

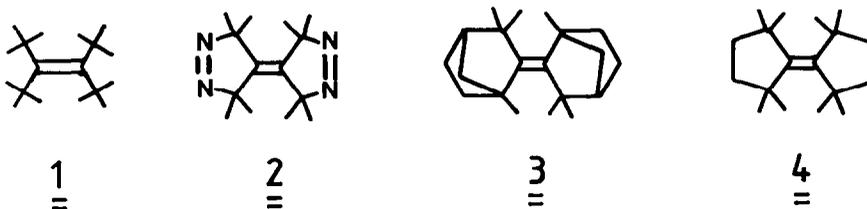
SYNTHESE VON VERBRUCKTEN DERIVATEN DES TETRA-TERT. BUTYLETHENS

Adolf Krebs<sup>X</sup>, Wolfgang Ruger und Wolf-Ulrich Nickel

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

**Summary:** The sterically hindered alkenes 6 and 7, which are potential precursors for the synthesis of tetra-tert. butylethene, were prepared. Attempts at the synthesis of 5 via the thiadiazoline route failed.

Sterisch gehinderte Alkene sind aufgrund ihrer ungewöhnlichen strukturellen Parameter und als Modellsubstanzen für den Einfluß sterischer Effekte auf die Eigenschaften und die Reaktivität in letzter Zeit intensiv untersucht worden<sup>1)</sup>. Hauptziel der synthetischen Bemühungen<sup>2-7)</sup> ist Tetra-tert. butylethen 1. Jedoch wurden bis heute nur verbrückte Derivate von 1 dargestellt, deren Fragmentierungsspannungen<sup>8)</sup> deutlich unter der von 1 liegen, wie z.B. 2<sup>9)</sup>, 3<sup>4)</sup> und 4<sup>10)</sup>.

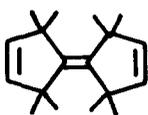


Ein erfolgversprechender Weg zur Synthese von 1 erscheint uns die Darstellung von Bicycloalkylidenen, die die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten wie 1, aber zusätzlich eine funktionelle Gruppe, die möglicherweise eine nachträgliche Ringöffnung zu 1 gestattet. Neuere Ergebnisse von Guziec und Mitarbeitern<sup>6,7)</sup> veranlassen uns, über unsere eigenen Arbeiten zur Synthese von 5, 6 und 7 zu berichten<sup>11)</sup>.



X = O, S

5



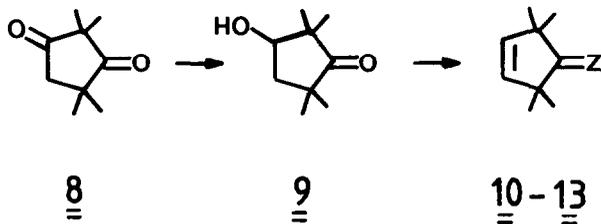
6



7

Bei der Umsetzung von 2,2,6,6-Tetramethyl-4-thiacyclohexanthion<sup>12)</sup> mit 2-Diazo-1,1,3,3-tetramethyl-5-thiacyclohexan<sup>2,6)</sup> läßt sich das gewünschte Thiadiazolin bei Raumtemperatur nicht isolieren. Das gleiche gilt für die Umsetzung von 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxacyclohexanthion mit 2-Diazo-1,1,3,3-tetramethyl-5-oxacyclohexan<sup>12)</sup>. Dies führen wir auf die zu hohe sterische Hinderung zurück, die z.B. auch die direkte Synthese von 1 aus 2,2,4,4-Tetramethylpentan-3-thion und 3-Diazo-2,2,4,4-tetramethylpentan<sup>3,4)</sup> verhindert. Die Alkene 5 ( X = O, S ) waren daher auf dem Thiadiazolinwege nicht erhältlich.

Bi-3,3,5,5-tetramethylcyclopenten-4-yliden (6) ließ sich auf folgendem Wege gewinnen: 2,2,4,4-Tetramethylcyclopentan-1,3-dion(8)<sup>13)</sup> wurde mit Lithium-tri(tert.butoxy)aluminiumhydrid regioselektiv zum Alkohol 9 reduziert (78% Ausbeute), aus dem durch Xanthogenatpyrolyse das 2,2,5,5-Tetramethylcyclopentenon (10) erhalten wurde (79%). Über das Hydrazon 11 (76%) wurde durch Oxidation mit Nickelperoxid das Diazoalkan 12 und bei Behandlung mit S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>14)</sup> das Thion 13 dargestellt. Cycloaddition von 12 an 13 ergibt das Thiadiazolin 14, das beim Erhitzen auf 140°C neben den Cycloreversionsprodukten das Thiiran 15 liefert (50%). Umsetzung mit Tri-n-butylphosphan ergibt das gewünschte Alken 6 (76%, Schmp. 108°C).

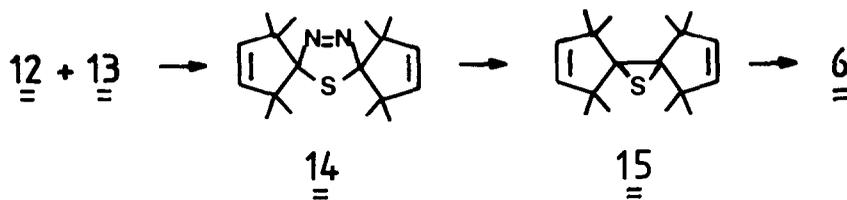


10: Z = O

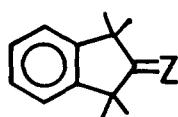
11: Z = N-NH<sub>2</sub>

12: Z = N<sub>2</sub>

13: Z = S



Bi-1,1,3,3-tetramethylindan-2-yliden (7) konnte auf analogem Wege nicht erhalten werden. Zwar bildet sich aus 1,1,3,3-Tetramethylindan-2-thion (16)<sup>15)</sup> und 2-Diazo-1,1,3,3-tetramethylindan (17)<sup>12)</sup> das entsprechende Thiadiazolin, doch führt dessen Thermolyse nicht zum gewünschten Thiiran<sup>12)</sup>. Daher wurde auf die Selenadiazolinmethode<sup>4)</sup> zurückgegriffen:



16 - 18

16: Z = S  
17: Z = N<sub>2</sub>  
18: Z = Se

Bei der Umsetzung des Diazoalkans 17 mit dem Selen 18<sup>15)</sup> wurde ein kristallines Selenadiazolin (59%) erhalten; beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt hinaus (210°C) tritt als Hauptreaktion Cycloreversion zu 17 und 18 ein; so kann 18 in 62% Ausbeute zurückgewonnen werden. Mit 19% Ausbeute entsteht aber auch das gesuchte Alken 7 (Schmp. 263 - 265°C).

Untersuchungen zur Ringöffnung von 6 und 7 sind zur Zeit im Gange.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit, Prof. F.S.Guziec für die Überlassung eines Vorabdrucks seiner Publikation<sup>7)</sup>, und W.Ruger dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.

Literatur und Anmerkungen :

- 1) Übersicht : T.T. Tidwell, Tetrahedron 34, 1855 (1978).
- 2) J.A.Boerma, Proefschrift Universitat Groningen 1972 .
- 3) D.H.R.Barton, F.S.Guziec jr. und I.Shahak,  
J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1 1974, 1794.
- 4) T.G.Back, D.H.R.Barton, M.R.Britten-Kelly und F.S.Guziec jr.,  
J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1 1976, 2079 .
- 5) G.A.Olah und G.K.S.Prakash, J.Org.Chem. 42, 580 (1977).
- 6) F.S.Guziec jr. und C.J.Murphy, J.Org.Chem. 45, 2890 (1980).
- 7) E.R.Cullen, F.S.Guziec jr., M.I.Hollander und C.J.Murphy,  
Tetrahedron Letters, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 8) U.Burkert, Tetrahedron 37, 333 (1981).
- 9) R.J.Bushby, M.D.Pollard und W.S.McDonald, Tetrahedron Letters  
1978, 3851.
- 10) A.Krebs und W.Rüger, Tetrahedron Letters 1979, 1305.
- 11) Alle neu dargestellten Verbindungen wurden durch Elementaranalysen und spektroskopische Daten charakterisiert. Die angegebenen Ausbeuten sind nicht optimiert. Wichtigste spektroskopische Daten von 6 und 7 :  
6 :  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 1.45$  (s; 24H,  $\text{CH}_3$ ), 5.16 (s; 4H, CH). -  $^{13}\text{C-NMR}$  (20.14 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 31.02$  ( $\text{CH}_3$ ), 51.98 ( $\underline{\text{C}}-\text{CH}_3$ ), 138.06 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 151.27 ( $\text{C}=\text{C}$ ). - Raman ( Kristall ) : 1665, 1563, 1536  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ). - UV ( Cyclohexan ) :  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 219.6 nm ( 3300 ).  
7 :  $^1\text{H-NMR}$  ( 270 MHz,  $\text{CDCl}_3$  ) :  $\delta = 1.79$  (s; 24 H,  $\text{CH}_3$  ), 7.21 ( AA'BB' ; 8 H, Aromaten-H ). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( 20.14 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_2\text{Cl}_2$  1:4 ) :  $\delta = 32.78$  ( $\text{CH}_3$  ), 50.04 ( $\underline{\text{C}}-\text{CH}_3$  ), 121.59, 126.31 ( je Aromaten- $\underline{\text{C}}\text{H}$  ), 150.91 ( Aromaten-C ), 153.97 ( $\text{C}=\text{C}$ ). - Raman ( Kristall ) : 1540  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ). - UV ( Cyclohexan ) :  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 199.0 (32300), 209sh (25800), 227sh (4600), 233sh (3700), 257.3 (1470), 263.9 (2160), 270.7 nm (2070).
- 12) W.Rüger, Dissertation , Universität Hamburg 1981.
- 13) A.P.Krapcho, D.R.Rao, M.P.Silvon und B.Abegaz,  
J.Org.Chem., 36, 3885 ( 1971 ).
- 14) R.Okazaki, K.Inoue und N.Inamoto, Tetrahedron Letters 1979, 3673.
- 15) C.-P.Klages und J.Voß, Chem.Ber. 113, 2255 ( 1980 ).

(Received in Germany 30 July 1981)