

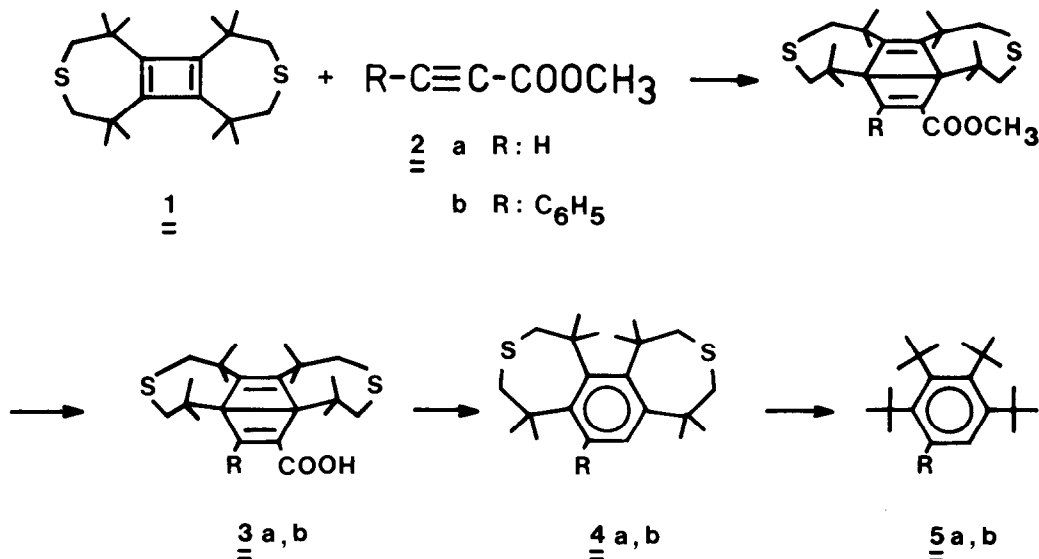
ISOLIERBARE CYCLOBUTADIENE - VI.¹⁾ 1,2,3,4-TETRA-TERT.BUTYLBENZOL,
 2,3,4,5-TETRA-TERT.BUTYLBIPHENYL, 2,3,4,5-TETRA-TERT.BUTYLPYRIDIN UND
 2,3,4,5-TETRA-TERT.BUTYLFURAN

Adolf KREBS*, Erhard FRANKEN und Sigrid MÜLLER

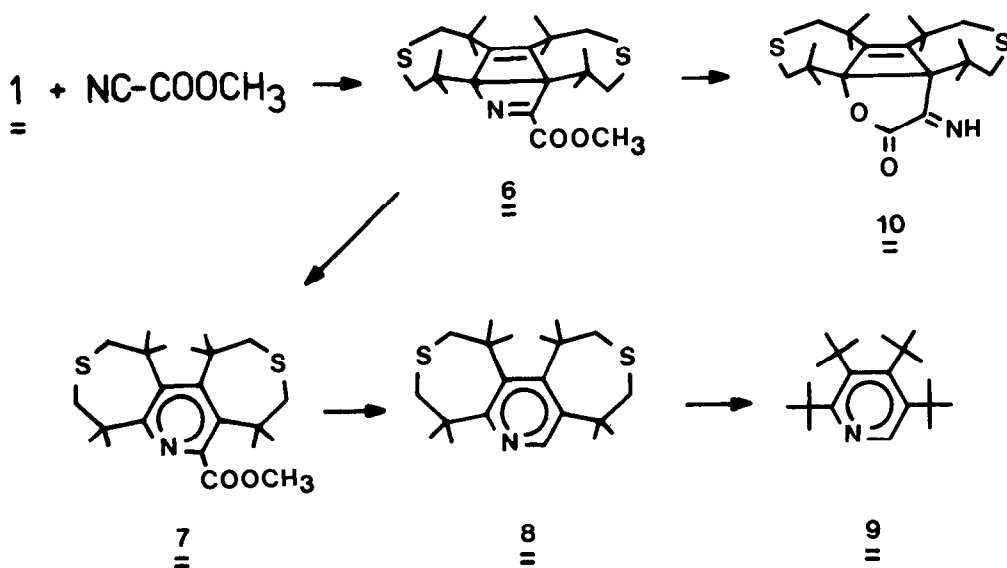
Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Hamburg, Martin-
 Luther-King-Platz 6, D - 2000 Hamburg 13

Summary: Starting from the isolable cyclobutadiene 1 1,2,3,4-tetra-tert.
 butylbenzene (5a), 2,3,4,5-tetra-tert.butylbiphenyl (5b) and 2,3,4,5-tetra-
 tert.butylpyridine (9) were prepared via a Diels-Alder addition, isomeri-
 zation, decarboxylation and subsequent reductive desulfurization. In
 addition, 2,3,4,5-tetra-tert.butylfuran (12) was obtained by reductive
 desulfurization of 11.

Der Einfluß mehrerer raumerfüllender Substituenten auf die Strukturpara-
 meter, die spektroskopischen Eigenschaften und die Reaktivität des Benzols
 und anderer aromatischer Systeme ist Gegenstand vieler Untersuchungen ge-
 wesen²⁾. 1,2,3-Tri-tert.butylbenzol wurde bereits isoliert²⁾, dagegen war
 es bisher noch nicht gelungen 1,2,3,4-Tetra-tert.butylbenzol (5a)³⁾,
 2,3,4,5-Tetra-tert.butylbiphenyl (5b), 2,3,4,5-Tetra-tert.butylpyridin (9)
 und 2,3,4,5-Tetra-tert.butylfuran (12) darzustellen. Wir berichten nun über
 die Synthese dieser Verbindungen, die alle am aromatischen System vier be-
 nachbarte tert. Butylgruppen tragen.



Ausgehend vom Cyclobutadien-Derivat 1⁴⁾ wurden durch Umsetzung mit Propiolsäuremethylester (2a) (80°C, 3h) und Phenylpropiolsäuremethylester (2b) (80°C, 60h) und anschließende Hydrolyse (KOH/EtOH/H₂O) die Dewar-Benzol-Derivate 3a (48%) bzw. 3b (53%) gewonnen. Bei der Decarboxylierung von 3a und 3b (Chinolin, Cu, 250°C, 2.5 h) trat gleichzeitig Isomerisierung zu den Benzolderivaten 4a (Schmp. 157°C, 69%) bzw. 4b (Schmp. 216°C, 54%) ein. Bei 95°C in Dioxan wurden mit W7-Raney-Nickel 4a (65 h) und 4b (39 h) reaktiv entschweifelt unter Bildung von 5a (53%) bzw. 5b (20%) (Spektroskopische Daten s. Tab. 1).



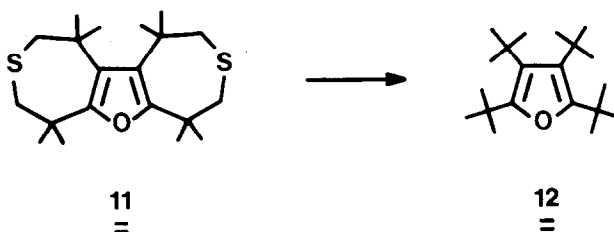
Zur Darstellung von 2,3,4,5-Tetra-tert.butylpyridin (9) wurde 1 mit Cyanameisensäuremethylester (C₅H₆, Rückfluß, 1.5 h) zum Dewar-Pyridin-Derivat 6 (57%) umgesetzt; dies wurde entweder thermisch (m-Xylol, 6 h, Rückfluß, 37%) oder katalytisch (10 n HCl, 20 h, 25°C, 69%) zum Pyridin-Derivat 7 (Schmp. 165°C) isomerisiert. Bei Behandlung von 6 mit wässr. ethanolischer Kalilauge entstand unter Ringerweiterung das Iminolacton 10 (97%, Schmp. 207.5°C). Die Hydrolyse von 7 mit wässr. ethanolischer Kalilauge lieferte unter gleichzeitiger Decarboxylierung 8 (Schmp. 156°C, 93%), dessen reduktive Entschwefelung (Raney-Nickel W 7, Dioxan, 34 h, 100°C, 80%) zum erwünschten 2,3,4,5-Tetra-tert.butylpyridin 9 führte (Spektroskopische Daten, Tab. 1).

Tabelle 1: Spektroskopische Daten der Verbindungen 5a, 5b, 9 und 12

	$^1\text{H-NMR}$ (δ -Werte) ¹⁾	$^{13}\text{C-NMR}$ (δ -Werte) ¹⁾	UV (λ_{max} , (ϵ)) ²⁾
<u>5a</u>	1,38,1.47(2s, je 18H, t.But.) 6.79(s, 2H, Aromaten-H)	34.4, 36.0 (je 6CH ₃), 38.6, 43.9 (je 2C _q -CH ₃), 122.3 (2 CH-aromat.), 145.4, 152.9 (je 2 C _q - aromat.)	200 (12800), 236 (15600), 288 (3200)
<u>5b</u>	1.27, 1.41, 1.42, 1.49 (4s, je 9H, t.But.) 6.38(s, 1H, Aromaten-H) 7.23-7.41(m, 5H, Aromaten-H)	34.5, 35.1, 35.8, 36.1 (je 3CH ₃), 38.8, 40.8, 42.7, 47.3 (je 1C _q -CH ₃), 125.6, 128.1 (CH-aromat.), 137.2, 143.2, 144.0, 147.0, 151.4, 156.8 (je 1C _q - aromat.)	194 (26000), 262 (11100)
<u>9</u>	1.46, 1.41, 1.35, 1.30 (4s, je 9H, t.But.) 7.92(s, 1H, Aromaten-H)	32.6, 34.4, 35.4, 35.6 (je 3 CH ₃), 37.5, 41.4, 42.5, 44.1 (je 1 C _q -CH ₃), 140.0, 146.5, 160.7, 163.2 (je 1 C _q -aromat.), 141.4 (CH-aromat.)	210 (9800), 226 (10100), 336 (1200)
<u>12</u>	1.38, 1.45(2s, je 18H, t.But.)	31.7 (CH ₃), 32.6 (C _q -CH ₃), 34.9 (CH ₃), 36.1 (C _q -CH ₃), 128.7 (C-3), 152.5 (C-2)	192 (13400), 226 (7700)

1) CDCl₃ oder CD₂Cl₂, TMS int., 27°C2) λ_{max} in nm, n-Hexan

Auch das 2,3,4,5-Tetra-tert.butylfuran konnte ausgehend von 1 hergestellt werden. Hierzu wurde das bereits bekannte 11 ⁵⁾ unter analogen Bedingungen zu 12 (Schmp. 114°C, 70%) (Spektroskopische Daten s. Tab. 1) hydrierend entschweifelt.



Die erhebliche Deformation der üblichen Strukturparameter des Benzolrings wird am deutlichsten im UV-Spektrum sichtbar. So wird die längstwellige Absorption ($^1B_{2u}$) beim Übergang von 1,2,4,5-Tetra-tert.butylbenzol (13) ⁶⁾ zu 5a um 13 nm bathochrom verschoben und dabei gleichzeitig die Extinktion um etwa eine Zehnerpotenz erhöht. Dagegen wird der Extinktionskoeffizient der $^1E_{1u}$ -Bande bei etwa 200 nm im UV-Spektrum von 5a im Vergleich zu 13 von 56500 auf 12800 herabgesetzt.

Die Strukturen aller erwähnten Verbindungen wurden durch die üblichen spektroskopischen Daten (MS, IR-, 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren) und korrekte Elementaranalysen bewiesen.

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

- 1) 5. Mitteilung: J. Wirz, A. Krebs, H. Schmalstieg, H. Angliker, *Angew.Chem.* 93 (1981) im Druck.
- 2) Übersichten: a) A. Greenberg, J.F. Liebman, *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York, 1978, S. 146-153; b) J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Mc Graw-Hill, New York, 1977, S. 148-150; c) H. Hopf, *Chem. in uns. Zeit* 10, 114 (1975).
- 3) Kürzlich wurde über die Synthese eines Derivats von 1 berichtet: G. Maier, K.-A. Schneider, *Angew.Chem.* 92, 1056 (1980); *Angew.Chem.Int. Ed.Engl.* 19, 1022 (1980).
- 4) A. Krebs, H. Kimling, R. Kemper, *Liebigs Ann.Chem.* 1978, 431.
- 5) A. Krebs, R. Kemper, H. Kimling, K.H. Klaska, R. Klaska, *Liebigs Ann. Chem.* 1979, 473.
- 6) C. Hoogzand, W. Hübel, *Tetrahedron Lett.* 1961, 637.

(Received in Germany 10 February 1981)