

Sterisch gehinderte Alkene, V¹⁾

Octamethylcycloalkylidencycloalkane und verwandte Verbindungen – Eigenschaften und Ergebnisse von Kraftfeldrechnungen

Adolf Krebs*^a, Wolfgang Rüger^a, Wolf-Ulrich Nickel^a, Michaela Wilke^a und Ulrich Burkert†^b

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg^a,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13, und

Fakultät für Chemie der Universität Konstanz^b,
Postfach 5560, D-7750 Konstanz 1

Eingegangen am 23. März 1983

Kraftfeldrechnungen an den sterisch gehinderten Alkenen **4**–**20** zeigen, daß die Spannung in erster Linie durch Änderungen der Strukturparameter in der unmittelbaren Nähe der C=C-Doppelbindung aufgenommen wird. Dies äußert sich spektroskopisch am deutlichsten in der Lage der C=C-Valenzschwingungsbanden, die sich auch mit den Fragmentierungsspannungen der jeweiligen Alkene korrelieren lassen. Am Beispiel von **18** wird gezeigt, daß die Reaktivität der C=C-Doppelbindung erheblich eingeschränkt ist; nur die Epoxidierung zu **23** konnte erfolgreich durchgeführt werden.

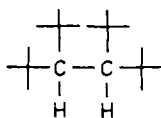
Sterically Hindered Alkenes, V¹⁾

Octamethylcycloalkylidencycloalkanes and Related Compounds – Properties and Results of Force Field Calculations

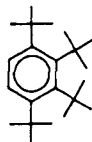
Force field calculations show, that the strain in the sterically hindered alkenes **4**–**20** leads primarily to changes of the structural parameters in the close vicinity of the C=C double bond. This manifests itself most distinctly in the position of the C=C stretching vibration, which can be correlated with the fragmentation strain of the corresponding alkenes. The reactivity of these alkenes is considerably reduced as has been shown in the case of **18**; only the epoxidation leading to **23** could be carried out successfully.

Die Strukturparameter, spektroskopischen Eigenschaften und die Reaktivität von Kohlenwasserstoffen werden sowohl von elektronischen wie auch von sterischen Effekten stark beeinflusst. Bei der Untersuchung sterischer Effekte erweist sich die Einführung von mehreren *tert*-Butylgruppen als besonders geeignet, ist präparativ aber häufig sehr aufwendig. So ist in den letzten Jahren z. B. die Synthese des 1,1,2-Tetra-*tert*-butylethans (**1**)²⁾ und des 1,2,3,4-Tetra-*tert*-butylbenzols (**2**)³⁾ gelungen, während alle Versuche zur Darstellung von Tetra-*tert*-butylethen (**3**) bisher scheiterten⁴⁾.

† Verstorben am 14. 3. 1982.



1



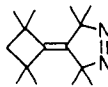
2



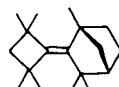
3



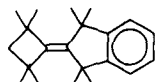
4



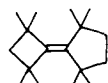
5



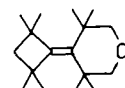
6



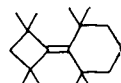
7



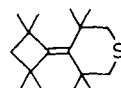
8



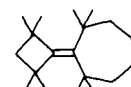
9



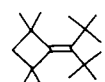
10



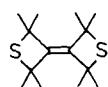
11



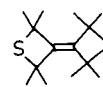
12



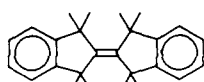
13



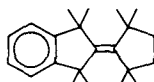
14



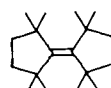
15



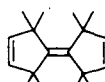
16



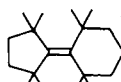
17



18



19



20

Im Falle der sterisch gehinderten Alkane gelang es auch, strukturelle Parameter bzw. Spannungsenergien mit der chemischen Reaktivität dieser Verbindungen quantitativ zu verknüpfen⁵⁾. Erste Schritte in diese Richtung wurden auch an sterisch gehinderten Alkenen unternommen⁶⁾. Vor kurzem gelang nun die Synthese der Alkene 4 – 20^{1,4b,7)}; sie enthalten alle, wie 3, vier quartäre Kohlenstoffe an der Doppelbindung, jedoch ist die Spannung durch die einseitige bzw. zweiseitige Verbrückung gegenüber 3 deutlich erniedrigt⁸⁾. Speziell mit den Verbindungen 4 – 13 steht damit erstmals eine Reihe stark

gehinderter Alkene zur Verfügung, in denen die Abschirmung der Doppelbindung kontinuierlich zunimmt. Dies erlaubt eine systematische Untersuchung der sterischen Effekte auf die Strukturparameter sowie die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen. In dieser Arbeit wird über die Ergebnisse von Kraftfeldrechnungen an **3**–**20** und über die Auswirkung der strukturellen Deformationen auf die physikalischen Eigenschaften und die Reaktivität berichtet.

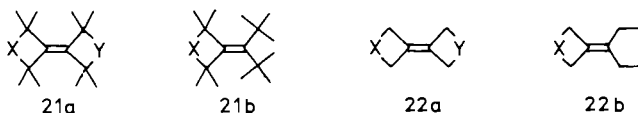
Ergebnisse der Kraftfeldrechnungen

Kraftfeldrechnungen erlauben die Berechnung von Spannungsenergien und geometrischen Daten zahlreicher Verbindungsklassen⁹⁾. Sie wurden in der jüngsten Vergangenheit auch mit großem Erfolg auf sterisch gehinderte Alkene angewendet⁸⁾; bei einem Vergleich der berechneten und der mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen experimentell ermittelten Strukturparameter von vier sterisch gehinderten Alkenen ergab sich sehr gute ubereinstimmung^{8c–e)}.

In der vorliegenden Arbeit wurden die neu dargestellten¹⁾ Alkene **4** und **6**–**20** mittels des Kraftfeldrechenverfahrens MM2 von *Allinger*¹⁰⁾ untersucht. Auf eine Einbeziehung von **5** wurde verzichtet, weil zur Zeit für Pyrazoline noch keine geeignete Parametrisierung erfolgt ist; die Werte von **3** dienen zu Vergleichszwecken, zumal dessen Synthese nach wie vor das Ziel aller auf diesem Gebiet tätigen Gruppen ist.

Die Ergebnisse der MM2-Rechnungen werden in zwei Tabellen zusammengefaßt. Tab. 1 enthält neben der Bildungsenthalpie ΔH_f° charakteristische Energiewerte zur Beschreibung der Spannung. Die Summe der Streck-, Knick-, Torsions- und van der Waals-Energien einer Kraftfeldrechnung wird als sterische Energie bezeichnet. Besser zum Vergleich nichtisomerer Verbindungen geeignet ist aber die Spannungsenergie nach *Allinger*¹¹⁾.

Diese enthält neben den hier interessierenden Effekten der van der Waals-Abstoßung über die Doppelbindung aber auch Anteile, die aus der Spannung des Kohlenstoffgerustes resultieren, speziell bei kleinen Ringen. Um diese Anteile zu eliminieren, wurden von *Burkert*^{8a)} zwei spezifische Größen definiert: die sog. Methylgruppenspannung, die in Tab. 1 für die meisten Verbindungen aufgenommen ist, ergibt sich als Differenz der Spannungsenergie der octamethylierten Verbindungen **21** und der nicht methylierten Modellverbindungen **22**.



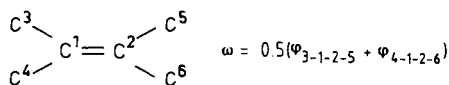
Sie beschreibt somit denjenigen Anteil der Gesamtspannung, der auf die Einführung der acht Methylgruppen in den Allylpositionen zurückzuführen ist. – Ein zweites Maß ist die sog. Fragmentierungsspannung. Sie ist definiert als Differenz der sterischen Energien der gehinderten Alkene und hypothetischer Moleküle, die durch formale Homolyse der Doppelbindung erhalten werden, und zwar unter Beibehaltung der Konformation (z. B. Sesselform eines Sechsrings), aber erneuter Geometrieoptimierung (vgl. Lit.^{8a)}).

Tab. 1. Bildungsenthalpien, Sterische Energien und Spannungsenergien (kJ/mol) der Alkene 4 und 6–20, berechnet mit dem MM2-Kraftfeld nach *Allinger*¹⁰⁾

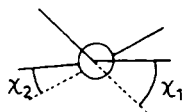
	ΔH_f^\ddagger	Sterische Energie	Gesamtspannung	Spannung von 22	Methylgruppen-spannung	Ster. Energie Fragmente	Fragmentierungs-spannung
4	-55.19	285.11	264.81	249.91	14.90	252.78	32.33
6	-66.40	294.12	267.27	—	—	239.24	54.88
7	-64.05	243.30	224.56	—	—	180.91	62.39
8	-115.10	252.04	228.99	160.87	68.12	184.30	67.74
9	-214.43	292.16	254.72	138.28	116.44	186.20	105.96
10	-95.27	298.73	272.92	143.72	129.20	178.77	119.96
11	-23.72	304.38	281.75	132.72	149.03	168.52	135.86
12	-52.72	368.10	339.57	165.77	173.80	204.76	163.34
13	-75.19	331.40	310.33	134.81	175.52	163.97	167.43
14	-5.82	210.95	189.33	162.09	27.24	177.04	33.91
15	-33.32	311.50	289.73	92.76	196.97	126.10	185.40
16	-36.15	238.62	221.08	82.80	138.28	109.04	129.58
17	-84.39	249.98	228.32	—	—	112.43	137.55
18	-143.10	250.88	225.10	75.35	149.75	115.82	135.06
19	-59.54	205.81	197.61	62.93	134.68	89.62	116.19
20	-88.74	332.08	303.55	57.45	246.10	124.11	207.97
3	-43.68	429.18	407.31	53.18	354.13	75.16	354.02

Tab. 2 enthält die wichtigsten geometrischen Parameter der untersuchten sterisch gehinderten Alkene. Neben der Länge der C=C-Doppelbindung ist auch die durchschnittliche Länge der benachbarten C_{sp²}-C_{sp³}-Einfachbindungen aufgenommen. Dabei werden (wie auch in den folgenden Spalten bei der Angabe der Winkel) jeweils zwei Werte notiert; der obere bezieht sich auf den kleineren (in den hier angegebenen Formeln links gezeichneten), der untere auf den größeren Ring (in den Formeln rechts)¹²⁾.

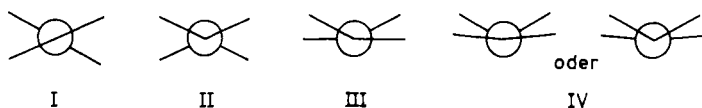
Zur Beschreibung der in plane-Winkeldeformation dienen die durchschnittlichen Winkel $\Theta_{C=C-C}$ und $\Theta_{C_{sp^2}-C-C_{sp^3}}$; letztere sind sowohl mit ihren Durchschnitts- wie auch mit ihren Maximalwerten, die sich zum Teil erheblich unterscheiden, angegeben. Schließlich sind der Verdillungswinkel ω und die beiden oop-(out-of-plane-)Deformationsparameter χ_1 und χ_2 in der Tabelle enthalten. ω ist der Winkel zwischen zwei Ebenen entlang der Doppelbindung und wird wie folgt errechnet:



Die Winkel χ_1 (für den kleinen Ring) und χ_2 (für den großen Ring) ergeben sich quer zur Doppelbindung entsprechend folgender graphischer Definition:



Die letzte Spalte enthält die lokale Konformation an der Doppelbindung, wobei vier unterschiedliche Typen auftreten^{8f)}.



In Typ I liegt eine reine Verdrillung vor; Typ II entspricht einer antisymmetrischen oop-Deformation, Typ III zeigt eine Kombination von Verdrillung und symmetrischer oop-Deformation, und in Typ IV treten symmetrische und antisymmetrische oop-Deformation gleichzeitig auf.

Tab. 2. Bindungslängen (in pm), durchschnittliche Bindungswinkel Θ , Verdrillungswinkel ω , out of plane-Deformationswinkel χ berechnet mit dem MM2-Kraftfeld nach Allinger¹⁰⁾ (in $^\circ$) und lokale Konformation an der Doppelbindung der Alkene **3**, **4** und **6–20**

	$r_{C=C}$	r_{C-C}	$\Theta_{C=C-C}$	$\Theta_{C-C-C^a)}$	ω	χ_1 u. χ_2	Konformation
4	133.6	152.6	134.0	115.4 (115.6)	0.05	1.1	II
6	134.7	153.6 153.5	134.5 127.6	116.6 (117.9) 116.8 (121.8)	3.5	2.6 5.9	III
7	135.1	154.2 153.5	134.8 126.0	117.5 (117.5) 114.2 (114.6)	0.0	1.9 3.1	IV
8	135.1	154.2 153.8	134.8 126.6	117.4 (119.5) 113.9 (117.7)	5.1	1.0 0.6	I
9	136.1	155.2 155.2	135.2 123.3	117.9 (118.2) 112.3 (114.7)	0.0	8.2 2.1	IV
10	136.3	155.5 155.8	135.3 122.8	118.1 (118.4) 112.0 (114.3)	0.0	8.2 2.0	IV
11	136.6	155.9 156.3	135.4 122.3	118.3 (118.7) 111.4 (113.3)	0.0	8.6 1.8	IV
12	137.0	156.4 156.9	135.6 122.6	118.4 (120.3) 110.7 (113.0)	1.0	0.1 0.1	I
13	136.6	155.9 157.4	135.4 122.7	118.2 (122.4) 113.8 (115.9)	5.0	0.2 0.1	I
14	134.4	153.7	131.1	116.3 (116.5)	0.1	1.5	II
15	137.3	157.2 158.4	122.6 123.2	118.1 (121.4) 114.2 (116.2)	4.2	0.0 0.0	I
16	136.9	155.0	127.2	115.1 (116.5)	0.0	3.3	II
17	136.9	154.9 155.6	127.3 127.7	114.4 (117.9) 114.7 (121.6)	12.1	0.6 0.5	I
18	137.1	156.1	128.0	115.1 (119.8)	5.5	0.0	I
19	136.7	156.0	127.1	116.0 (118.3)	0.0	2.1	II
20	137.9	157.3 157.4	128.2 125.1	115.4 (118.2) 113.4 (115.9)	4.9	0.6 0.5	I
3	137.9	158.3	122.8	113.8 (118.0)	44.0	0.0	I

a) In Klammern Maximalwerte.

Die in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Daten erlauben folgende Schlußfolgerungen:

1. Die Fragmentierungsspannung beschreibt die Hinderung an der Doppelbindung in ausgezeichneter Weise. Die Methylgruppenspannung verläuft im wesentlichen parallel hierzu, so daß auf eine gesonderte Diskussion ihrer Werte verzichtet werden kann. Die anschauliche Vorstellung, daß z. B. in der Reihe der Cyclobutylidenalkene **4**, **6**–**13** die Größe des zweiten Ringes kontinuierlich zunimmt und somit die vier Methylgruppen an diesem Ring in immer stärkere abstoßende Wechselwirkungen mit den Methylgruppen des Vierringes zwingen, spiegelt sich quantitativ in einer kontinuierlichen Zunahme der Fragmentierungsspannung in dieser Serie wider.

Von allen bisher synthetisierten Alkenen weist **20** mit 207.97 kJ/mol den höchsten Wert auf. Der Vergleich mit Tetra-*tert*-butylethen (**3**) (354.02 kJ/mol) zeigt aber, wie weit man unter energetischen Gesichtspunkten zur Zeit noch vom Zielmolekül **3** entfernt ist. Im Gegensatz zu allen überbrückten Derivaten ist in **3** die Gesamtspannung zu 87% auf den unmittelbaren Bereich der Doppelbindung konzentriert.

Auf einige spezielle Ergebnisse sei hingewiesen:

a) Der Vergleich von **6** und **8** lehrt, daß der Fenchylidenrest (ein CH_2CH_2 -überbrückter Fünfring) einen deutlich geringeren Raumanpruch besitzt als ein tetramethylierter Cyclopentylidenrest.

b) Aus den Werten für **16**, **17** und **18** geht hervor, daß der Tetramethylindanylidenrest etwa die gleiche Hinderung hervorruft wie der gesättigte Tetramethylcyclopentylidenrest. Zwar ist im Indanteil von **16** der Fünfring durch die zwei zusätzlichen sp^2 -Zentren kleiner als im gesättigten Analogon **18**, jedoch gleichen die *ortho*-ständigen Wasserstoffe offenbar diesen Effekt wieder aus. Dies manifestiert sich auch in einer Aufweitung der C–C–H-Bindungswinkel zum *ortho*-ständigen Wasserstoff auf 122.2° in **16** und 122.0° in **17**.

c) Der Tetramethylcycloheptylidenrest ruft nahezu die gleiche sterische Hinderung hervor wie zwei unverbrückte *tert*-Butylgruppen (vgl. **12** und **13**).

2. In den geometrischen Parametern offenbaren sich mit zunehmender sterischer Hinderung, d. h. steigender Fragmentierungsspannung, folgende Trends:

a) Die Länge der zentralen Doppelbindung besitzt in **4** mit 133.6 pm noch einen normalen Wert (zum Vergleich: 133.8 pm in Ethen¹³⁾), steigt aber nahezu kontinuierlich bis auf 137.9 pm in **20**.

b) Weit stärker ist die Dehnung der benachbarten Einfachbindungen: Gegenüber dem Normalwert von 150.1 pm¹⁴⁾ sind sie bereits in **4** mit 152.6 pm deutlich länger und erfahren mit zunehmender Hinderung eine weitere Dehnung bis auf 157.2 pm im Vierring (in **15**) bzw. sogar 158.4 pm in den *tert*-Butylgruppen (ebenfalls in **15**).

c) Die C=C–C-Bindungswinkel sind an Cyclobutylidenderivaten naturgemäß größer als 120° . Die Zunahme der sterischen Hinderung in **4**–**13** bewirkt hier nur eine relativ schwache Zunahme von 134.0° (in **4**) auf 135.6° (in **12**). In den gegenüberliegenden Ringen äußert sich hingegen die zunehmende Größe in einer Abnahme dieser Winkel von z. B. 126.6° in **8** auf 122.6° in **12**. Alle Winkel sind aber deutlich aufgeweitet im Vergleich zum reinen sp^2 -Winkel von 120° .

d) Alle C_{sp^2} –C– CH_3 -Bindungswinkel sind weit größer als 109° . Am Vierring beobachtet man mit zunehmender Hinderung eine Steigerung des Durchschnittswertes von

115.4° (in **4**) bis auf 118.4° (in **12**) bzw. sogar einen Maximalwert von 122.4° (in **13**). Dagegen zeigt sich im zweiten, größeren, Ring die entgegengesetzte Tendenz: in **12** beträgt z. B. der Durchschnittswinkel nur noch 110.7°. Auch dies ist wiederum eine Folge der zunehmenden Ringgröße, die einer stärkeren Abknickung der Methylgruppen entgegensteht.

e) Die Verdrillung der Doppelbindung ist im allgemeinen schwach. Selbst in den am stärksten gehinderten Alkenen **13**, **15** und **20** beträgt sie nur 4–5°. Erst eine weitere beträchtliche Erhöhung der Hinderung wie in Bi-2,2,6,6-tetramethylcyclohexylden^{8a)} oder in **3** führt zu starken Verdrillungen.

f) Fast alle hier behandelten Alkene zeigen nur schwache oop-Deformationen. Lediglich **9**, **10** und **11** zeigen im Vierring einen oop-Deformationswinkel von 8.2–8.6°. Offenbar werden auf diese Weise die Wechselwirkungen mit den Methylgruppen des gegenüberliegenden, jeweils in der Sesselkonformation vorliegenden, Sechsrings am wirkungsvollsten verringert.

g) Auffallend ist, daß bei sehr stark gehinderten Alkenen (**17**, **12**, **13**, **15**, **20**, **3**) die oop-Deformationen wieder völlig verschwinden. Stattdessen tritt hier die Torsion stärker in den Vordergrund. Damit einher geht der Befund, daß bei diesen Derivaten nur noch eine einzige lokale Konformation an der Doppelbindung vorgefunden wird, nämlich Typ I; dahingegen schwankt diese lokale Konformation bei den weniger gehinderten Derivaten sehr.

Die Konformationen der verschiedenen Ringsysteme wurden in früheren Arbeiten bereits diskutiert^{8a, f)}.

Spektren¹⁾

Massen- und ¹H-NMR-Spektren der Alkene **4**–**20** zeigen keine Besonderheiten. Alle Versuche, bei tiefen Temperaturen (–100°C) im Falle verdrillter und somit chiraler Alkene ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch das Einfrieren des Racemisierungsprozesses zu beobachten, schlugen bisher fehl. Im ¹³C-NMR-Spektrum fällt die Tieffeldverschiebung der olefinischen Kohlenstoffe gegenüber ungehinderten Vergleichsverbindungen auf (s. Tab. 3; z. B. 123.2 ppm in 2,3-Dimethyl-2-buten¹⁵⁾ bzw. 129.3 ppm im unsubstituierten Bicyclobutyliden¹⁶⁾). Zwar ändert sich die Lage der Signale mit zunehmender Hinderung nicht kontinuierlich, jedoch erkennt man klar eine Tieffeldverschiebung mit zunehmender sterischer Abschirmung der Doppelbindung. Diesem Effekt überlagert sich allerdings der Einfluß der unterschiedlichen Ringgrößen, der z. B. auch in der Reihe der Methylencycloalkane zu starken Schwankungen der chemischen Verschiebung führt¹⁷⁾.

Die UV-Spektren der Alkene **4**–**20** zeigen alle im Bereich zwischen 193 und 228 nm eine sehr intensive Absorption, die, von einigen Ausnahmen abgesehen, einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zuzuordnen ist (s. Tab. 3). In den benzokondensierten Derivaten **7**, **16** und **17** überlagert sich dieser Bande die Absorption durch die aromatischen π -Elektronen. In den Thioetherderivaten **11**, **14** und **15** tritt im gleichen Wellenlängenbereich außerdem eine $n \rightarrow \sigma^*$ -Anregung am Schwefelatom auf¹⁸⁾, die allerdings von relativ geringer Intensität ist und ohne Einfluß auf die Lage des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsmaximums bleiben sollte.

In **7**, **14**–**17** und **19** können jedoch transannulare Wechselwirkungen nicht ausgeschlossen werden. **4** und **14** zeigen außerdem eine Aufspaltung der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande, die wahrscheinlich durch Kopplung mit Schwingungsübergängen hervorgerufen wird. Entsprechendes ist vom unsubstituierten Bicyclobutyliden bekannt¹⁹⁾.

Die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande in **4**–**20** ist gegenüber ungehinderten tetraalkylierten Alkenen (187–191 nm²⁰⁾) bathochrom verschoben und liegt auch bei größeren Wellenlängen als in allen bisher bekannten gehinderten Alkenen²⁰⁾; dies macht sich am stärksten im UV-Spektrum von **20** bemerkbar, dessen Absorption bei 228 nm auftritt. Qualitativ läßt sich mit steigender Hinderung und dadurch bedingter Abnahme der p-p-Überlappung eine Zunahme des bathochromen Effektes feststellen. Allerdings sind bei den meisten Alkenen die numerischen Schwankungen zu klein, um als eindeutiger Indikator für das Ausmaß der Hinderung zu dienen.

Tab. 3. ¹³C-NMR-Resonanzfrequenzen der olefinischen C-Atome, $\pi \rightarrow \pi^*$ -UV-Absorptionsmaxima, Ramanfrequenzen und elektrochemische Oxidationspotentiale (gegen SCE) der Alkene **4**–**20**

	¹³ C-NMR $\delta_{C=C}$ (ppm)		UV (Cyclohexan) λ_{max} (nm) ϵ		Raman $\tilde{\nu}_{C=C}$ (cm ⁻¹)	Oxidations- potentiale $E^{o'}$ (V _{SCE})
4	147.77		199.0 204.5	14600 14400	1670	+ 1.81
5	140.79	149.03	196.0	16000	1650	+ 1.53
6	144.12	149.77	203.0	16100	1629	+ 1.70
7	148.87	153.00	195.0	51000	1631	+ 1.83
8	146.48	152.56	203.0	13400	1619	+ 1.65
9	145.76	150.97	201.5	15100	1568	+ 1.77
10	149.32	149.71	202.0	14400	1545	+ 1.55
11	147.01	151.68	203.0	13600	1533	+ 1.53
12	151.63	151.76	205.0	13500	a)	a)
13	150.91	150.99	207.0	11800	1533	+ 1.31
14	146.67		193.0 203.5	22600 16400	1635	+ 1.72
15	148.94	152.30	209.0	11900	1514	+ 1.57
16	153.97		199.0	32300	1540	+ 1.66
17	151.49	152.84	193.5	51100	a)	a)
18	149.78		203.0	15100	1540	+ 1.37
19	151.27		219.6	3300	1536, 1563	+ 1.69
20	150.56	151.17	228	4890	≤ 1490	+ 0.98

a) Spektrum bzw. Cyclovoltammogramm wurde noch nicht aufgenommen.

Die Schwingungsspektren der Alkene **4**–**20** zeigen Banden bis herauf zu 3090 cm⁻¹. Sie resultieren daraus, daß sich die Methylgruppen auf beiden Seiten der Doppelbindung räumlich sehr nahe kommen und dadurch die Anregung der C–H-Streckschwingungen erschweren²¹⁾. Außerdem äußert sich die sterische Hinderung in einer kräftigen

Absenkung der C=C-Valenzschwingungsfrequenz im Raman-Spektrum gegenüber normalen tetraalkylierten Alkenen (z. B. 1675 cm^{-1} in 2,3-Dimethyl-2-buten²²⁾). Mit zunehmender sterischer Hinderung, also steigender Fragmentierungsspannung, nimmt die Schwingungsfrequenz monoton ab. Mit etwa 1490 cm^{-1} – die genaue Lage ist wegen der Überlagerung mit C–H-Deformationsschwingungsbanden nicht zu ermitteln – weist **20** unseres Wissens von allen bisher synthetisierten Alkenen die niedrigste Frequenz und außerdem die höchste Fragmentierungsspannung auf (zum Vergleich: 1583 cm^{-1} in Tri-*tert*-butylethen²³⁾ und 1533 cm^{-1} in Tetrakis(trimethylsilyl)ethen²⁴⁾).

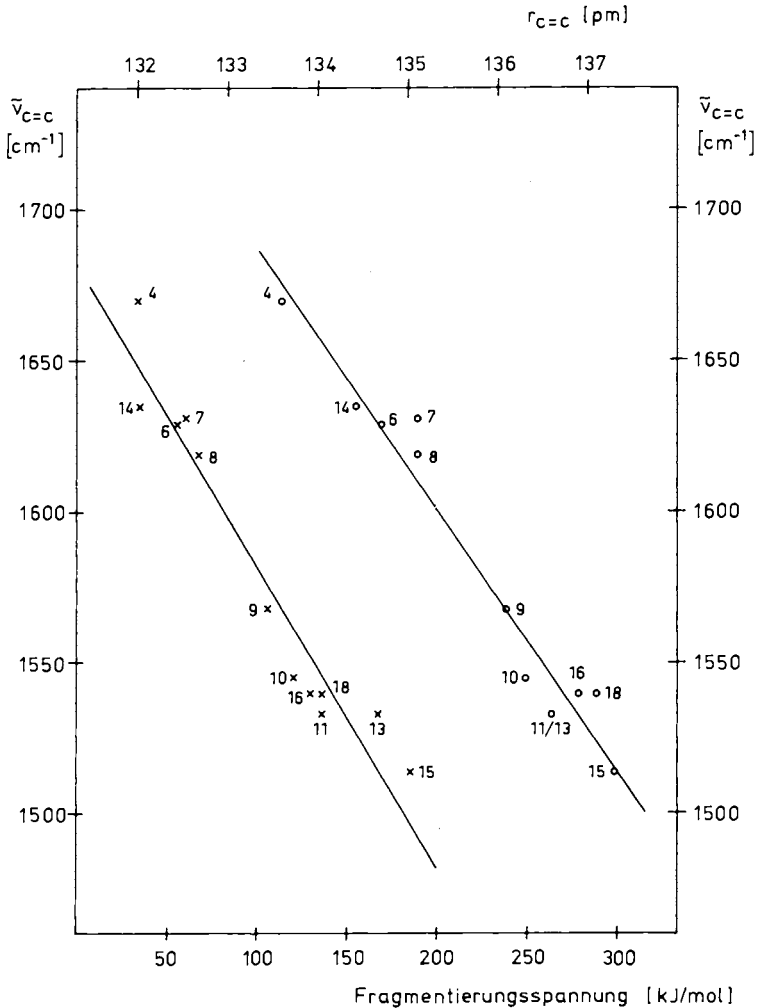


Abb. 1. Lage der C=C-Streckschwingung im Raman-Spektrum ($\bar{\nu}_{C=C}$) als Funktion von Fragmentierungsspannung (x; kJ/mol) und berechneter C=C-Bindungslänge (o; pm).

Die zugehörigen Regressionsgeraden lauten:

$$\bar{\nu}_{C=C} = 1682 - 0.9948 \Delta H_{Fr} \text{ mit } r = 0.9656 \text{ bzw. } \bar{\nu}_{C=C} = 7451 - 43.23 r_{C=C} \text{ mit } r = 0.9777$$

Fragmentierungsspannung und berechneter C = C-Abstand lassen sich befriedigend mit den gemessenen Ramanfrequenzen der Verbindungen **4**–**20** korrelieren (s. Abb. 1). Die Ramandaten erweisen sich damit nach unserer Meinung als das empfindlichste experimentelle Maß zur Beschreibung der Hinderung an der Doppelbindung.

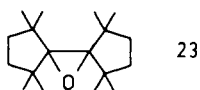
Oxidationspotentiale

Die Schwächung der Doppelbindung äußert sich auch darin, daß alle von uns dargestellten Alkene erheblich leichter elektrochemisch zu oxidieren sind als ungehinderte Alkene, die im allgemeinen zwischen +2.2 und 3.2 V irreversibel oxidiert werden können²⁵). In jüngerer Zeit sind aber mit Biadamantyliden und einigen verwandten Verbindungen mehrere Alkene bekannt geworden, die sich bei Potentialen um +1.5 V zum Teil reversibel zu ihren Radikalkationen oxidieren lassen²⁶).

Wir führten nun cyclovoltammetrische Untersuchungen an **4**–**11**, **13**–**16** und **18**–**20** durch (Pt-Elektrode, Acetonitril/0.2 M LiClO₄, Sweepgeschwindigkeit 0.25 V/s). Sie zeigen, daß alle untersuchten Alkene bei Potentialen zwischen +0.98 und +1.83 V oxidierbar sind (s. Tab. 3), daß aber nur bei **4**, **6**, **8** und **18** eine reversible Einelektronenoxidation zum Radikalkation stattfindet^{27,28}). Tendenziell tritt mit zunehmender sterischer Hinderung die Oxidation leichter ein. Dies ist verständlich, wenn man annimmt, daß durch die Dehnung der zentralen C–C-Bindung im Radikalkation die Spannung gerade bei denjenigen Alkenen am stärksten vermindert wird, die die höchste Fragmentierungsspannung aufweisen. Da in einigen der Alkene neben der Doppelbindung noch weitere oxidierbare Struktureinheiten vorliegen, z. B. Thioethergruppierungen in **11**, **14** und **15**, Aromaten in **7** und **16** und die *cis*-Azogruppierung in **5**, ist eine streng monotone Abnahme der Oxidationspotentiale mit steigender Hinderung ohnehin nicht zu erwarten.

Chemische Reaktivität

Einige vorläufige Versuche zur Reaktivität, die bisher ausschließlich mit dem Alken **18** durchgeführt wurden, weisen darauf hin, daß die sterische Abschirmung der Doppelbindung kaum noch Additionsreaktionen zuläßt. So ist die einzige Reaktion, die **18** noch eingeht, die Epoxidierung. Das Epoxid **23** bildet sich unter verschiedenen Bedin-



gungen: bei der Umsetzung mit *m*-Chlorperbenzoesäure in Chloroform unter ungewöhnlich drastischen Bedingungen (Rückfluß, 90 min), bei der Behandlung mit Ozon auf Kieselgel bei -78°C ²⁹) (Ozonolyse in einer Lösung von Hexan oder Methanol führt zu keiner Umsetzung) sowie sehr langsam bei Behandlung mit einem Überschuß an *tert*-Butylhydroperoxid in Chloroform (Rückfluß, 14 Tage). Mit photochemisch erzeugtem Singulett-Sauerstoff tritt keine Reaktion ein.

Die Hydrierung von **18** gelingt weder katalytisch (10% Pd/C, 170°C, 195 bar, DME, 24 h) noch mit Diimin. Brom addiert sich ebenfalls nicht.

Die vorliegende Arbeit zeigt, wie die Anhäufung sterisch anspruchsvoller Substituenten an einer Doppelbindung nicht nur zu einer Deformation der Bindungsparameter führt, sondern auch zu einer erheblichen Beeinflussung der spektroskopischen Daten und der chemischen Reaktivität.

Wir danken Herrn Prof. B. Schrader für die Aufnahme von Raman-Spektren, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die gewährte Unterstützung, und W. R. dankt der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* für ein Promotionsstipendium.

Experimenteller Teil

Allgemeines: wie in Lit.¹⁾

Versuche zur Oxidation von 2,2,2',5,5,5'-Octamethyl-1,1'-bicyclopentyliden (18)

a) *Umsetzung mit m-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) zu 1,1,4,4,7,7,10,10-Octamethyl-11-oxa-dispiro[4.0.4.1]undecan (23)*: Die Lösung von 68.8 mg (0.28 mmol) **18** und 121.7 mg (0.56 mmol) 80proz. MCPBA in 10 ml absol. CHCl_3 wurde 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel abgezogen und das Produkt säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan, $R_F = 0.06$) von den Säuren getrennt. Es wurden 78.2 mg rohes **23** erhalten, aus denen durch Umkrystallisieren aus Methanol 43.6 mg (59%) analysenreines Produkt gewonnen wurden, Schmp. 98–99°C, farblose Nadeln. – IR (KBr): 3040, 3025, 2950, 2880, 1460, 1380, 1365, 1250, 1190, 1015, 965, 930, 895 (C–O), 840 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz): $\delta = 1.13, 1.30$ (je s; 12 H, CH_3); 1.60 (mc, AA'BB'; 8 H, CH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 15.09 MHz, BB und off res.): $\delta = 27.07, 29.27$ (je q; CH_3); 43.37 (t; CH_2); 44.80 (s; CMe_2); 80.77 ppm (s; CO). – MS (70 eV): $m/e = 264$ (3%, M^+), 249 (32, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 195 (13, $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_9$), 139 (72, $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_8$), 109 (91, $\text{C}_8\text{H}_{13}^+$), 84 (51, $\text{C}_6\text{H}_{12}^+$), 69 (100, C_5H_9^+), 56 (61, C_4H_8^+), 41 (76, C_3H_5^+).

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}$ (264.5) Ber. C 81.75 H 12.20 Gef. C 81.63 H 12.24

b) *Ozonisierung auf Kieselgel*: 25.3 mg (0.102 mmol) **18** wurden auf Kieselgel sublimiert und bei –78°C mit Ozon belegt, dann während 1 h aufgetaut. Elution mit Ether lieferte 18.6 mg (69%) Epoxid **23**; weitere Produkte waren laut DC und GC (XE-60, 170°C isotherm) nicht vorhanden.

c) *Umsetzung mit tert-Butylhydroperoxid (tBuOOH)*: Die Lösung von 28.0 mg (0.113 mmol) **18** in 5 ml absol. CHCl_3 wurde mit 120 mg (1.33 mmol) reinem tert-Butylhydroperoxid 14 d unter Rückfluß erhitzt; jeden dritten Tag wurden erneut 120 mg tBuOOH zugegeben; nach 14 d ließ sich dünnschichtchromatographisch kein Alken mehr nachweisen. Nach Einengen der Lösung wurden säulenchromatographisch (Kieselgel, CH_2Cl_2) 12.4 mg einer Fraktion eluiert, die im wesentlichen das Epoxid **23** enthielt.

¹⁾ IV. Mitteil.: A. Krebs, W. Rüger, B. Ziegenhagen, M. Hebold, I. Hardtke, R. Müller, M. Schütz, M. Wietzke und M. Wilke, Chem. Ber. **117**, 277 (1984), vorstehend.

²⁾ G. D. Mendenhall, D. Griller, D. Lindsay, T. T. Tidwell und K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2441 (1974); S. Brownstein, J. Dunogues, D. Lindsay und K. U. Ingold, ebenda **99**, 2073 (1977); H.-D. Beckhaus, G. Hellmann und C. Rüchardt, Chem. Ber. **111**, 72 (1978).

³⁾ A. Krebs, E. Franken und S. Müller, Tetrahedron Lett. **22**, 1675 (1981).

⁴⁾ ^{4a)} J. A. Boerma, Proefschrift, Universität Groningen 1972. – ^{4b)} D. H. R. Barton, F. S. Guziec jr. und I. Shahak, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1974**, 1794. – ^{4c)} T. G. Back, D. H. R. Barton, M. R. Britten-Kelly und F. S. Guziec jr., J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1976**, 2079. – ^{4d)} G. A. Olah und G. K. S. Prakash, J. Org. Chem. **42**, 580 (1977). – ^{4e)} F. S. Guziec jr. und C. J. Murphy, J. Org. Chem. **45**, 2890 (1980). – ^{4f)} E. R. Cullen, F. S. Guziec jr., M. J. Hollander und C. J. Murphy, Tetrahedron Lett. **22**, 4563 (1981). – ^{4g)} A. Krebs, W. Rüger und W.-U. Nickel, Tetrahedron Lett. **22**, 4937 (1981).

- ⁵) C. Rüchardt und H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.* **92**, 417 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 429 (1980); C. Rüchardt, *Top. Curr. Chem.* **88**, 1 (1980).
- ⁶) T. T. Tidwell, *Tetrahedron* **34**, 1855 (1978), und dort zitierte Arbeiten.
- ⁷) A. Krebs und M. Wilke, unveröffentlicht.
- ⁸) ^{8a}) U. Burkert, *Tetrahedron* **37**, 333 (1981). – ^{8b}) D. Lenoir, H. Dauner und R. M. Frank, *Chem. Ber.* **113**, 2636 (1980). – ^{8c}) D. Lenoir, R. M. Frank, F. Cordt, A. Gieren und V. Lamm, *Chem. Ber.* **113**, 739 (1980). – ^{8d}) G. Favini, M. Simonetta und R. Todeschini, *J. Computational Chem.* **2**, 149 (1981). – ^{8e}) G. Favini, M. Simonetta, M. Sottocornola und R. Todeschini, *J. Computational Chem.* **3**, 178 (1982). – ^{8f}) O. Ermer, *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*, Wolfgang Baur Verlag, München 1981.
- ⁹) U. Burkert und N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, American Chemical Society, Washington 1982; E. Osawa und H. Musso, *Angew. Chem.* **95**, 1 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 1 (1983).
- ¹⁰) N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8127 (1977); N. L. Allinger und Y. H. Yuh, QCPE Programm Nr. 395 (1980).
- ¹¹) N. L. Allinger, *Adv. Phys. Org. Chem.* **13**, 1 (1976).
- ¹²) Vgl. hierzu Anmerkung¹³⁾ in Lit.¹⁾.
- ¹³) M. J. S. Dewar und H. N. Schmeising, *Tetrahedron* **11**, 96 (1960).
- ¹⁴) D. R. Lide jr., *Tetrahedron* **17**, 125 (1962).
- ¹⁵) H. Henry und S. Fliszár, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3312 (1978).
- ¹⁶) L. Knothe, J. Werp, H. Bahsch, H. Prinzbach und H. Fritz, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 709.
- ¹⁷) G. J. Abruscato, P. D. Ellis und T. T. Tidwell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 988; H. Günther und W. Herrig, *Chem. Ber.* **106**, 3938 (1973); S. H. Grover und J. B. Stothers, *Can. J. Chem.* **53**, 589 (1975).
- ¹⁸) H. H. Jaffé und M. Orchin, *Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy*, S. 474, Wiley, New York 1964.
- ¹⁹) L. K. Bee, J. Beeby, J. W. Everett und P. J. Garratt, *J. Org. Chem.* **40**, 2212 (1975).
- ²⁰) G. J. Abruscato, R. G. Binder und T. T. Tidwell, *J. Org. Chem.* **37**, 1787 (1972).
- ²¹) A. Krebs, R. Kemper, H. Kimling, K.-H. Klaska und R. Klaska, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 473, und dort zitierte Arbeiten.
- ²²) D. G. Rea, *Anal. Chem.* **32**, 1638 (1960).
- ²³) G. J. Abruscato und T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4125 (1970).
- ²⁴) H. Sakurai, Y. Nakadaira, M. Kira und H. Tobita, *Tetrahedron Lett.* **21**, 3077 (1980).
- ²⁵) L. L. Miller, G. D. Nordblom und E. A. Mayeda, *J. Org. Chem.* **37**, 916 (1972).
- ²⁶) S. F. Nelsen und C. R. Kessel, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2503 (1979); F. Gerson, J. Lopez, R. Akaba und S. F. Nelsen, ebenda **103**, 6716 (1981).
- ²⁷) F. Gerson, J. Lopez, A. Krebs und W. Rüger, *Angew. Chem.* **93**, 106 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 95 (1981).
- ²⁸) H. Eierdanz und A. Berndt, *Angew. Chem.* **94**, 716 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 690 (1982).
- ²⁹) A. de Meijere, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **27**, 177 (1979).

[108/83]