

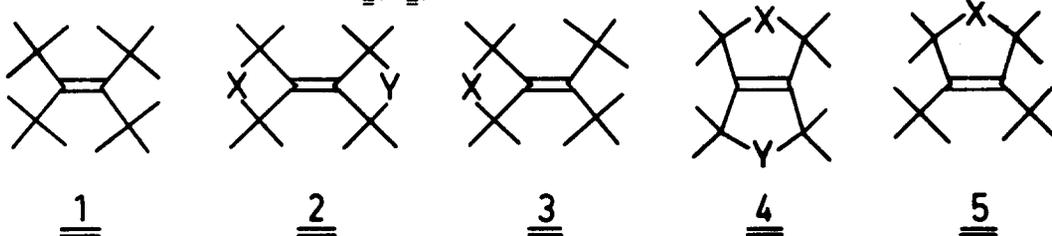
STERISCH GEHINDERTE ALKENE - VI.¹⁾
AUF DEM WEG ZUM TETRA-TERT. BUTYLETHEN

Adolf Krebs*, Wolfgang Born, Bernd Kaletta, Wolf-Ulrich Nickel
und Wolfgang Rürger
Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Hamburg
Martin-Luther-King-Platz 6, D - 2000 Hamburg 13

Summary: Several potential precursors of 1 were synthesized, among them the tetraaldehyde 10, tri-tert. butylmethyl ethene (16) and the diketone 18.

Das Tetra-tert. butylethen (1) ist das bis jetzt unerreichte Ziel der synthetischen Bemühungen mehrerer Arbeitskreise^{2-4, 11)}. In dieser Arbeit möchten wir über die Fortschritte auf diesem Gebiet berichten, wobei wir drei verschiedene Konzepte benutzt haben:

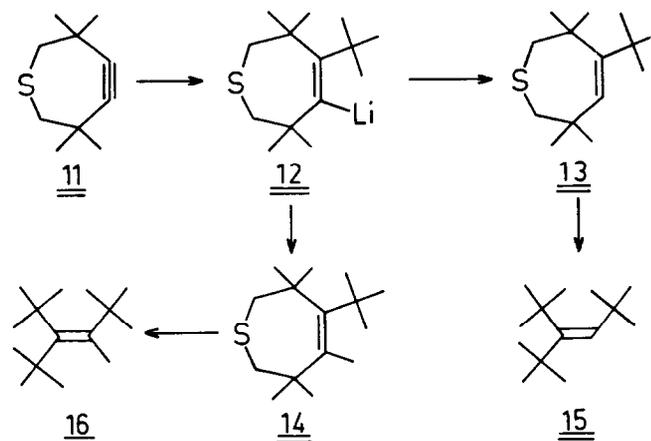
1. Direkte Kopplung von zwei Einheiten, die jeweils bereits zwei tert. Butyl-Gruppen enthalten. Hierbei wird die sterisch gehinderte C=C-Doppelbindung erst im letzten Schritt erzeugt; dagegen werden in den folgenden beiden Synthesewegen zunächst die zentrale Doppelbindung und anschließend die vier tert. Butyl-Gruppen aufgebaut.
2. Ringöffnung geeigneter Vorstufen, die bereits die entsprechende Anzahl von C-Atomen und mindestens eine geminale Verbrückung der olefinischen Kohlenstoffe besitzen (2, 3).



3. Ringöffnung analoger Vorstufen, die mindestens eine vicinale Verbrückung der olefinischen Kohlenstoffe enthalten (4, 5). Im Falle von 2. und 3. müssen die Gruppen X und Y später in je 2 Methylgruppen verwandelt werden.

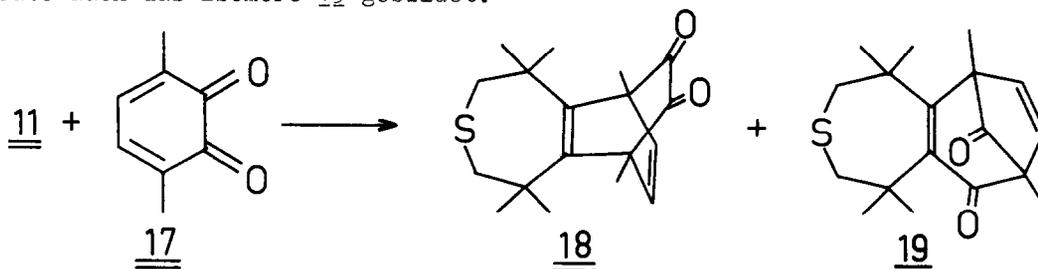
Zu 1. Die direkte Kopplung von Di-tert. butyl-keton mit niederwertigen Titanverbindungen^{5, 6)}, die Umsetzung von Di-tert. butyldiazomethan (6) mit Di-tert. butylthioke-ton oder Di-tert. butylselenoketon^{7, 8)} und die Photolyse von 6⁴⁾ führten nicht zu 1.

Wir haben nun die Reaktion von 3,3-Dihalogen-2,2,4,4-tetramethylpentanen 7 mit Metallen untersucht; die Verbindungen 7 wurden durch Umsetzung von 6 mit den entsprechenden Halogenen gewonnen⁹⁾.



Für die Synthese überbrückter Derivate des Typs 4 bieten sich Diels-Alder-Additionen an 11 an. 3,6-Dimethyl-o-benzochinon (17) ist ein elektronenarmes Dien und besitzt die benötigte Anzahl und Anordnung von C-Atomen.

Bei der Umsetzung von 11 mit 17 (40°C, 7d, CHCl₃) wurde das gewünschte Addukt 18 (25%) erhalten; leider wurde bei dieser Reaktion in etwa gleicher Ausbeute auch das Isomere 19 gebildet.



18 besitzt die gewünschte Anzahl von Kohlenstoffatomen und funktionelle Gruppen, die im Prinzip in tert.-Butylsubstituenten umgewandelt werden können; Versuche hierzu sind im Gange. Die Strukturen der Verbindungen 10, 14, 16 und 18 wurden durch die spektroskopischen Daten und die Elementaranalysen bewiesen (s. Tabelle).

Wie schon bei anderen sterisch gehinderten Alkenen beobachtet ¹⁾, treten auch in den Raman-Spektren von 14 und 16 besonders niedrige C=C-Valenzschwingungsfrequenzen auf; bei 10 sind sie sogar so stark verschoben, daß ihre Position wegen der Überlagerung mit C-H-Deformationsschwingungsbanden nicht mehr genau zu ermitteln ist. Auch im UV-Spektrum von 16 zeigt sich eine starke bathochrome Verschiebung für den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang, dessen Maximum bei 234 nm ($\epsilon = 5000$) liegt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. B. Schrader, Essen, für die Aufnahme von Raman-Spektren, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die gewährte Unterstützung.

Spektroskopische Daten von 10, 14, 16 und 18

	¹ H-NMR [δ]	¹³ C-NMR [δ]	IR [cm ⁻¹]	Raman [cm ⁻¹]
<u>10</u>	1.43(s, 24H, CH ₃); 9.41(s, 4H, CHO)	25.48(CH ₃); 56.17(C _q); 150.17(C=C); 199.10(C=O).	3030, 2980 2920, 2720 1730(C=O)	3022, 2983, 2957 1736, 1715(C=O) 1461, 837.6
<u>14</u>	1.12, 1.32, 1.36, 1.51 (s, je 3H, C _q -CH ₃); 1.31(s, 9H, C(CH ₃) ₃); 1.79(s, 3H, =C-CH ₃); 1.89, 2.98(je d, 2H, J=13.6Hz, CH ₂ -S); 2.97, 2.03(je d, 2H, J=13.4Hz, CH ₂ -S)	22.22, 31.51, 33.42(CH ₃) 34.41(C(CH ₃) ₃); 39.59, 43.75, 43.98(C _q); 40.38, 45.78(CH ₂); 143.31, 150.50(C=C)	3050, 3030 2965	1533.6(C=C) 824.8
<u>16</u>	1.23, 1.32, 1.34 (je s, je 9H, C(CH ₃) ₃) 1.76(s, 3H, CH ₃)	24.21(CH ₃); 32.04, 34.13, 34.93(C(CH ₃) ₃); 40.00, 40.12 41.10(C(CH ₃) ₃); 145.10, 152.60(C=C)	3070, 3040 3020, 2960 2920	1516.0(C=C) 824.8
<u>18</u>	1.38, 1.47, 1.86 (je s, je 6H, CH ₃); 2.59(s, 4H, CH ₂); 6.07(s, 2H, =C-H)	17.25, 28.30(CH ₃); 43.67, 57.98(C _q); 43.82(CH ₂); 137.96(C=C-H); 148.76 (C=C); 183.43(C=O)	3035, 1725(C=O)	

Literatur und Fußnote

- 1) 5. Mitteilung: A. Krebs, W. Rürger, W.-U. Nickel, M. Wilke und U. Burkert, Chem. Ber. im Druck.
- 2) E.R. Cullen, F.S. Guziec jr. und C.J. Murphy, J. Org. Chem., 47, 3563 (1982) und dort zitierte Arbeiten.
- 3) D. Lenoir, H.R. Seikaly und T.T. Tidwell, Tetrahedron Lett. 1982, 4987.
- 4) J.E. Gano, R.H. Wettach, M.S. Platz und V.P. Senthilnathan, J. Am. Chem. Soc. 104, 2326 (1982).
- 5) G.A. Olah und G.K.S. Prakash, J. Org. Chem. 42, 580 (1977).
- 6) D. Lenoir und H. Burghard, J. Chem. Research (S) 1980, 396.
- 7) D.H.R. Barton, F.S. Guziec jr. und I. Shahak, J. C. S. Perkin I 1974, 1794.
- 8) T.G. Back, D.H.R. Barton, M.R. Britten-Kelly und F.S. Guziec jr., J. C. S. Perkin I, 1976, 2079.
- 9) Die Strukturen von 7a-c wurden durch spektroskopische Daten gesichert.
- 10) A. Krebs, W. Rürger und W.-U. Nickel, Tetrahedron Lett. 1981, 4937.
- 11) A. Krebs, W. Rürger, B. Ziegenhagen, M. Hebold, I. Hardtke, R. Müller, M. Schütz, M. Wietzke und M. Wilke, Chem. Ber. im Druck.
- 12) A. Krebs und J. Wilke, Topics in Current Chemistry 109, 189, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- 13) G.J. Abruscato und T.T. Tidwell, J. Am. Chem. Soc. 92, 4125 (1970).

(Received in Germany 10 August 1983)