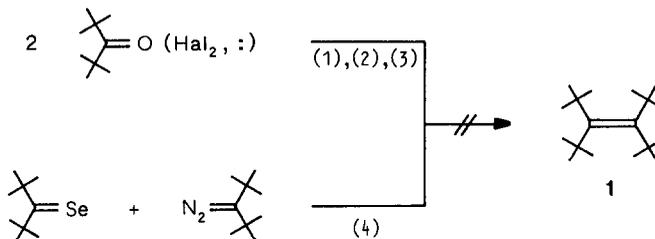


TETRAKIS(1-METHYLCYCLOPROPYL)ETHYLEN

Thomas Loerzer, Ralf Gerke und Wolfgang Lüttke*
 Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen
 Tammannstr. 2, D-3400 Göttingen, Germany

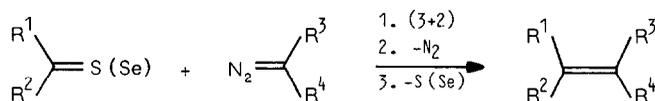
Summary: Tetrakis(1-methylcyclopropyl)ethylene, a potential precursor for the synthesis of tetra-tert-butylethylene, has been prepared and spectral properties are described.

Alle Versuche zur direkten Synthese des sterisch extrem gehinderten Tetra-tert-butylethylens **1** blieben bislang ohne Erfolg¹⁾. Zum Einsatz kamen dabei die McMurry-Reaktion (1)²⁾, die reduktive Kupplung von geminalen Dihalogeniden (2)³⁾, die Carben-Dimerisierung (3)⁴⁾ und die zweifache Extrusion an Selenadiazolinen (4)^{5b)}.



Ein alternativer Weg sieht vor, überbrückte Vorstufen, d.h. Bi(cycloalkylidene), zu synthetisieren, aus denen sich dann **1** durch Ringöffnungsreaktionen erhalten lassen sollte; dieses Vorhaben konnte allerdings noch nicht verwirklicht werden⁶⁾.

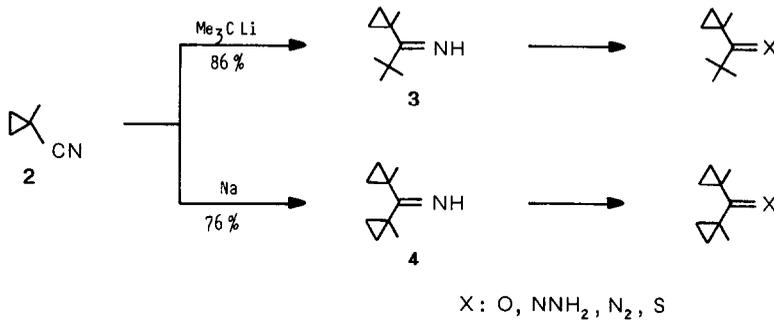
Wir berichten hier über einen weiteren Weg zu tauglichen Vorläufern von **1**. Dabei wird die Erfahrung genutzt, daß 1-Methylcyclopropylgruppen gegenüber tert-Butylgruppen einen sehr viel kleineren Raumbedarf aufweisen und zudem in diese umgewandelt werden können⁷⁾. Es lag deshalb nahe, gemischt 1-methylcyclopropyl-tert-butylsubstituierte Ethylene herzustellen. Als Syntheseverfahren der Wahl bot sich die Extrusionsmethode von BARTON⁵⁾ an, die es ermöglicht, Anzahl und Position dieser Gruppen in weiten Grenzen zu variieren. Von den dazu benötigten Ausgangsmaterialien - Thioketone (Selone) und Diazomethane - waren bislang nur die di-tert-butylsubstituierten^{5,8)}, nicht jedoch die 1-methylcyclopropylhaltigen Verbindungen bekannt.



R¹: 1-Methylcyclopropyl, tert-Butyl

Diese lassen sich nach modifizierten Literaturvorschriften leicht erhalten. So liefert die Addition von tert-Butyllithium an 1-Methylcyclopropan-carbonsäurenitril **2** das Imin **3**⁹⁾, die Reduktion von **2** mit

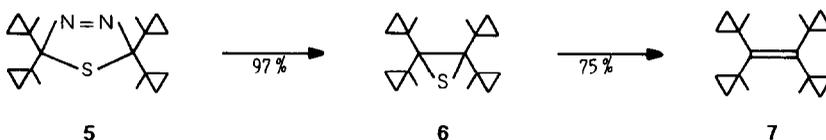
Natrium hingegen das Imin **4**¹⁰⁾.



Aus den Iminen **3** und **4** sind die entsprechenden Ketone bzw. Hydrazone durch Hydrolyse bzw. Hydrazinolyse gut zugänglich¹⁰⁾. Die Hydrazone wiederum lassen sich mit Nickelperoxid¹¹⁾ zu den Diazoalkanen oxidieren, sie lassen sich aber auch nach INAMOTO et al.¹²⁾ mit S₂Cl₂ zu den Thionen umsetzen.

(3+2)-Cycloadditionsexperimente aller möglichen Thion/Diazoalkan-Paare zeigten, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten und ebenso die Ausbeuten an Thiadiazolinen mit steigender Anzahl von tert-Butylgruppen stark abnehmen; das hochsubstituierte Tri-tert-butyl-(1-methylcyclopropyl)-thiadiazolin konnte nurmehr massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Die Thermolyse der verschiedenen Thiadiazoline führte nur im Falle der Tetrakis(1-methylcyclopropyl)-Verbindung **5** zu dem entsprechenden Thiiran **6**, sonst wurden ausschließlich Cycloreversionen und auch Dreiringöffnungen beobachtet.

Das Thiiran **6** ließ sich mit Tributylphosphin glatt zum Tetrakis(1-methylcyclopropyl)ethylen **7** entschwefeln. **7** stellt somit das bisher höchstsubstituierte Ethylen dar, das sich gerade noch über ein Thiadiazolin herstellen läßt und dessen Doppelbindungssubstituenten sämtlich durch innere Rotation beweglich sind.



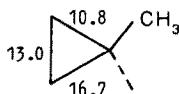
Außer den Thiadiazolinen wurden auch die vergleichbar aufgebauten Selenadiazoline thermolysiert, da sie bekanntlich sterisch überladene Olefine oft in wesentlich besseren Ausbeuten liefern als ihre Schwefel-Analoga^{5b,6c)}. Unsere Versuche ergaben, daß sich auf diese Weise zwar ebenfalls das per-(1-methylcyclopropyl)-substituierte Alken **7**, nicht aber gemischt 1-methylcyclopropyl-tert-butylsubstituierte Ethylene synthetisieren lassen. Untersuchungen zur hydrogenolytischen Öffnung der Cyclopropanringe von **7** sind im Gange.

7, ein farbloser Feststoff, der im Bereich zwischen 126 und 130° C schmilzt, ist anhand seiner spektroskopischen Daten¹³⁾ eindeutig zu identifizieren. Sein 200-MHz-¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) weist bei 20° C das Singulett der Methylgruppen bei δ = 1.25 ppm auf. Die Cyclopropylprotonen sind auf drei breite Multipletts bei δ = 0.02 - 0.40, 0.36 - 0.60 und 0.77 - 1.18 ppm verteilt, wobei die Integrale ein Verhältnis von 1:2:1 widerspiegeln. Dies deutet bereits auf eine behinderte Rotation der 1-Methylcyclopropylgruppen hin.

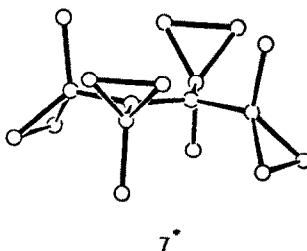
Linienverbreiterungen zeigt auch das bei derselben Temperatur registrierte 50.3-MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3). Da insgesamt zwei CH_2 -Resonanzen vorhanden sind, müssen die Signale bei $\delta = 16.29$ (CH_2), 17.50 (CH_2), 19.65 (C), 25.09 (CH_3) und 142.32 ppm (C) dem "eingefrorenen" Konformer von **7** zugeordnet werden. Oberhalb von 31°C koaleszieren die CH_2 -Resonanzen. Nach der Koaleszenztemperaturmethode¹⁴⁾ ließ sich daraus die Barriere für die 1-Methylcyclopropyl-Rotation zu $\Delta G_{304}^* = 61.9$ kJ/mol abschätzen. Einen ähnlich großen Wert von 71.1 kJ/mol für die Rotationsbehinderung der Doppelbindungssubstituenten findet man auch beim Tetraisopropylethylen¹⁵⁾, was auf eine vergleichbare Raumerfüllung der 1-Methylcyclopropyl- und der Isopropylgruppe schließen läßt.

Wie ein Vergleich der IR- und Raman-Spektren sowohl des kristallinen als auch des gelösten Ethylens **7** zeigt, treten eine Reihe von Frequenzkoinzidenzen auf¹³⁾. Das Alternativverbot wird somit nicht befolgt, und deshalb muß **7** in einer nicht-zentrosymmetrischen Konformation vorliegen.

Weitere Aussagen über die Konformation von **7** lassen sich aus dem bei -30°C aufgenommenen INADEQUATE- ^{13}C -NMR-Spektrum¹⁶⁾ gewinnen. Man findet nämlich, daß $^1J_{\text{CC}}$ -Kopplungen zwischen jedem Cyclopropyl-C-Atom und seinen Nachbarkernen auftreten. Die Werte lauten 10.8 und 16.7 Hz für die Dreiringkopplungen zwischen dem quartären Zentrum und den Methylen-C-Atomen sowie 13.0 Hz für die Kopplung zwischen den beiden Methylen-C-Atomen.



Die Methylen-C-Atome eines jeden Cyclopropanrings sind also chemisch inäquivalent, was aber nur bei gauche-ständigen 1-Methylcyclopropylgruppen möglich ist, da diese keine Symmetrieebene besitzen. Aufgrund dieser Ergebnisse nehmen wir an, daß **7** in der abgebildeten D_2 -Konformation **7*** vorliegt, denn bei dieser sind die Doppelbindungssubstituenten in idealer Weise gestaffelt; die sterischen Wechselwirkungen sollten hier minimal sein.



Herrn Dr. W. Herres, Fa. BRUKER (Karlsruhe), danken wir für die Aufnahme der IR-Spektren, Herrn Prof. Dr. H. Lackner für die INADEQUATE-Messung.

Literatur

- (1) Übersicht: a) A.Greenberg und J.F.Liebman, *Strained Organic Molecules*, S. 108 ff. Academic Press, New York (1978); b) T.T.Tidwell, *Tetrahedron* **34**, 1855 (1978); c) U.Burkert, *Ibid.* **37**, 333 (1981).
- (2) G.A.Olah und G.K.Surya Prakash, *J. Org. Chem.* **42**, 580 (1977).
- (3) H.-O.Kalinowski, E.Röcker und G.Maier, *Org. Magn. Res.* **21**, 64 (1983).
- (4) J.E.Gano, R.H.Wettach, M.S.Platz und V.P.Senthilnathan, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2326 (1982).
- (5) a) D.H.R.Barton, F.S.Guziec und I.Shahak, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1794 (1974); b) T.G.Back, D.H.R.Barton, M.R.Britten-Kelly und F.S.Guziec, *Ibid.* 2079 (1976).
- (6) a) F.S.Guziec und C.J.Murphy, *J. Org. Chem.* **45**, 2890 (1980); b) E.R.Cullen, F.S.Guziec, M.I.Hollander und C.J.Murphy, *Tetrahedron Lett.* **22**, 4563 (1981); c) A.Krebs, W.Rüger und W.-U.Nickel, *Ibid.* **22**, 4937 (1981).
- (7) a) C.W.Woodworth, V.Buss und P.v.R.Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 569 (1968); b) C.Gröger und H.Musso, *Angew. Chem.* **88**, 415 (1976), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 373 (1976).
- (8) H.D.Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4527 (1971).
- (9) Vgl. P.L.Pickard und T.L.Tolbert, *J. Org. Chem.* **26**, 4886 (1961).
- (10) Vgl. Lit. (5a), (8).
- (11) a) K.Nakagawa, H.Onoue und K.Minami, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 730 (1966); b) R.Kalish und W.H.Pirkle, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2781 (1967); c) R.J.Bushby und M.D.Pollard, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2401 (1979).
- (12) R.Okazaki, K.Inoue und N.Inamoto, *Tetrahedron Lett.* 3673 (1979).
- (13) Weitere Daten von **7**: IR (KCl): 3101, 3065, 3012, 2991, 2964, 2951, 2932, 2868, 2732, 1455, 1420, 1379, 1335, 1315, 1292, 1258, 1169, 1113, 1095, 1085, 1070, 1053, 1042, 1027, 989, 947, 932, 916, 903, 872, 847, 840, 795, 743, 716, 668, 609, 512, 492, 457 /cm; Raman (Kristall): 3103, 3068, 3014, 2995, 2969, 2954, 2934, 2901, 2871, 2734, 1580, 1470, 1457, 1448, 1426, 1380, 1283, 1258, 1169, 1093, 1072, 1051, 1020, 936, 909, 870, 838, 790, 742, 525, 515, 469, 336, 292, 219, 204 /cm; UV (Cyclohexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 217 nm (4.14); MS (70 eV): m/e = 244 (4%, M⁺), 201 (100), 161 (31), 159 (44), 147 (35), 145 (46), 133 (75), 128 (31), 115 (34), 104 (99), 92 (54), 90 (96), 80 (41), 78 (33), 67 (33), 65 (35), 53 (51); Ber. C 88.45, H 11.56, Gef. C 88.33, H 11.56.
- (14) G.Binsch und H.Kessler, *Angew. Chem.* **92**, 445 (1980), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 411 (1980).
- (15) D.S.Bomse und T.Hellman Morton, *Tetrahedron Lett.* 781 (1975).
- (16) a) A.Bax, R.Freeman und S.P.Kempell, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4849 (1980); b) A.Bax, R.Freeman und S.P.Kempell, *J. Magn. Res.* **41**, 349 (1980); c) A.Bax und R.Freeman, *Ibid.* **41**, 507 (1980).

(Received in Germany 11 October 1983)