diente eine Glaselektrode, kombiniert mit einer gesätt. Kalomelelektrode. Die Meßkette wurde mit Pufferlösungen vom pH 4.62, 5.00, 7.00 geeicht.

Solvolyse von 3-Brom-tricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecan (X) bei 25.0°: Die Zeit 0 für die Bestimmung wurde durch eine Probe festgelegt, die man dem Meßkolben nach einer kleinen Ausgleichzeit im Thermostaten entnahm. Das aus der Einwaage errechnete $[a]$ wird also wegen der bereits einsetzenden Solvolyse bis zu dieser Probeentnahme vermindert um die durch die Probe 0 festgelegte Menge an ccm und wird nun als $[a']$ bezeichnet. Ebenso wird $[x]$ zu $[x']$. Einwaage: 0.6877 g *X* in 100.00 ccm 80-proz. Äthanol. $[X'] = [a' - x']$.

$[a'] = 6.77$ ccm 0.02*n* NaOH, welche der in 5.00 ccm enthaltenden Menge an *X* zu der willkürlich durch die Probe 0 festgelegten Zeit 0 äquivalent sind.

$[x'] =$ Verbrauch an 0.02*n* NaOH in ccm, vermindert um den Verbrauch an ccm bei Probe 0.

Meßwerte und berechnete Werte von k_1

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>t</i> in Min.	10	21	31	42.5	52	63	76	91	118
[X]	6.14	5.52	4.98	4.45	4.00	3.58	3.17	2.80	2.17
$k_1 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$	1.63	1.62	1.65	1.64	1.69	1.69	1.66	1.62	1.61

Mittelwert: $k_1 = (1.64 \pm 0.01) \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$

Solvolyse von 3-Chlor-tricyclo[4.3.1.1³.8]undecan (IX) bei 25.0°: Einwaage: 0.7108 g in 100.00 ccm 80-proz. Äthanol. $[IX'] = [a' - x']$

$[a'] = 9.62$ ccm 0.02*n* NaOH, welche der in 5.00 ccm enthaltenen Menge IX äquivalent sind.
 $[x'] =$ Verbrauch an 0.02*n* NaOH.

Meßwerte und berechnete Werte von k_1

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<i>t</i> in Min.	580	1355	1500	1817	2030	2750	2930	3153	3335	4205	4426	4693	5677
[IX]	8.63	7.25	6.97	6.47	6.20	5.66	5.46	5.17	4.57	3.95	3.76	3.57	3.16
$k_1 \cdot 10^6$ sec ⁻¹	3.12	3.62	3.58	3.64	3.61	3.21	3.22	3.28	3.72	3.53	3.54	3.52	3.27

Mittelwert: $k_1 = (3.45 \pm 0.05) \cdot 10^{-6}$ sec⁻¹

Solvolyse von 3-Chlor-tricyclo[4.3.1.1³.8]undecan (IX) bei 50.0°: Einwaage: 0.5090 g in 100.00 ccm 80-proz. Äthanol bei 50.0°.

$[IX'] = [a' - x']$
 $[a'] = 6.89$ ccm 0.02*n* NaOH, welche der in 5.00 ccm enthaltenen Menge IX äquivalent sind.
 $[x'] =$ Verbrauch *x* an 0.02*n* NaOH in ccm.

Meßwerte und berechnete Werte von k_1

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>t</i> in Min.	36	47	56	67	80	92	105	119	135	167
[IX]	6.00	5.73	5.52	5.24	4.96	4.75	4.53	4.29	4.04	3.63
$k_1 \cdot 10^6$ sec ⁻¹	6.41	6.54	6.60	6.80	6.85	6.74	6.66	6.64	6.59	6.39

Mittelwert: $k_1 = (6.62 \pm 0.05) \cdot 10^{-5}$ sec⁻¹