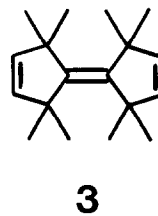
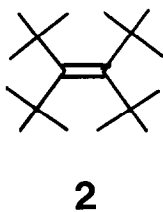
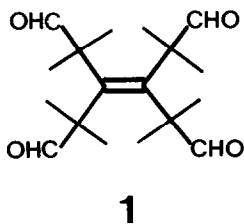


Sterisch gehinderte Alkene, VII <sup>1)</sup>  
Röntgenstrukturanalyse und Reaktionen des Tetrakis-  
(2-formyl-2-propyl)ethens

\*  
Adolf Krebs, Wolf-Ulrich Nickel, Liane Tikwe und Jürgen Kopf  
Institut für Organische Chemie und Institut für Anorganische und Angewandte  
Chemie, Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D - 2000 Hamburg 13

Summary: The tetraaldehyde 1 was synthesized by ozonation of the triene 3.  
The C=C-bond in 1 is twisted by  $28.6^\circ$  and the C=C-bond and the allylic bond  
lengths are significantly elongated to 135.7 and 155.5-159.7 pm, resp.

Tetrakis(2-formyl-2-propyl)ethen (1) stellt das erste vollständig unverbrückte  
Derivat des bisher noch nicht synthetisierten Tetra-tert.butylethens (2)  
dar <sup>1)</sup>.



1 wurde durch eine genau kontrollierte Ozonisierung des Triens 3 <sup>2)</sup> bei  
 $-78^\circ\text{C}$  in Essigsäureethylester in Anwesenheit von 2 Molen Tetracyanethen in  
einer Ausbeute von 57 % gewonnen; das erhaltene Reaktionsgemisch wurde säu-  
lenchromatographisch <sup>3)</sup> aufgearbeitet. Dieser Weg zu 1 ist hinsichtlich Ein-  
fachheit der Ausführung und Ausbeute der früher <sup>1)</sup> von uns publizierten  
zweistufigen Synthese weit überlegen.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von 1 wurden aus Acetonitril  
erhalten. Die wichtigsten Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse <sup>4)</sup>  
sind aus Tabelle 1 zu entnehmen.

Die stärksten Abweichungen von normalen Strukturparametern finden sich er-  
wartungsgemäß im Bereich der C=C-Doppelbindung. Die Torsionswinkel  
C3-C1-C2-C5 und C4-C1-C2-C6 betragen  $28.6^\circ$ . 1 liegt damit in einer rein  
verdrillten Konformation vor (ohne Beitrag von Biegedeformationen) und zeigt  
von allen bisher untersuchten, rein aliphatisch substituierten, sterisch  
gehinderten Alkenen die größte Verdrillung (s. Tab. 2). Die C=C-Doppelbin-  
dung ist auf 135.7 pm (Ethen 131.3 pm <sup>7)</sup>) und die allylischen C-C-Bindungen  
auf 155.5-159.7 pm (Propen 149.6 pm <sup>8)</sup>) gedehnt; auch die übrigen C-C-Bin-

dungen sind z. T. erheblich verlängert, wie z.B. die C-C-Bindungen zwischen den quartären und den Carbonyl-C-Atomen. Während die Bindungswinkel an den olefinischen C-Atomen nur geringfügig verändert sind, wird in jedem der vier Substituenten ein Tetraederwinkel auf etwa  $96^\circ$  verkleinert (s. Tab. 1). Alle vier Carbonylgruppen stehen fast parallel zu einer Ebene, die senkrecht zur  $C_2$ -Achse das Molekül halbiert; dabei sind die zueinander cis-ständigen Carbonylgruppen jeweils oberhalb und unterhalb der C=C-Doppelbindung angeordnet.

Tab. 1 : Ausgewählte C-C-Bindungslängen [pm], C-C-C-Bindungswinkel [ $^\circ$ ] und C-C-C-C-Torsionswinkel [ $^\circ$ ] von 1

C1-C2	135.7 (13)	C3-C1-C4	112.5 (7)
C1-C3	159.7 (11)	C2-C1-C4	123.8 (8)
C1-C4	157.3 (11)	C2-C1-C3	123.6 (7)
C2-C5	156.7 (11)	C1-C2-C6	123.9 (7)
C2-C6	155.3 (10)	C1-C2-C5	121.9 (7)
C3-C9	158.3 (11)	C5-C2-C6	114.2 (7)
C4-C12	156.9 (13)	C8-C3-C9	96.6 (6)
C5-C15	155.6 (10)	C10-C4-C12	95.9 (6)
C6-C18	153.8 (12)	C14-C5-C15	94.9 (6)
		C16-C6-C18	95.6 (6)
	C3-C1-C2-C5	28.6 (1.2)	
	C4-C1-C2-C6	28.6 (1.2)	

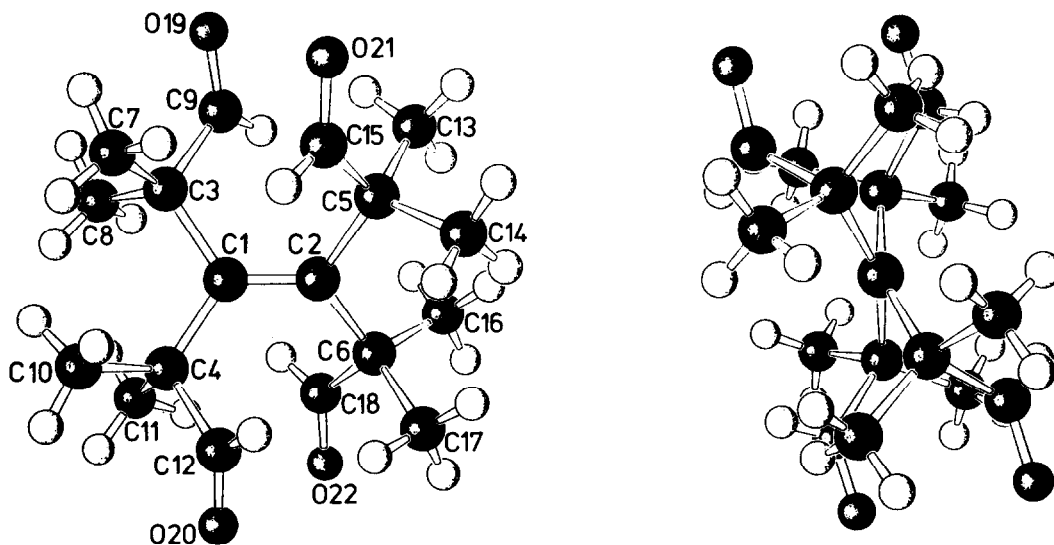
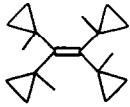
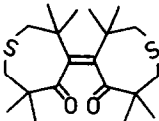
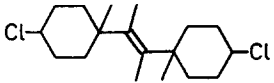
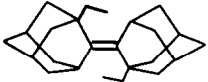
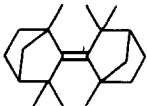


Abb. 1: SCHAKAL-Zeichnungen von 1;

links: Molekülstruktur mit Numerierung der Atome;

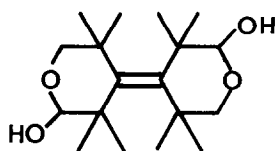
rechts: Molekülstruktur, Blick in Richtung der C=C-Doppelbindung.

Tab. 2: Torsionswinkel und C=C-Bindungslängen von stark verdrillten, sterisch gehinderten Alkenen

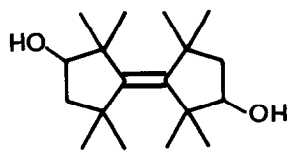
Verbindung	Torsionswinkel [°]	C=C-Bindungs- länge [pm]	Lit.
<b>1</b>	28.6	135.7	diese Arbeit
	19.7	135.3	9
	21.8 7.3	135.8	10
	16.0	135.3	11
	12.3	135.8	12
	11.8	134.9	13

Die starke Störung der Elektronendichteverteilung in der C=C-Bindung durch die Verdrillung macht sich im UV-Spektrum durch eine drastische Verschiebung des  $\pi - \pi^*$ -Übergangs der C=C-Gruppierung nach 241 nm ( $\epsilon = 1500$ ) bemerkbar. Die Behinderung der inneren Rotation um die allylischen Bindungen wird durch Tieftemperaturmessungen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deutlich. Während bei  $35^\circ\text{C}$  nur jeweils ein Signal für die  $\text{CH}_3$ - und CHO-Gruppe beobachtet wird <sup>1)</sup>, findet man bei  $-43^\circ\text{C}$  zwei Signale gleicher Intensität für die  $\text{CH}_3$ -Gruppen. Aus der Koaleszenztemperatur von  $-26^\circ\text{C}$  bei 400 MHz in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CFCl}_3(1:3)$  und der Verschiebungsdifferenz von  $\Delta\nu = 33.4$  Hz läßt sich eine Freie Enthalpie der Aktivierung von  $12.2 \pm 0.2$  kcal/mol für die Rotation um die allylische Bindung abschätzen. Bei tieferen Temperaturen treten weitere Veränderungen des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums auf.

Durch die Anwendung klassischer Reduktionsmethoden wurde versucht, das Tetra-tert.butylethen (2) aus dem Tetraaldehyd 1 zu erzeugen. Mit  $\text{LiAlH}_4$  werden zwei cyclische Bishalbacetale gebildet, denen wahrscheinlich die Struktur 4 und die eines Konstitutionsisomeren zukommt. Die Umsetzung von 1 mit 100 proz. Hydrazin in sied. Ethanol lieferte das Diol 5 und ein Konstitutionsisomeres von 5.



4



5

Bei den durchgeführten Reaktionen wurden also Cyclisierungen zum Abbau der Gesamtspannung des Molekülgerüsts gegenüber einem normalen Verlauf der Reduktion bevorzugt.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

#### Literatur und Anmerkungen

- 1) 6. Mitteilung: A. Krebs, W. Born, B. Kaletta, W.-U. Nickel und W. Rüger, *Tetrahedron Lett.* 1983, 4821.
- 2) A. Krebs, W. Rüger und W.-U. Nickel, *Tetrahedron Lett.* 1981, 4937; E.R. Cullen, F.S. Guziec, jr. und C.J. Murphy, *J.Org.Chem.* 47, 3563 (1982).
- 3) R. Criegee und P. Günter, *Chem.Ber.* 96, 1564 (1963).
- 4) Kristallographische Daten:  $a = 3358.9(15)$ ,  $b = 865.5(3)$ ,  $c = 1218.7(7)$  pm,  $\beta = 101.89(4)^\circ$ ; Monokline Raumgruppe C2/c; Z = 8;  $D(\text{ber}) = 1.18 \text{ Mg/m}^3$ . Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, SYNTEX P2<sub>1</sub>-Diffraktometer, Graphitmonochromator,  $\theta(\text{max}) = 25^\circ$ , 3086 unabhängige Reflexe (davon nur 1396 beobachtet nach  $F_o > 5\sigma(F_o)$ ). Strukturlösung: SHELXS-84 <sup>5)</sup>; Verfeinerung: C- und O-Atome anisotrop, H-Atome in berechneten Lagen,  $R = 0.107$ ,  $R_w = 0.086$  <sup>6)</sup>.
- 5) G. Sheldrick, SHELXS-84, Programs for Crystal Structure Solution, Göttingen 1984.
- 6) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD - 51196, der Autoren und des Zeitschriftenzitantes angefordert werden.
- 7) G.J.H. van Nes und A. Vos, *Acta Cryst.* B35, 2593 (1979).
- 8) Mittelwert einer Literaturrecherche im Cambridge-File zwischen 1972 und 1982 aus insgesamt 40 Publikationen.
- 9) J. Deuter, H. Rodewald, H. Irngartinger, T. Loerzer und W. Lüttke, *Tetrahedron Lett.* im Druck.
- 10) H.J. Lindner und B. Kitschke, *Chem.Ber.* 111, 2047 (1978).
- 11) D. Mootz, *Acta Cryst. B* 24, 839 (1968).
- 12) D. Lenoir, R.M. Frank, F. Cordt, A. Gieren und V. Lamm, *Chem.Ber.* 113, 739 (1980).
- 13) T. Pilati und M. Simonetta, *J.Chem.Soc. Perkin Trans 2* 1977, 1435.

(Received in Germany 30 November 1984)