

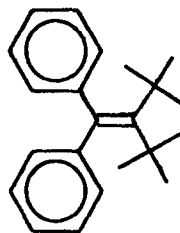
SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN DES BI-2,2,5,5-TETRAMETHYL-  
CYCLOPENTYLIDENS, EINES STERISCH GEHINDERTEN ALKENS

Adolf Krebs\* und Wolfgang Rürger  
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6  
D - 2000 Hamburg 13

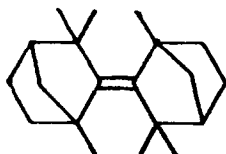
Die Darstellung und die Untersuchung der Eigenschaften sterisch gehinderter Alkene sind in den letzten Jahren Gegenstand intensiver Bearbeitung gewesen <sup>1)</sup>; während die Synthese von 1 bisher nicht gelang <sup>2-5)</sup>, wurden mehrere etwas weniger sterisch gehinderte Alkene, wie z.B. 2 <sup>2)</sup> oder 3 <sup>3)</sup>, in guten Ausbeuten dargestellt.



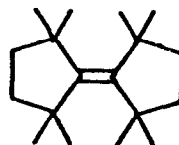
1



2



3

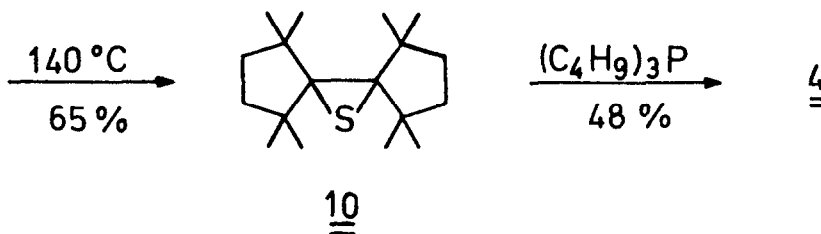
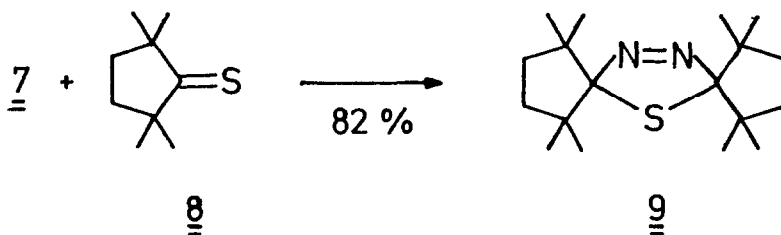
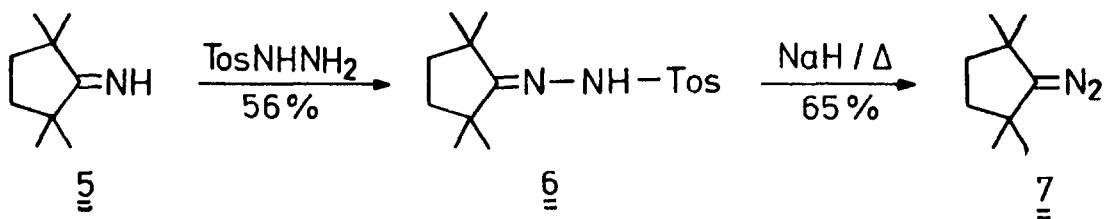


4

Wir berichten nun über die Synthese von 4, das 1 im Substitutionsmuster und der Zahl der Kohlenstoffatome von den bisher synthetisierten Verbindungen am nächsten kommt.

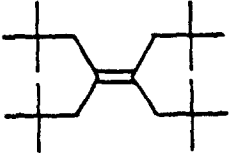
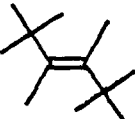
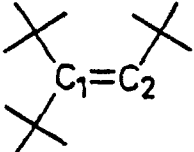
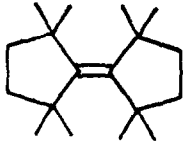
Zur Synthese von 4 haben wir das von Barton und Mitarbeitern <sup>2)</sup> entwickelte Konzept der "zweifachen Extrusion" aus  $\Delta^3$ -1,3,4-Thiadiazolinen benutzt. Ausgehend von 2,2,5,5-Tetramethylcyclopentanimin (5) <sup>6)</sup>

wurde über das Tosylhydrazon 6 das 2-Diazo-1,1,3,3-tetramethylcyclopentan (7) gewonnen, dessen Umsetzung mit 2,2,5,5-Tetramethylcyclopentanthion (8)<sup>6,7</sup> das Thiadiazolin 9 lieferte.



Dessen thermische Zersetzung in der Schmelze ergab neben geringen Mengen an Cycloreversionsprodukten das Thiiran 10, das durch Erhitzen in Tributylphosphan in das Alken 4 überführt wurde<sup>8</sup>). Dagegen trat beim Erhitzen in Toluol ausschließlich Cycloreversion zu 7 und 8 unter anschließender Zersetzung von 7 ein<sup>9</sup>).

4 ist eine farblose, kristalline Substanz vom Schmp. 104 - 105 °C mit interessanten spektroskopischen Eigenschaften, die in der Tab. 1 mit denen einiger anderer sterisch gehinderter Alkene verglichen werden.

	Raman $\bar{\nu}_{C=C}$ (cm <sup>-1</sup> )	UV(Cyclohexan) $\lambda_{max}$ (nm)	<sup>13</sup> C-NMR $\delta_{C=C}$	Lit.
	1607		136,6	4)
	1610		137,3	10)
	1583	194,5 ( $\epsilon$ 13300)	C <sub>1</sub> : 130,9 C <sub>2</sub> : 148,1	11)
	1540	203,0 ( $\epsilon$ 15100)	149,78	

**Tab. 1** : Ramanfrequenzen der C=C-Valenzschwingung, Maxima der Elektronenanregungsspektren und <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebung der olefinischen C-Atome in einigen sterisch gehinderten Alkenen

Von den bisher an sterisch gehinderten Alkenen vergleichbarer Substituentengröße publizierten spektroskopischen Daten zeigt das Molekül 4 sowohl die niedrigste C=C-Valenzschwingungsfrequenz und die am stärksten verschobene <sup>13</sup>C-NMR-Resonanz als auch die längstwellige Absorption im UV-Spektrum. Dies weist auf eine starke Deformation der üblichen Parameter der C=C-Doppelbindung hin. Auch die bei 3030 und 3050 cm<sup>-1</sup> im Raman-Spektrum von 4 auftretenden Banden sprechen für starke abstoßende Wechselwirkungen zwischen den "cis"-ständigen Methylgruppen in den verschiedenen Fünfringen.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie.

Literatur :

- 1) Übersicht : T.T.Tidwell, Tetrahedron 34, 1855 (1978)
- 2) D.H.R.Barton, F.S.Guziec jr. und I.Shahak, J.Chem.Soc.Perkin Trans. I 1974, 1794
- 3) T.G.Back, D.H.R.Barton, M.R.Britten-Kelly und F.S.Guziec jr., J.Chem.Soc. Perkin Trans. I 1976, 2079
- 4) G.A.Olah und G.K.Surya Prakash, J.Org.Chem. 42, 580 (1977)
- 5) J.A.Boerma, Proefschrift Universität Groningen 1972
- 6) C.-P.Klages und J.Voß, J.Chem.Res. (M) 1977, 1831
- 7) P.de Mayo, G.L.R.Petrašiūnas und A.C.Weedon, Tetrahedron Lett. 1978, 4621
- 8) Alle erwähnten Verbindungen wurden durch Elementaranalysen und spektroskopische Daten charakterisiert.
- 9) Eine analoge Beobachtung wurde von R.J.Bushby, M.D.Pollard und W.S.McDonald, Tetrahedron Lett. 1978, 3851 bei der Synthese von Permethyl-4,4'-bi- $\Delta^1$ -pyrazolinylyden gemacht.
- 10) D.Lenoir, Chem.Ber. 111, 411 (1978)
- 11) G.J.Abruscato und T.T.Tidwell, J.Am.Chem.Soc. 92, 4125 (1970) ; G.J.Abruscato, R.G.Binder und T.T.Tidwell, J.Org.Chem. 37, 1787 (1972) ; G.J.Abruscato, P.D.Ellis und T.T.Tidwell, J.Chem.Soc. Chem.Comm. 1972, 988

(Received in Germany 29 January 1979)