

Synthese und Reaktionen eines sterisch gehinderten Olefins, *trans*-2,2,3,4,5,5-Hexamethyl-3-hexen^{1a)}

Dieter Lenoir

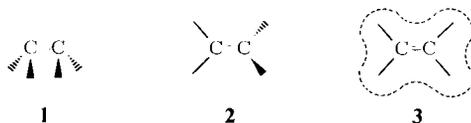
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Arcisstr. 21, D-8000 München 2

Eingegangen am 6. Juni 1977

Synthesis and Reactions of a Sterically Hindered Olefin, *trans*-2,2,3,4,5,5-Hexamethyl-3-hexene^{1a)}

Scope and limitation of the Ti^{II} -induced coupling reaction for the sterically congested carbonyl compounds *tert*-butyl methyl ketone (4), *tert*-butyl ethyl ketone, and pivalaldehyde are discussed. The new olefin 5 has been prepared; the unusual chemical and physical behavior has been described by its inherent steric strain.

Die sterische Hinderung von Olefinen^{1b)} kann neben Winkelveränderung grundsätzlich durch drei Effekte verursacht werden: 1. durch „aus der Ebene“-Deformation (1), 2. durch Verdrillung (2) und 3. durch sterische Abschirmung (3) der Doppelbindung²⁾. Veranlaßt durch unser Interesse an



sterisch gehinderten Olefinen des Typs 2³⁾ haben wir nach Synthesemöglichkeiten für durch sperrige Alkylgruppen substituierte Ethylenderivate gesucht und berichten über eine einfache Synthese von *trans*-2,2,3,4,5,5-Hexamethyl-3-hexen (5) durch reduktive Kupplung von *tert*-Butylmethylketon (Pinakolon, 4) mit der Ti^{II} -Salz-Methode^{4a)}.

Die spektroskopischen Eigenschaften der Verbindung (siehe exp. Teil) belegen die Konstitution 5. Das Produkt erweist sich an Kapillarsäulen als chromatographisch einheitlich. Die *trans*-Konfiguration von 5 ergibt sich aus folgenden Befunden: 1. Die Stereoselektivität der durch Ti^{II} -Salze induzierten Kondensationsreaktion hängt vom Energieunterschied der gebildeten isomeren Olefine ab, denn die *trans*- und *cis*-Olefine werden im Verhältnis ihrer Stabilität gebildet^{4b)}. Da das zu 5 isomere *cis*-Olefin nach Kraftfeld-Berechnungen um 7.1 kcal/mol energiereicher ist^{1b)},

¹⁾ ^{1a)} Auszugsweise vorgetragen auf der Chemie-Dozententagung (März 1977) in Marburg. — ^{1b)} Siehe hierzu: O. Ermer und S. Lifson, *Tetrahedron* **30**, 2425 (1974); O. Ermer, *Struct. Bonding* (Berlin) **27**, 161 (1976).

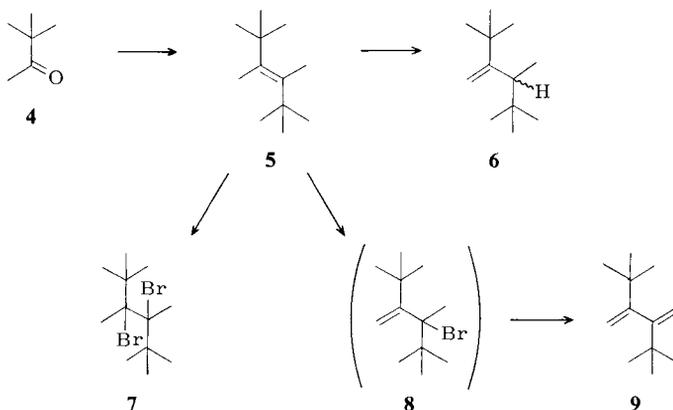
²⁾ Als Prototyp für die Olefin-Deformation (1) kann Tricyclo[3.3.2.0^{3,6}]dec-9(10)-en angesehen werden, R. Greenhouse, W. T. Borden, K. Hirotsu und J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1664 (1977); zur Deformation (2) siehe Adamanten³⁾ und Tetra-*tert*-butylethylen^{1b)}; für ein sterisch abgeschirmtes Olefin (3) kann Tetraneopentylethylen stellvertretend sein, G. A. Olah und G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.* **42**, 580 (1977).

³⁾ D. Lenoir, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4049; D. Lenoir und J. Firl, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1467.

⁴⁾ ^{4a)} S. Tyrlik und I. Wolochowicz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2147; T. Mukaiyama, T. Sato und J. Hanna, *Chem. Lett.* **1973**, 1041; J. E. McMurry und M. P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4708 (1974). — ^{4b)} D. Lenoir, *Synthesis* **1977**, 553.

dürfte die Reaktion ausschließlich zum stabileren *trans*-Isomeren führen. 2. Bei der UV-Bestrahlung von **5** in *n*-Pentan in Gegenwart von Spuren Iod wird keine Isomerisierung beobachtet; unter diesen Bedingungen erfolgt normalerweise die Isomerisierung zum stabileren Isomeren.

Nach den Berechnungen ist das Olefin **5** infolge Gruppenghäufung im Vergleich zu *tert*-Butylethylen um 19.5 kcal/mol zusätzlich gespannt und die Doppelbindung um 21.9° verdreht^{1b)}. Die nicht-bindenden H-H-Wechselwirkungen in **5** geben sich an den Banden bei 3040 bzw. 3050 cm⁻¹ im IR- bzw. Raman-Spektrum zu erkennen. Die Spannung äußert sich auch im chemischen Verhalten von **5** (siehe Formelschema).



Bei den typischen Olefin-Reaktionen, d. h. Behandlung von **5** mit HCl bzw. HBr in aprotischen und protischen Lösungsmitteln, Behandlung mit Pt-Hydrierkatalysator in Ethanol in H₂-Atmosphäre, beobachtet man ausschließlich die Isomerisierung von **5** zum thermodynamisch stabileren 2,2,3,5,5-Pentamethyl-4-methylenhexan (**6**), eine Reaktion von **6** mit den oben angeführten Reagentien findet nicht statt. Das Olefin **6** addiert kein Brom in CCl₄, im Gegensatz zum Verhalten des Olefins **5**, bei dem sich das kristalline Dibromid **7** isolieren läßt. Bei der Allylbromierung von **5** mit NBS in CCl₄ erhält man das sehr instabile umgelagerte Allylbromid **8**, das spontan unter HBr-Eliminierung in 2,3-Di-*tert*-butylbutadien (**9**) übergeht.

Das Olefin **5** setzt sich mit *m*-Chlorperbenzoesäure in Methylenchlorid um; laut ¹H-NMR-Spektrum der Lösung könnte das von **5** sich ableitende Epoxid gebildet werden. Das Produkt erweist sich als äußerst unbeständig; bei der weiteren Aufarbeitung isoliert man ausschließlich das Dien **9**.

Es ist bemerkenswert, daß die zum Keton **4** höheren Homologen sich nicht mit Ti^{II}-Salz im Sinne einer reduktiven Kupplung umsetzen lassen. Aus *tert*-Butyl-ethyl-keton ist bei der Reaktion mit Ti^{II}-Salz kein Kondensationsprodukt erhältlich. Die stabilste Konformation des zu erwartenden, hypothetischen Olefins, *trans*-3,4-Diethyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-hexens, wurde nach der Kraftfeld-Methode^{1b)} berechnet⁵⁾; das Olefin ist danach um ca. 10 kcal/mol gespannter als **5**⁵⁾. Di-*tert*-butylketon setzt sich mit Ti^{II} erst in siedendem Dioxan um, nach einer Reaktionsdauer von 8 Tagen kann man Di-*tert*-butylcarbinol mit 80% Ausbeute als ausschließliches Reaktionsprodukt isolieren. Schließlich fanden wir, daß sich Pivalaldehyd mit Ti^{II}-Salz mit 92% Ausbeute zu 2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-hexandiol⁶⁾ umsetzt. Wahrscheinlich dürfte der sich davon ableitende cyclische Titankomplex so stabil sein, daß die weitere Deoxygenierung zum 1,2-Di-*tert*-butylethylen ausbleibt. Vicinale Dirole sind Zwischenstufen bei der Ti^{II}-Kondensationsreaktion⁷⁾; *meso*-2,2,3,4,5,5-

⁵⁾ O. Ermer, Privatmitteilung.

⁶⁾ G. A. Olah und J. Sommer, J. Am. Chem. Soc. **90**, 927 (1968).

⁷⁾ E. J. Corey, R. L. Danheiser und S. Chandrasekaran, J. Org. Chem. **41**, 896 (1976).

Hexamethyl-3,4-hexandiol⁸⁾ entsteht aus dem Keton **4** mit 15% Ausbeute, wenn die Reaktion bei Raumtemperatur ausgeführt wird.

Ich danke den Herren Dipl.-Chem. *R. Frank* und *H. Dauner* für ihre experimentelle Mitarbeit. Herrn Dr. *O. Ermer*, Universität Bochum, danke ich für wertvolle Hinweise. Herrn Dr. *H. Willner* sei für die Aufnahme eines Raman-Spektrums gedankt.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin Elmer Mod. 177 (als Film bzw. in KBr), ¹H-NMR-Spektren: Varian A 60 (in CDCl₃, TMS interner Standard), ¹³C-Spektren: Bruker HX-90 (in CDCl₃, TMS interner Standard), Massenspektren: MS 9 der Fa. AEI, 200°C in der Ionenquelle, 70 eV, in Klammern Angabe der relat. Intensität.

trans-2,2,3,4,5,5-Hexamethyl-3-hexen (**5**): Eine Mischung von 4.2 g Pinakolon **4** (42 mmol), 9.12 g TiCl₃ (48 mmol) und 4.0 g Zink-Staub (61 mmol) werden im N₂-Strom in 120 ml absol. THF 30 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 100 ml 10proz. Kaliumcarbonatlösung zugetropft und das Reaktionsprodukt dreimal mit 80 ml Ether extrahiert. Nach Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 3.0 g eines Produktes, das an 50 g Kieselgel, Merck 60, mit n-Pentan chromatographiert wird und 2.3 g reines **5** (65%) als farbloses Öl ergibt. Beim Destillieren (Sdp. 142°C/760 Torr) erfolgt teilweise Zers. Die Verbindung ergibt an Kapillarsäulen (UCON B) einen Peak.

IR: 3040, 2955, 2910, 2870, 1490, 1450, 1395, 1376, 1365, 1230, 1200, 1085, 1068, 1019 cm⁻¹. – Raman: 3050, 2945, 2790, 2720, 1610, 1470, 1460, 1450, 1435, 1400, 1375, 1265, 1195, 1155, 1025, 960, 925, 820, 625 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 1.14 (CH₃), und 1.73 (CH₃C=). – ¹³C-NMR: δ = 19.5 (CH₃–C<), 30.7 (CH₃–C₁–), 36.8 ((CH₃)₃C–), 137.3 (>C=). – MS: 168 (M⁺, 4%), 111 (100), 97 (31), 84 (20), 83 (17), 69 (41), 57 (93), 55 (29), 41 (31).

C₁₂H₂₄ (168.3) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.28 H 14.15

Bei Umsetzung von **4** mit TiCl₄ und Zink-Staub^{4b)} wurde das gleiche Ergebnis erhalten.

2,2,3,5,5-Pentamethyl-4-methylenhexan (**6**) entsteht bei der Behandlung von **5** mit ethanolischem HCl oder bei der Reaktion von **5** mit Pt-Hydrierkatalysator in nahezu quantitativer Ausbeute. Sdp. 140°C/760 Torr. – IR: 3100, 2960, 2906, 2870, 1630, 1480, 1460, 1195, 1090, 900 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 0.95 ((CH₃)₃), 1.07 ((CH₃)₃), 1.09 (CH₃–C), 4.97 und 4.86 (CH₂=).

C₁₂H₂₄ (168.3) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.21 H 14.45

3,4-Dibrom-2,2,3,4,5,5-hexamethylhexan (**7**): Reaktion äquimolarer Mengen von **5** und Brom in CCl₄ führt zu einer Mischung, die i. Vak. destilliert wird. Es verbleibt ein fester Rückstand von **7** (45%), das Destillat enthält **8** und **9**. Schmp. 97–98°C (aus n-Pentan). – IR: 3100, 2990, 2910, 2860, 1480, 1438, 1360, 1205, 1190, 1075, 910 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 1.43 (ein Signal).

C₁₂H₂₄Br₂ (328.2) Ber. C 43.92 H 7.37 Gef. C 43.76 H 7.27

2,3-Di-*tert*-butyl-1,3-butadien (**9**): Äquimolare Mengen von **5** und NBS werden in CCl₄ bis zur Beendigung der HBr-Entwicklung – ca. 20 h – unter Rückfluß erhitzt. Das Produkt wird an Kieselgel chromatographiert und i. Vak. destilliert. Sdp. 58°C/12 Torr, 56% Ausb. – IR: 3085, 2970, 2910, 2870, 1600, 1480, 1460, 1360, 1200, 1115, 904, 710 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 1.14 ((CH₃)₃), 5.12 und 4.77, J = 1.5 Hz (CH₂=).

C₁₂H₂₂ (166.3) Ber. C 86.67 H 13.33 Gef. C 86.29 H 13.31

⁸⁾ *H. J. Backer*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **56**, 967 (1938).

Umsetzung von **5** mit *m*-Chlorperbenzoesäure: Äquimolare Mengen von **5** und *m*-Chlorperbenzoesäure läßt man in CH_2Cl_2 bei 0°C 2 Tage reagieren. $^1\text{H-NMR}$ der Lösung: $\delta = 1.24$ und 1.34 . Bei der weiteren Aufarbeitung der Lösung erhält man hauptsächlich das Dien **9**, identifiziert durch IR- und NMR-Spektrum. \rightleftharpoons

meso-2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-hexandiol: Pivalaldehyd wird analog zu **4** mit Ti^{II} umgesetzt. Man isoliert 92% des Diols. Schmp. $110-112^\circ\text{C}$ (aus *n*-Hexan). Das Produkt ist mit dem nach Lit.⁶⁾ hergestellten identisch (Mischprobe).

Variation der Reaktionsbedingungen: 2 bis 4 Tage Reaktionszeit in THF, 1 und 2 Tage in Dioxan führen ausschließlich zum Diol, ein Olefin läßt sich nicht nachweisen.

meso-2,2,3,4,5,5-Hexamethyl-3,4-hexandiol: Führt man die zu **5** führende Reaktion bei Raumtemp. statt bei Siedehitze durch, so isoliert man zu 15% das Diol (Elution mit *n*-Pentan/20% Ether bei der Kieselgel-Chromatographie, nachdem **5** eluiert ist). Schmp. 86°C (aus Ether). Lit.⁸⁾ Schmp. 88°C . IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum belegen die Konstitution des Diols.

[186/77]