

## Synthese sowie Kristall- und Molekularstruktur von 1,1,3,3-Bis-(1',1',5',5'-tetramethylpentamethylen)allen

Hermann Irrgartinger\*<sup>a</sup>, Ellen Kurda<sup>a</sup>, Hans Rodewald<sup>a</sup>, Armin Berndt<sup>b</sup>, Rudolf Bolze<sup>b</sup> und Kaspar Schlüter<sup>b</sup>

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg<sup>a</sup>,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg, und

Fachbereich Chemie der Universität Marburg<sup>b</sup>,  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Eingegangen am 6. Juli 1981

Das symmetrisch substituierte Allenderivat 1,1,3,3-Bis(1',1',5',5'-tetramethylpentamethylen)allen (**4**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 4$  Molekülen in der Elementarzelle. Die Abweichung von  $2.4^\circ$  aus der linearen Anordnung der Allengruppierung ist durch ihre unterschiedlichen Wechselwirkungen mit den äquatorialen Methylsubstituenten bedingt.

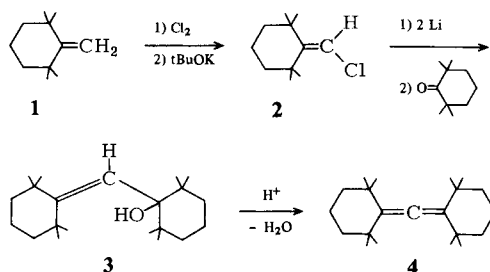
### Synthesis, Crystal and Molecular Structure of 1,1,3,3-Bis(1',1',5',5'-tetramethylpentamethylene)allene

The symmetrically substituted allene derivative 1,1,3,3-bis(1',1',5',5'-tetramethylpentamethylene)allene (**4**) crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$  with  $Z = 4$  molecules in the unit cell. The deviation of  $2.4^\circ$  from the linear arrangement of the allene group is produced by different interactions with the equatorial methyl substituents.

Cyclische Allene zeigen in Abhängigkeit von der Ringgröße eine Abweichung von der linearen Anordnung<sup>1)</sup>. Da bisher noch keine Röntgenstrukturanalysen von offenkettigen Allenen existieren, die mit aliphatischen Gruppen symmetrisch substituiert sind<sup>2)</sup>, haben wir die Struktur des 1,1,3,3-Bis(1',1',5',5'-tetramethylpentamethylen)allens (**4**) aufgeklärt, um die Geometrie des Allensystems unbeeinflusst von Konjugationseinflüssen zu ermitteln.

### Synthese des Allens **4**

Das Allen **4** läßt sich auf folgendem Weg herstellen:



Addition von Chlor an 1,1,3,3-Tetramethyl-2-methylencyclohexan (**1**)<sup>3</sup>, das wir aus 1,2,2,6,6-Pentamethylcyclohexanol<sup>4</sup> nach *Monson*<sup>5</sup> durch Erhitzen mit HMPT hergestellt haben, und anschließende Abspaltung von Chlorwasserstoff mit Kalium-*tert*-butylat in THF führt zum Vinylchlorid **2**, das mit Lithium in Ether metalliert wird. Umsetzung mit 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexanon liefert den Allylalkohol **3**, der durch Erhitzen mit *p*-Toluolsulfonsäure in Toluol zum Allen **4** dehydratisiert wird.

### Röntgenstruktur\*)

Wie in Cumulensystemen üblich<sup>2</sup> sind die C(sp)=C(sp<sup>2</sup>)-Doppelbindungen von **4** (1.305 Å) (Abb. 1) kürzer als der Standardwert für C(sp<sup>2</sup>)=C(sp<sup>2</sup>)-Doppelbindungen. Offenbar ist diese Doppelbindung gegenüber Konjugationseffekten unempfindlich, da Allenderivate mit Phenyl- und Carboxylsubstituenten Bindungslängen der gleichen Größenordnung zeigen<sup>2</sup>. In den Cumulenen **5** und **6**, die in der gleichen Weise substituiert sind wie **4**, sind die vergleichbaren terminalen Doppelbindungen offenbar wegen der Wechselwirkungen entlang des Cumulensystems um 0.026 Å länger als in **4**<sup>6</sup>.

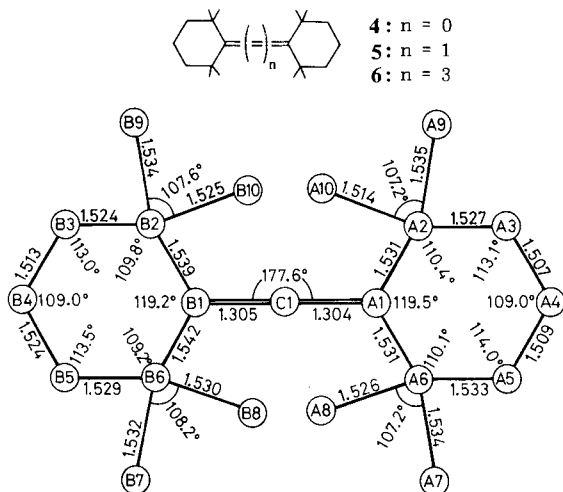


Abb. 1. Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **4**. Die Standardabweichungen liegen bei 0.003–0.006 Å bzw. 0.2°–0.3°

Tab. 1. Bindungswinkel (°) von **4** in Ergänzung zu Abb. 1

			Differenz
A(1)-A(2)-A(10)	111.0(2)	A(3)-A(2)-A(10)	108.7(3) 2.3
B(1)-B(2)-B(10)	110.8(2)	B(5)-B(2)-B(10)	108.2(3) 2.6
A(1)-A(6)-A(8)	110.5(2)	A(5)-A(6)-A(8)	108.2(3) 2.3
B(1)-B(6)-B(8)	110.1(2)	B(5)-B(6)-B(8)	106.8(3) 3.3
A(1)-A(2)-A(9)	110.1(2)	A(3)-A(2)-A(9)	109.4(3) 0.7
B(1)-B(2)-B(9)	110.5(2)	B(5)-B(2)-B(9)	109.8(2) 0.7
A(1)-A(6)-A(7)	110.5(2)	A(5)-A(6)-A(7)	110.3(3) 0.2
B(1)-B(6)-B(7)	111.3(3)	B(5)-B(6)-B(7)	111.0(3) 0.3
C(1)-A(1)-A(2)	120.7(2)	C(1)-A(1)-A(6)	119.8(2) 1.1
C(1)-B(1)-B(2)	120.9(2)	C(1)-B(1)-B(6)	119.9(2) 1.0

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50083, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Da die beiden endständigen Cyclohexylenringe eine sesselförmige Konformation aufweisen, wie aus Abb. 2 bzw. aus Tab. 2 mit den Torsionswinkeln hervorgeht, ist die Symmetrie dieser Allenverbindung auf  $C_2$  reduziert (Abb. 3), die auch im Kristall annähernd gefunden wird. Die vier äquatorialen Methylgruppen (geradzahlige Numerierung)

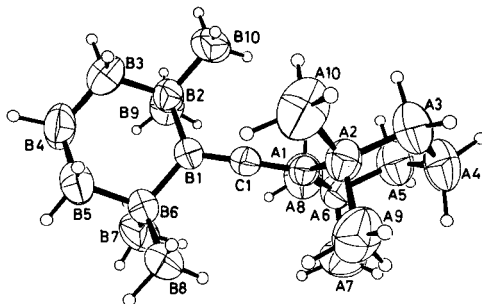


Abb. 2. ORTEP-Zeichnung von 4

 Tab. 2. Torsionswinkel ( $^\circ$ ) von 4

A(6)-A(1)-A(2)-A(3)	41.4(3)	B(6)-B(1)-B(2)-B(3)	36.6(3)
A(2)-A(1)-A(6)-A(5)	-37.6(3)	B(2)-B(1)-B(6)-B(5)	-28.7(2)
A(1)-A(2)-A(3)-A(4)	-70.3(5)	B(1)-B(2)-B(3)-B(4)	-51.4(4)
A(1)-A(6)-A(5)-A(4)	65.2(5)	B(1)-B(6)-B(5)-B(4)	48.8(4)
A(2)-A(3)-A(4)-A(5)	56.9(4)	B(2)-B(3)-B(4)-B(5)	42.0(3)
A(3)-A(4)-A(5)-A(6)	-58.5(4)	B(3)-B(4)-B(5)-B(6)	-51.4(4)
A(2)-A(1)-B(1)-B(2)	96.1(3)	A(6)-A(1)-B(1)-B(6)	91.1(2)
A(2)-A(1)-B(1)-B(6)	-86.1(2)	A(6)-A(1)-B(1)-B(2)	-86.7(2)

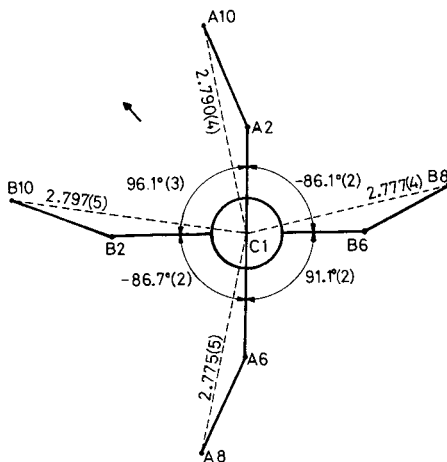


Abb. 3. Newman-Projektion entlang der Allenachse A1-B1 von 4

nung) haben im Gegensatz zu den axialen  $\text{CH}_3$ -Substituenten kurze abstoßende Kontakte zum zentralen C-Atom C1 (Abb. 3). Daher sind die Winkel A10-A2-A1 usw. deutlich ( $2^\circ - 3^\circ$ ) größer als die Komplementärwinkel A10-A2-A3 usw. (Tab. 1). Die entsprechenden Unterschiede der axialen Methylgruppen sind nicht signifikant. Die Wechselwirkungen der Methylsubstituenten A10 und B10 mit der Allengruppierung

führen zu einer Aufweitung des Torsionswinkels A2–A1–B1–B2 auf 96.1° (siehe die Newman-Projektion entlang der Allenachse in Abb. 3). Der entsprechende gegenüberliegende Torsionswinkel A6–A1–B1–B6 ist kleiner (91.1°), weil seiner Öffnung die Kontakte C1...A8 und C1...B8 entgegenwirken. Diese Kontakte sind daher auch kürzer als die entsprechenden Wechselwirkungen von A10 und B10 zu C1. Sie sind außerdem für die Abweichung von 2.4° aus der linearen Anordnung der Allengruppe verantwortlich, da auf Grund der stärkeren abstoßenden Wechselwirkung mit A8 und B8 das Atom C1 in Richtung des Pfeiles der Abb. 3 gedrückt wird. Aus den gleichen Überlegungen sind die Winkel C1–A1–A2 und C1–B1–B2 auf der Seite von A10 und B10 um 1° größer als die entsprechenden gegenüberliegenden Winkel (Tab. 1). Packungskräfte können keine Rolle spielen, da keine kurzen Kontakte zu Nachbarmolekülen existieren.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

*1,1,3,3-Tetramethyl-2-methylcyclohexan* (1): 69.8 g (0.41 mol) 1,2,2,6,6-Pentamethyl-1-cyclohexanol werden 3 h mit 300 ml HMPT unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in 600 ml Wasser gegossen. Man extrahiert 3mal mit je 150 ml Petrolether, wäscht die organische Phase mit gesättigter NaCl-Lösung, trocknet über MgSO<sub>4</sub> und zieht den Petrolether ab. Die Destillation i. Wasserstrahlvak. liefert bei 11 Torr und 52–53°C 47.2 g (76%) 1.

*2-(Chlormethylen)-1,1,3,3-tetramethylcyclohexan* (2): In eine Lösung von 46.6 g (0.31 mol) 1 in 350 ml CCl<sub>4</sub> wird unter Eiskühlung Chlor eingeleitet, bis das NMR-Signal der =CH<sub>2</sub>-Gruppe von 1 vollständig verschwunden ist. Das Reaktionsgemisch wird mit wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Der nach dem Abziehen von CCl<sub>4</sub> verbleibende farblose, kristalline Rückstand (54.6 g) wird in 70 ml THF gelöst und unter Rühren zu 39.3 g (0.35 mol) KOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in 180 ml THF getropft. Anschließend wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in 1 l Wasser gegossen, 3mal mit je 100 ml Petrolether extrahiert, die organische Phase mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird an einer Drehbandkolonne i. Wasserstrahlvak. fraktioniert. Reines 2 geht bei 89–92°C/11 Torr über. Ausb. 26.9 g (59%), farblose Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.05 (6H, CH<sub>3</sub>), 1.25 (6H, CH<sub>3</sub>), 1.2–1.7 (m, 6H, –[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>–), 6.1 (1H, CHCl).

*2,2,6,6-Tetramethyl-1-[(2,2,6,6-tetramethylcyclohexyliden)methyl]-1-cyclohexanol* (3): 850 mg (120 mmol) Lithiumgranulat werden in 50 ml Ether mit einem Ultra-Turrax-Rührer zerkleinert. Hierzu tropft man 933 mg (50 mmol) 2 so zu, daß die Reaktion unter leichtem Rückfluß abläuft. Danach wird unter Rühren noch 2 h unter Rückfluß erhitzt und über Nacht stehengelassen. Die klare Vinylithiumlösung wird abpipettiert und titriert. Ausb. 75%. 20 mmol dieser Lösung werden bei Raumtemp. zu 3.1 g (20 mmol) 2,2,6,6-Tetramethyl-1-cyclohexanon in 20 ml Ether getropft, das Reaktionsgemisch wird 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach der Hydrolyse wird ausgeethert, die organische Phase mit Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels werden flüchtige Bestandteile bei 40–60°C i. Ölpumpenvak. abgezogen. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 4.2 g (69%), Schmp. 81–83°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 0.98 (6H, CH<sub>3</sub>), 1.10 (6H, CH<sub>3</sub>), 1.16 (6H, CH<sub>3</sub>), 1.31 (6H, CH<sub>3</sub>), ca. 1.5 (m, 6H, –[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>–), ca. 1.56 (m, 6H, –[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>–), 5.60 (1H, =CH).

*Bis(2,2,6,6-tetramethylcyclohexyliden)methan* (1,1,3,3-Bis(1',1',5',5'-tetramethylpentamethylen)allen, **4**): 1.0 g (3.3 mmol) **3** werden in 30 ml Toluol mit 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Waschen mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 700 mg (74%), Schmp. 59°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.10 (24H, CH<sub>3</sub>), 1.48 (m, 12H, –[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>–). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.2 (2C, CH<sub>2</sub>), 31.2 (CH<sub>3</sub>), 34.1 (quartäre C), 41.3 (4C, CH<sub>2</sub>), 118.1 (=C<), 194.8 (=C=).

*Experimentelle Daten der Röntgenstrukturanalyse von 4*

Die Verbindung **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* mit *Z* = 4 Molekülen in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen *a* = 13.183(2), *b* = 10.542(5), *c* = 13.999(3) Å, β = 91.97° (3); *D*<sub>c</sub> = 0.99 Mg/m<sup>3</sup>. Auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (AED-Siemens, Mo-*K*<sub>α</sub>-Strahlung, Graphit-Monochromator, 2Θ-ω-Abtastung) wurden bis zu einem Bereich von sin Θ/λ = 0.663 Å<sup>-1</sup> die Intensitäten von 3766 unabhängigen Reflexen vermessen. Davon wurden 2081 als unbeobachtet angesehen (*F*<sub>o</sub><sup>4</sup>/[σ(*F*<sub>o</sub><sup>2</sup>)]<sup>2</sup> < 7). Die Lorentz- und Polarisationskorrektur haben wir vorgenommen. Absorptionseffekte wurden vernachlässigt. Die Kristallstruktur haben wir durch direkte Methoden mit Hilfe des Programms MULTAN<sup>7)</sup> gelöst. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden durch eine Differenz-Fourier-Synthese ermittelt. Die Verfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate im Vollmatrix-Verfahren mit anisotropen Temperaturfaktoren für die C-Atome und isotropen Temperaturfaktoren für die H-Atome. Der endgültige konventionelle *R*-Wert beläuft sich auf 0.055. Die Atomkoordinaten sind in Tab. 3 aufgeführt.

Tab. 3. Atomkoordinaten von **4**. Der Multiplikationsfaktor für die C-Atome ist 10<sup>4</sup> und für die H-Atome 10<sup>3</sup>

C-Atome:								
Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>					
C(1)	2555(2)	1060(2)	1323(1)					
A(1)	2179(2)	-85(2)	1320(1)					
A(2)	2230(2)	-920(2)	428(2)					
A(3)	1251(3)	-1680(4)	291(3)					
A(4)	946(3)	-2371(4)	1181(3)					
A(5)	773(3)	-1415(4)	1962(3)					
A(6)	1708(2)	-611(3)	2225(2)					
A(7)	2487(3)	-1405(5)	2798(3)					
A(8)	1374(4)	468(4)	2872(3)					
A(9)	3133(3)	-1835(4)	522(3)					
A(10)	2387(4)	-125(4)	-456(2)					
B(1)	2935(2)	2202(2)	1364(2)					
B(2)	2275(2)	3369(2)	1125(2)					
B(3)	2869(3)	4302(3)	525(3)					
B(4)	3903(3)	4617(3)	959(3)					
B(5)	4528(3)	3404(3)	1041(3)					
B(6)	4055(2)	2396(2)	1676(2)					
B(7)	4155(4)	2766(5)	2733(3)					
B(8)	4654(2)	1171(3)	1530(4)					
B(9)	1938(3)	4019(4)	2044(3)					
B(10)	1321(3)	2986(4)	556(4)					

H-Atome:							
Atom	<i>x/a</i>	<i>x/b</i>	<i>z/c</i>	Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
H(1)B(3)	246(2)	512(3)	39(2)	H(1)A(3)	131(2)	-223(3)	-21(2)
H(2)B(3)	293(2)	388(3)	-14(2)	H(2)A(3)	70(2)	-95(3)	6(2)
H(1)B(4)	376(2)	512(3)	166(2)	H(1)A(4)	163(2)	-296(3)	144(2)
H(2)B(4)	430(2)	524(3)	61(2)	H(2)A(4)	21(2)	-277(3)	106(2)
H(1)B(5)	521(2)	356(3)	131(2)	H(1)A(5)	58(2)	-184(3)	254(2)
H(2)B(5)	453(2)	300(3)	34(2)	H(2)A(5)	20(2)	-65(3)	175(2)
H(1)B(7)	378(2)	360(3)	287(2)	H(1)A(7)	309(2)	-85(3)	297(2)
H(2)B(7)	376(2)	202(3)	317(2)	H(2)A(7)	261(2)	-227(3)	238(2)
H(3)B(7)	482(2)	273(3)	293(2)	H(3)A(7)	223(2)	-164(3)	332(2)
H(1)B(8)	442(2)	54(3)	198(2)	H(1)A(8)	78(2)	90(3)	242(2)
H(2)B(8)	538(2)	133(3)	173(2)	H(2)A(8)	111(2)	13(3)	342(2)
H(3)B(8)	457(2)	85(3)	82(2)	H(3)A(8)	201(2)	98(3)	309(2)
H(1)B(9)	141(2)	462(3)	190(2)	H(1)A(9)	379(2)	-138(3)	65(2)
H(2)B(9)	255(2)	448(3)	240(2)	H(2)A(9)	306(2)	-243(3)	109(2)
H(3)B(9)	170(2)	339(3)	255(2)	H(3)A(9)	324(2)	-225(3)	-7(2)
H(1)B(10)	87(2)	246(3)	96(2)	H(1)A(10)	175(2)	49(3)	-54(2)
H(2)B(10)	152(2)	259(3)	-7(2)	H(2)A(10)	310(2)	44(3)	-36(2)
H(3)B(10)	88(2)	374(3)	43(2)	H(3)A(10)	242(2)	-60(3)	-99(2)

- 1) *H. Irngartinger* und *H.-U. Jäger*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3595; *J.-L. Luche, J.-C. Damiano* und *C. Cohen Addad*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5370 (1980).
- 2) *W. Runge* in *Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Compounds*, part 1, p. 45, Ed. *S. Patai*, *J. Wiley & Sons*, New York 1980.
- 3) *S. H. Grover* und *J. B. Stothers*, *Can. J. Chem.* **53**, 589 (1975).
- 4) *E. Lunt* und *W. R. Wragg*, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 1845.
- 5) *R. S. Monson*, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 567.
- 6) *H. Irngartinger* und *H.-U. Jäger*, *Angew. Chem.* **88**, 615 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 562 (1976).
- 7) *J. P. Declercq, G. Germain, P. Main* und *M. M. Woolfson*, *Acta Crystallogr., Sect. A* **29**, 231 (1973).

[251/81]